

不同因素对橡胶复合改性沥青高温性能影响分析

马庆伟^{1,2}, 郭忠印¹, 李文博³, 郭平², 王光辉⁴

(1. 同济大学 道路与交通工程教育部重点实验室, 上海市 201804; 2. 西安公路研究院, 陕西 西安 710065;
3. 西安科技大学, 陕西 西安 710054; 4. 中北工程设计咨询有限公司, 陕西 西安 710068)

摘要: SBS 改性剂可有效提高橡胶沥青及其混合料的高温性能。以软化点和黏度作为表征沥青高温性能的指标, 设计多种工艺制备复合橡胶沥青(CR/SBS), 并最终根据高温性能表现选择了最佳复合橡胶沥青的制备工艺, 在此基础上通过正交试验确定了复合橡胶沥青的 CR、SBS 掺量和胶粉目数, 并探究了加热次数对复合橡胶沥青的性能影响。结果表明: 复合橡胶沥青的最佳制备工艺为: 胶粉与 SBS 同时加入沥青中并搅拌至均匀, 180 ℃ 温度下剪切 30 min 后再搅拌 30 min, 最后在烘箱中溶胀 30 min; CR/SBS 的最佳材料组成为 17% 胶粉、2% SBS 和 40 目胶粉; 3 种沥青经多次加热后, 高温性能都有一定程度的下降, 但下降不明显, CR/SBS 的软化点差大于 10 ℃ 以上, 稳定性较差, 其他两种沥青的稳定性较好, 通过显微观察, 多次加热后, CR/SBS 中的 SBS 改性剂与胶粉从聚集变为分散状态, 并在底部积聚。

关键词: 道路工程; 复合橡胶沥青(CR/SBS); 高温性能; 制备工艺; 微观分析

中图分类号: U414 **文献标志码:** A

橡胶沥青在低温性能方面具有优良特性, 且已被用于一些路面的建设, 但其在高温性能方面存在的稳定性问题还未被完全解决, 因此橡胶沥青还未被大面积推广应用^[1-4]。有关专家已针对橡胶沥青的高温性能做了一些工作, 夏玮^[5]探究了橡胶沥青的路用及高温性能与施工工艺的关系, 得出了搅拌时间、胶粉目数和掺量对橡胶沥青性能的影响规律; 肖川^[6]采用一系列试验得到了橡胶沥青的制备工艺方案, 并经过动态剪切流变试验得出结论: 一定程度上将橡胶沥青粉胶比减小, 且利用水泥作为填料将矿粉取代, 能够改善其混合料的高温性能; 郭平、弥海晨^[7-8]等发现橡胶沥青混合料的高温性能随着橡胶沥青的软化点、黏度提高而增加; 影响橡胶沥青高温性能的主要因素有胶粉的目数及掺量等, 目数及掺量越大, 橡胶沥青及其混合料的高温性能越好。

道路工作者已经发现 SBS 对于橡胶沥青及其混合料的高温性能有较大的改善。该文采用高温指标软化点和黏度, 通过 8 种不一样的方法制备复合橡胶沥青, 通过高温性能的试验结果选择最佳的制备工艺, 最后通过正交试验确定复合橡胶沥青胶粉的目数和掺量以及 SBS 的掺量, 并探究加热次数对 CR/SBS 的性能影响。该文的研究将促进橡胶沥青及混合料的广泛应

用, 促进废旧轮胎的回收利用并提升路面性能, 对构建可持续发展的社会具有重要意义。

1 材料及试验

1.1 材料

(1) 沥青

基质沥青采用 90# 基质沥青, 改性沥青为 SBS 改性沥青, 相关试验技术指标见表 1。

(2) 胶粉

胶粉为福建某一橡胶厂生产的胶粉, 目数为 30 目、40 目和 60 目。胶粉外观见图 1。所用的胶粉筛分结果见表 2, 胶粉的化学技术指标见表 3。

(3) SBS 改性剂

岳阳某品牌 4303 星型改性剂。

1.2 试验方案

(1) 复合橡胶沥青制备工艺初定

对复合橡胶改性沥青性能影响因素主要分为内在和外两个原因, 内因是胶粉及 SBS 材料自身的性能, 外因是复合橡胶制备方法的差异^[9]。根据以往文献^[10-14]中提到的不同复合橡胶沥青的加工工艺, 该文设计了 4 类方案, 具体见表 4。

