

DOI:10.14048/j.issn.1671-2579.2022.05.028

不同基质沥青的脱硫橡胶改性沥青性能研究

李晓娟¹, 徐希娟¹, 王清清²

(1. 西安公路研究院, 陕西 西安 710068; 2. 陕西交建公路工程试验检测有限公司, 陕西 西安 710000)

摘要:为研究脱硫橡胶沥青改性剂对沥青性能的影响,并验证其适应性,采用双螺杆法制备脱硫橡胶沥青改性剂对沥青 A、B 和 C 进行改性,分析不同改性沥青三大指标、离析程度、弹性恢复和黏度的变化情况,并优选掺量,分析不同改性沥青的高温流变性能。结果表明:合理掺量下,脱硫橡胶沥青改性剂可改善沥青高低温性能,并使沥青具有良好的弹性恢复性能,同时脱硫橡胶改性沥青存储稳定性改善、黏度降低,工作性能良好;脱硫橡胶沥青改性剂对沥青 A 改性效果较好,且改性剂最佳掺量最大,为 20%;脱硫橡胶沥青改性剂增大了沥青的复数模量 G^* 和车辙因子 $G^*/\sin\delta$,减小了相位角 δ ,提高了沥青的高温抗变形能力;脱硫橡胶沥青改性剂对基质沥青适应性较好。

关键词: 脱硫橡胶; 改性沥青; 流变性能; 存储稳定性; 黏度

中图分类号: U414 **文献标志码:** A

近年来,橡胶改性沥青得到较广泛的研究与应用^[1-3],一方面可以回收废旧轮胎橡胶,减轻对环境的压力;另一方面可以显著改善沥青路面高温抗变形能力、低温抗裂能力以及疲劳性能^[4-5],为废旧橡胶制品的回收利用开辟了新的途径,同时橡胶沥青的性能较基质沥青具有明显的优势。但橡胶粉需在高温条件下对沥青进行改性,导致沥青在改性过程中发生不可逆的热氧化和微观结构的重组^[6-7],使沥青综合性能下降。同时橡胶沥青黏度高施工和易性差;其硫化结构阻碍了橡胶在沥青中的溶胀及其与沥青的化学结合,造成橡胶与沥青相容性较差、热稳定性不足^[8]。相关研究表明:通过物理脱硫及化学改性过程,可破坏橡胶的 C—S、S—S 交联结构,缓解橡胶与沥青的不相容问题^[9-13]。其中双螺杆挤出法通过高温和机械剪切,使得橡胶交联结构发生断裂,从而实现橡胶的短时间脱硫降解。张广泰等^[13]研究了挤出温度对活化脱硫橡胶粉性能的影响,并进一步制备活化改性沥青,得出活化挤出工艺可降低橡胶沥青黏度并改善温度敏感性和流变性能;张争奇等^[14]对比分析了深度脱硫橡胶与普通橡胶改性沥青的性能差异,得出深度脱硫改性沥青在制备过程中更加环保,且其低温黏结性能和短期老化后的抗车辙性能均优于普通橡胶改性沥青。

为了进一步验证脱硫橡胶在不同沥青改性过程中

的适应性,该文在试验室拟采用脱硫工艺自制的脱硫橡胶沥青改性剂制备不同基质沥青的脱硫橡胶改性沥青,对比分析不同脱硫橡胶改性沥青三大指标、存储稳定性、弹性恢复性能和黏度,并在最佳脱硫橡胶掺量下分析不同改性沥青的流变性能。

1 试验

1.1 原材料

研究采用 3 种常用 90[#] 沥青分别记为沥青 A、B 和 C,各基质沥青技术性质见表 1。

表 1 基质沥青技术性质

沥青种类	针入度(25℃)/ (0.1 mm)	软化点/ ℃	5℃延度/ cm
A	88	48.3	9.5
B	86	45.2	12.5
C	89	45.5	7.5

试验采用脱硫橡胶沥青改性剂为试验室自制,其原材料除沥青外主要包括 60 目废橡胶粉、催化裂解剂与酸化油,催化裂解剂与酸化油的具体技术性质指标如表 2、3 所示。

1.2 制备工艺

自制脱硫橡胶沥青改性剂,将一定质量比的废轮

收稿日期:2020-08-26

基金项目:国家自然科学基金资助项目(编号:51578076);陕西省重点科技创新团队计划项目(编号:2014KCT-32);陕西省交通科技项目(编号:16-12K)

作者简介:李晓娟,女,博士,高级工程师, E-mail:331493059@qq.com

表2 催化裂解剂的技术指标

外观	软化点/ ℃	加热减量 (105℃)/%	灼烧减量 (850℃)/%
浅褐色粉状	74~87	≤11	≤23

表3 酸化油基本物性指标

密度(15℃)/ (kg·m ⁻³)	运动黏度(40℃)/ (mm ² ·s ⁻¹)	酸值/ (mgKOH·g ⁻¹)	皂化值/ (mgKOH·g ⁻¹)	碘值/ [g·(100g) ⁻¹]	水分及挥发 物含量/%
0.91	7.52	122.7	185.59	86.52	1.05