表 1 沥青相关性质

检验项目	单位	加德士 90# 沥青	规范 规定值	SBS 改 性沥青	规范 规定值
针入度	0.1 mm	88.7	80~100	66	60~80
5 ℃延度	cm	>100	-1.5~1.0	38.0	≥30
针入度指数 PI		-0.89	-1.5	0.10	≥-0.04
软化点 $T_{R\&B}$	℃	45.2	≥20	74.5	≥55
蜡含量(蒸馏法)	%	1.8	≥245	—	—
闪点(COC)	℃	334	≥45	275	≥230
60 ℃动力黏度	Pa·s	167.9	实测值	—	—
密度(15 ℃)	g/cm ³	1.029	≤2.2	1.04	实测值
溶解度	%	99.69	≥99.5	—	≥99
135 ℃黏度	Pa·s	—	—	1.54	≤3
质量变化	%	0.059	≤±0.8	-0.058	≤±1
薄膜加热试验 残留针入度比	%	58.4	≥57	74.7	≥60
(163 ℃,5 h) 残留延度(10 ℃)	cm	22.7	≥8	26.5	≥20

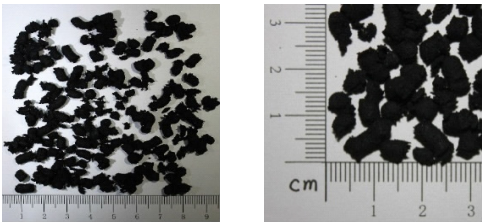


图 1 胶粉外观

表 2 胶粉筛分结果

筛孔尺寸/mm	通过率/%	筛孔尺寸/mm	通过率/%
0.075	0	0.6	100
0.15	10.21	1.18	100
0.3	46.08		

表 3 胶粉化学技术指标

灰分	丙酮抽出物	炭黑含量	橡胶烃含量
7	7	28	55

(2) 复合橡胶沥青制备工艺确定

为更加准确确定较好的试验方案,不仅需要考
虑沥青的性能,也要注重混合料的性能^[15-16]。故在方案
1、2、3、4 的结果上,以每个方案中高温性能较好的工
艺 A 制备复合沥青,成型车辙板,进行相关试验。

(3) 高温性能较优的复合橡胶沥青材料组成研究

根据相关文献^[17-20]研究,胶粉掺量、SBS 掺量和
胶粉目数是主要影响复合橡胶沥青高温性能的 3 大主

要因素。在之前确定的复合橡胶沥青制备工艺的基础
上,设计正交试验,对 3 种因素进行研究,分别为 A、
B、C,每个因素确定 3 种水平,正交表为 $L_9(3^4)$ 。

(4) 加热次数对复合橡胶沥青的性能影响研究

为了探究复合橡胶沥青在经过多次加热后高温性
能及储存稳定性的变化,选取软化点、黏度以及离析管
顶部与底部的软化点差为指标,分别对比 SBS 改性沥
青、橡胶沥青与复合橡胶沥青 3 个指标的改变情况,并
通过荧光显微图进行微观分析。

2 试验结果与讨论

2.1 不同方案制备的复合橡胶沥青性能

根据表 4 的试验方案制成的复合橡胶沥青性能试
验结果如表 5 所示。

通过软化点、黏度、针入度指数等指标来选择性能
较优的制备方案。从表 5 可看出:方案 1 中工艺 A 和
B 的软化点和 180 ℃ 黏度无显著差别,即两个工艺无
明显区别,也就是加入 SBS 改性剂前后,剪切与搅拌
的次序对复合橡胶沥青的高温性能无明显影响。总体
上,方案 1 中工艺 A 制备的复合橡胶沥青高温性能稍
好。方案 2 中两种工艺的软化点只相差了 2.1 ℃,但
工艺 A 的 180 ℃ 黏度较工艺 B 提高了 0.959 $\text{Pa} \cdot \text{s}$,
可看出二次剪切后,复合橡胶沥青的软化点无明显变
化,黏度会降低。重点考虑软化点,方案 2 工艺 A 制
备的复合橡胶沥青高温性能较好。方案 3 两种工艺的

表 4 不同的复合橡胶沥青试验方案

方案	制备工艺
方案 1 (先胶粉,后 SBS)	A:将胶粉加入沥青并搅拌均匀,温度设为 180 ℃剪切 30 min,后加入 SBS 并搅拌均匀,剪切搅拌各 30 min
	B:将胶粉加入热沥青中并搅拌均匀,温度设为 180 ℃搅拌 30 min,后加入 SBS 并搅拌均匀,剪切搅拌各 30 min
方案 2 (先 SBS,后胶粉)	A:将 SBS 加入沥青中并搅拌均匀,放入烘箱中溶胀 30 min,温度设为 180 ℃,剪切 30 min,后加入胶粉并搅拌至均匀,持续 30 min
	B:将 SBS 加入沥青中并搅拌均匀,放入烘箱中溶胀 30 min,温度设为 180 ℃,剪切 30 min,后加入胶粉并搅拌至均匀,最后剪切 30 min
方案 3 (胶粉 SBS 混合)	A:胶粉与 SBS 一起加入沥青中并搅拌均匀,温度设为 180 ℃,剪切 30 min 后搅拌 30 min,最后溶胀 30 min
	B:胶粉与 SBS 一起加入沥青中并搅拌均匀,温度设为 180 ℃,剪切 60 min 后搅拌 30 min,最后溶胀 30 min
方案 4 (橡胶沥青+SBS 改性沥青)	A:温度为 180 ℃的 AR 中加入温度为 165 ℃的 SBS 改性沥青,搅拌 30 min 后剪切 60 min
	B:温度为 165 ℃的 SBS 改性沥青加入温度为 180 ℃的 AR,剪切 60 min 后搅拌 30 min,完成

表 5 不同复合橡胶沥青试验方案的试验结果

方案		15 ℃ 针入度/ (0.1 mm)	软化点/ ℃	25 ℃ 针入度/ (0.1 mm)	180 ℃ 黏度/ (Pa·s)	30 ℃ 针入度/ (0.1 mm)	5 ℃ 延度/ cm	针入度 指数 <i>PI</i>	弹性 恢复/ %
1	A	23.0	68.1	47.4	1.661	64.5	13.8	2.01	81
	B	21.7	65.1	44.8	1.740	64.2	12.3	1.66	82
2	A	22.7	65.9	41.1	2.461	61.7	12.3	2.35	83
	B	20.9	63.8	41.2	1.502	59.2	10.1	1.96	82
3	A	23.2	75.0	41.0	2.608	61.1	12.1	2.74	79
	B	24.8	71.9	49.2	1.556	71.5	11.7	1.89	91
4	A	23.9	71.5	52.1	1.988	71.8	12.1	1.50	79
	B	23.4	70.1	50.2	1.718	69.4	13.0	1.59	76

软化点相差了 3.1 ℃,工艺 A 较工艺 B 的 180 ℃黏度提高了 1.052 Pa·s,可看出剪切时间对复合橡胶沥青的软化点无明显影响,对黏度影响明显,随着剪切时间的变长,黏度会渐渐降低。重点考虑软化点,方案 3 中工艺 A 制备的复合橡胶沥青高温性能较好。方案 4 中工艺 A 比工艺 B 的软化点只高了 1.4 ℃、180 ℃黏度只高了 0.281 Pa·s,两种工艺差别不大,即往橡胶沥青中加 SBS 改性剂或往 SBS 改性沥青中加胶粉对复合橡胶沥青高温性能无明显影响。相比较而言,方案 4 中工艺 A 制备的复合橡胶沥青高温性能稍好。

综合针入度、延度等指标来看,4 种方案中工艺 A 的性能都要强于工艺 B。SBS 改性剂加入至橡胶沥青后,复合橡胶沥青的软化点有了一定程度的提高,说明其高温性能有了相应的改善。由于在制备工艺中存在

剪切的步骤,因此复合橡胶沥青的黏度变小。复合橡胶沥青的针入度指数都大于不添加 SBS 改性剂的橡胶沥青,说明其对温度的敏感性较小,低温性能也有改善。综合来看,复合橡胶沥青的高低温性能都有提高。

2.2 复合橡胶沥青制备工艺确定

4 种方案的复合橡胶沥青混合料高温性能如表 6 所示。

通过表 6 能够看出:4 种方案中,从软化点、动稳定度等指标来分析,方案 3 工艺 A 制备的复合橡胶沥青软化点(75.1 ℃)、*PI*(2.69)、黏度(2.596 Pa·s)等性能表现较好,且混合料高温性能优良,动稳定度(5 401 次/mm)最高,相对变形(2.89%)最小。方案 3 工艺 A 的制备工艺流程也相对简单。因此,以方案 3 工艺 A 为后文研究中复合橡胶沥青的制备工艺。

表 6 4 种复合橡胶沥青的试验方案结果

方案	软化点/ ℃	不同时间(min)下的变形/mm			黏度/ (Pa·s)	相对变 形/%	针入度 指数	动稳定度/ (次·mm ⁻¹)
		1	45	60				
1	67.5	0.999	2.739	3.019	1.669	3.87	1.87	3 601
2	66.6	1.116	2.944	3.120	2.443	3.99	2.35	3 489
3	75.1	1.011	2.369	2.479	2.596	2.89	2.69	5 401
4	71.5	0.920	2.366	2.505	1.898	3.16	1.46	4 601

2.3 复合橡胶沥青材料组成确定

由于试验变量较多,为简化试验次数,故采用正交试验,试验结果及方差分析如表 7、8 所示。

由表 7、8 可知:SBS 掺量对复合橡胶沥青的高温性能指标软化点有显著影响,软化点会随着 SBS 掺量的增大而增大;胶粉掺量以及胶粉目数对软化点影响

不大。胶粉掺量对黏度和针入度指数 *PI* 有显著影响,黏度和针入度指数 *PI* 会随着胶粉掺量的增大而增大;SBS 掺量以及胶粉目数对黏度、*PI* 影响不大。综上,考虑到 SBS 改性剂及较细胶粉的成本较大等现实原因,确定复合橡胶沥青材料组成为:17%胶粉、2% SBS 和 40 目胶粉。

表 7 正交试验结果

试验号	胶粉目 数/目	胶粉掺 量/%	SBS 掺量/%	软化点/ ℃	黏度/ (Pa·s)	<i>PI</i>	动稳定度/ (次·mm ⁻¹)
1	30	12	1	54.0	0.662	1.09	2 877.0
2	40	12	2	59.6	0.979	0.81	3 795.0
3	60	12	3	77.9	1.233	1.11	4 090.0
4	40	17	1	58.4	1.412	0.91	2 739.1
5	60	17	2	61.5	1.931	1.56	3 795.2
6	30	17	3	69.3	2.368	1.98	4 228.2
7	60	22	1	61.7	2.412	2.53	2 423.0
8	30	22	2	62.7	2.576	2.53	4 736.8
9	40	22	3	91.1	3.387	2.50	7 412.0

表 8 正交试验方差分析结果

来源	自由度	软化点		黏度		<i>PI</i>	
		均方	<i>F</i> 值	均方	<i>F</i> 值	均方	<i>F</i> 值
A	2	71.49	1.79	2.48	24.77	1.78	16.46
B	2	409.66	10.72	0.49	5.18	0.12	0.90
C	2	49.79	1.28	0.00	0.05	0.18	1.56

2.4 加热次数对复合橡胶沥青性能影响研究

(1) 加热次数对高温性能影响

加热次数对 3 种沥青软化点、黏度的影响试验结果见图 3、4。

由图 3 可以看出:AR 的软化点随加热次数的变化相差不大,经不同加热次数后,AR 的高温性能保持不变。SBS 改性沥青加热后,软化点有了一定幅度的下降,第 3 次加热后软化点相比第一次降低了 5.1℃,

说明多次加热后,沥青的高温性能有一定程度的变差。复合橡胶沥青的软化点保持得较为稳定,多次加热后,其高温性能无较大变化。

从图 4 可以看出:加热次数变多,橡胶沥青的 180℃黏度随之变小,第 3 次加热后,黏度相比第 1 次降低了 0.5 Pa·s,AR 的高温性能略有降低。SBS 的 135℃黏度随加热次数的增加而减小,但降低幅度并不大,第 2 次与第 3 次加热后相比第 1 次分别降低了

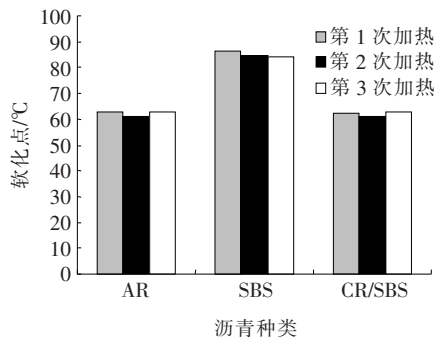


图3 多次加热后软化点变化图

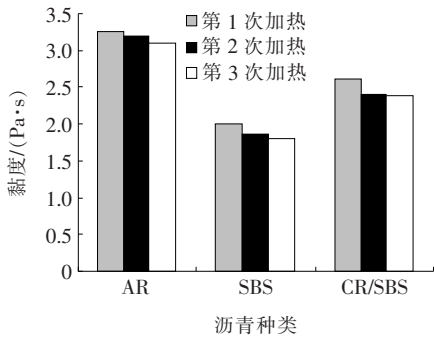


图4 多次加热后黏度变化图

0.152、0.173 Pa·s,加热后 SBS 改性沥青的高温性能略有降低。随着加热次数的增加,复合橡胶沥青的 180℃黏度也随之减小,第2次与第3次加热后相比第1次分别降低了 0.223、0.228 Pa·s。说明了经不同加热次数后,复合橡胶沥青的高温性能略有降低。

(2) 加热次数对稳定性能的影响

为研究 CR/SBS 的储存稳定性能,分别对比加入稳定剂和不加稳定剂的 CR/SBS 与 AR、SBS 改性沥青多次加热后的软化点差,试验结果见图 5。

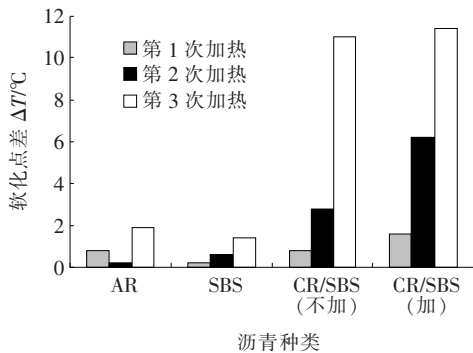


图5 多次加热后不同沥青的软化点差

由图5可以看出:多次加热后 AR 与 SBS 改性沥青的稳定性能仍较好。3次加热后离析试验顶部和底部的软化点之差都在改性沥青储存稳定性要求的

2.5℃之内。加与未加稳定剂的 CR/SBS 在第一加热后的软化点温度差尚符合要求,但第2次加热及第3次加热后,软化点温度差较大,超过了规定值,因此多次加热后 CR/SBS 的稳定性能较差,且由图5可知:加入稳定剂与未加稳定剂,复合橡胶沥青在经过多次加热后,软化点都会在 10℃以上,所以稳定剂对于复合橡胶沥青储存稳定性的改善并无作用。

(3) 荧光显微图分析

为了分析复合橡胶沥青多次加热后稳定性能差的原因,利用荧光显微技术观察3种沥青在加热3次后的荧光显微图,结果见图6。

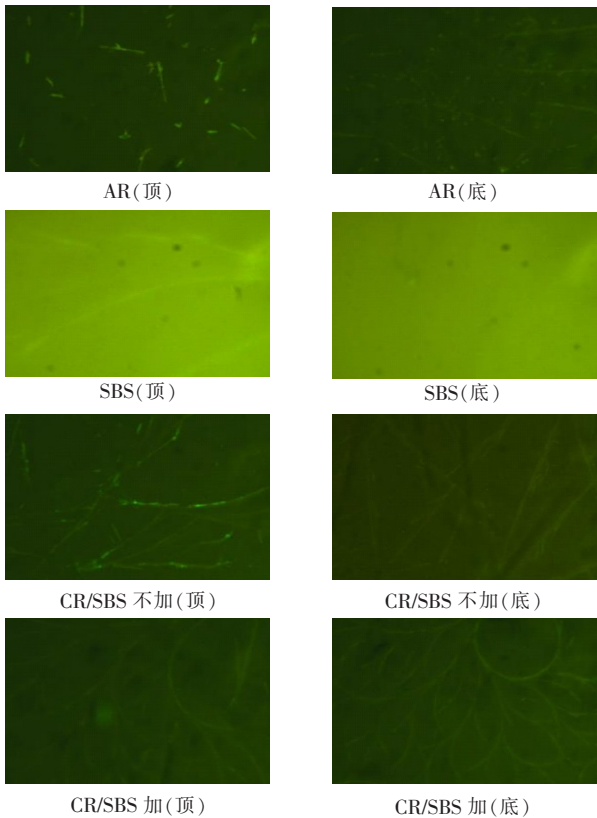


图6 沥青荧光显微图(SBS 改性沥青放大 400 倍,AR 及 CR/SBS 放大 100 倍)

由图6可看出:在橡胶沥青中,可以明显看到细长条的物质,即胶粉在沥青中的形状为细长条,而不是颗粒状。经过加热后,橡胶沥青顶部和底部的显微荧光无明显差异,稳定性较好,无离析现象发生,与前文试验结果相符。复合橡胶沥青中的 SBS 改性剂大部分位于底部,处于积聚状态,在受到加热后,SBS 改性剂和胶粉相从聚集变为分离。SBS 改性剂在图中为黄色点状物质,从图中可以明显看到复合橡胶沥青离析试验中 SBS 改性剂凝聚在顶部,同时胶粉主要沉积在底

部,表明稳定剂对于复合橡胶沥青作用不明显,添加之后复合橡胶沥青仍会发生离析,生产后应尽快使用,避免长时间存放造成离析影响使用效果。

3 结 论

(1) 从改善复合橡胶沥青 PI 、软化点、黏度及其混合料动稳定度的角度考虑,得出了复合橡胶沥青性能较好的制备工艺为:将胶粉与 SBS 一起加至烧热沥青中,然后搅拌均匀,温度设为 $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下剪切 30 min 并搅拌 30 min ,最后在烘箱中溶胀 30 min 。

(2) 设计正交试验,并进行方差分析,研究了 SBS 掺量、胶粉掺量和胶粉目数对复合橡胶沥青高温性能的影响,结果表明:SBS 掺量对软化点有显著影响,胶粉掺量对黏度和 PI 有显著影响。后续研究中复合橡胶沥青确定材料组成为:17%胶粉、2% SBS 和 40 目胶粉。

(3) 对复合橡胶沥青、橡胶沥青 AR 和 SBS 改性沥青进行了加热次数对高温指标和稳定性的影响研究,3 种沥青经多次加热后,高温性能都有下降的趋势,但下降不显著;复合橡胶沥青(不加稳定剂)的稳定性较差,其他两种沥青的稳定性较好。多次加热后,通过显微观察,复合橡胶沥青中 SBS 改性剂与胶粉从聚集变为分散状态,并在底部积聚。

参考文献:

- [1] 何亮,黄晓明,马育,等. 橡胶改性沥青储存稳定性试验研究[J]. 东南大学学报(自然科学版),2011,41(5):1 086—1 091.
- [2] 何兆益,危接来,吴宏宇,等. 废胎胶粉改性沥青性能研究[J]. 重庆交通大学学报(自然科学版),2009,28(6):1 025—1 027.
- [3] 张巨松,王文军,赵宏伟,等. 聚乙烯和聚乙烯胶粉复合改性沥青的实验[J]. 沈阳建筑大学学报(自然科学版),2007,23(2):267—270.
- [4] ENGLE E, MUJEEB M, GANSEN E, et al. Evaluation of Recycled Rubber in Asphalt Cement Concrete-Field Testing[J]. Benefit Cost Analysis, 2002.
- [5] 夏玮. 废胶粉改性沥青及沥青混合料路用性能研究[D]. 重庆:重庆交通大学,2009.
- [6] 肖川. 橡胶沥青及混合料高温性能与施工工艺研究[D]. 重庆:重庆交通大学,2009.
- [7] 张娟,弥海晨,陈振华. 基于高温性能的复合橡胶沥青试验研究[J]. 石油沥青,2018,32(4):40—44.
- [8] 曾玉珍,廖正环. 废旧轮胎在国外道路工程中的应用[J]. 中外公路,2000,20(1):39—41.
- [9] 马晓燕. 橡胶沥青及橡胶沥青混合料性能影响因素研究[D]. 西安:长安大学,2012.
- [10] HE L, HUANG X M, MA Y, et al. Experimental Study on Storage Stability of Crumb Rubber Modified Asphalt [J]. Journal of Southeast University, 2011, 41(5):1 086—1 091.
- [11] HE L, MA Y, HUANG X M, et al. Research on Performance and Microstructure of Desulfurized Rubber Asphalt[J]. Journal of Building Materials, 2012, 15(2): 227—231.
- [12] WANG C W, WANG F, ZHANG W G. Research on Road Performance of Desulfurized Rubber Asphalt and Mixture[J]. Science Technology & Engineering, 2013, 525(525):546—551.
- [13] SHENG Y P, LI H B, GENG J G, et al. Production and Performance of Desulfurized Rubber Asphalt Binder[J]. International Journal of Pavement Research & Technology, 2017, 10(3):262—273.
- [14] 刘贞鹏. SBS/橡胶复合改性沥青混合料高温性能研究[D]. 重庆:重庆交通大学,2014.
- [15] 曾庆斌,曾海. 一种温拌复合改性橡胶沥青性能分析研究[J]. 北方交通,2019(9):58—61.
- [16] 王敏. 橡胶沥青制备工艺对橡胶沥青性能的影响[J]. 山西交通科技,2019(4):15—17,21.
- [17] 王时根. 橡胶沥青制备技术探讨研究[J]. 安徽建筑,2019,26(5):130—131.
- [18] 王伟明,凌宏杰,吴旷怀. 新型温拌复合改性橡胶沥青及其路用性能[J]. 公路,2019,64(3):230—234.
- [19] 张晓亮,陈华鑫,张奔,等. 不同来源橡胶粉对橡胶沥青性能影响[J]. 长安大学学报(自然科学版),2018,38(5):1—8.
- [20] 刘大路,陈辉强,何青蓬,等. PE—脱硫橡胶复合改性沥青高温性能研究[J]. 中外公路,2018,38(4):303—306.