沥青改性剂;将脱硫橡胶加入融化的基质沥青中,在165℃条件下低速匀速搅拌20 min后,以7 000 r/min转速高速剪切发育30 min,即得脱硫橡胶改性沥青,具体制备流程如图1所示。

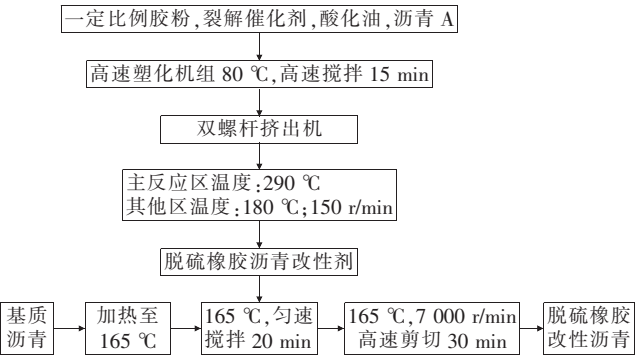


图1 脱硫橡胶改性沥青的制备流程图

1.3 试验方法

分别采用沥青A、B、C制备脱硫橡胶改性沥青,分别表示为MA-A、MA-B和MA-C。对不同脱硫橡胶改性沥青进行5℃延度、软化点、25℃针入度、弹性恢复等常规指标测试;通过180℃运动黏度评价改性沥青的工作性能;测试163℃离析软化点差,评价改性沥青的存储稳定性;采用DHR-1型动态剪切流变仪分析、对比不同基质沥青脱硫橡胶改性沥青流变性能。

2 脱硫橡胶改性沥青常规性质分析

2.1 延度、软化点和针入度

脱硫橡胶沥青改性剂掺量对不同基质沥青改性沥青三大指标的影响结果如图2所示。

结合图2与表1,较基质沥青的三大指标而言,不同脱硫橡胶沥青改性剂掺量下各改性沥青延度增大,软化点升高,针入度降低,表明脱硫橡胶沥青改性剂提

胎胶粉、裂解催化剂、酸化油和沥青A加入橡胶高速塑化机组,80℃条件下高速搅拌15 min后,加入双螺杆挤出机中,挤出机主反应区温度290℃,其他区温度180℃,150 r/min条件下挤出,冷却后得到脱硫橡胶

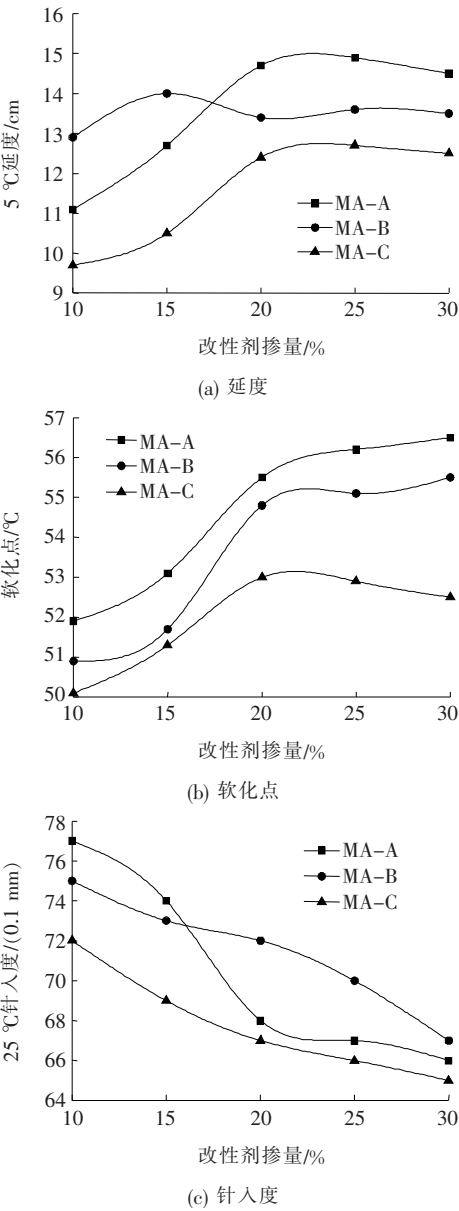


图2 脱硫橡胶沥青改性剂掺量对不同基质沥青改性沥青三大指标的影响

升了沥青的综合性能。

由图 2(a)可知:随脱硫橡胶沥青改性剂掺量的增加改性沥青的延度先增大后趋于稳定,其中 MA-A 和 MA-C 的延度在改性剂掺量增加到 20% 后趋于稳定,表明脱硫橡胶沥青改性剂掺量增大到一定程度时对改性沥青的低温延展性影响程度降低。脱硫过程使橡胶颗粒的有效粒径大幅减小,延度测试过程中应力集中现象减少,另外,脱硫橡胶产生的小分子链分散到沥青中,改善了沥青的柔韧性,表现为延度的增大。MA-B 延度增幅较小,且随脱硫橡胶沥青改性剂掺量变化延度变化量在 1 cm 以内,变化幅度较小。由图 2(b)可知:MA-A 与 MA-B 的软化点随脱硫橡胶沥青改性剂掺量增加逐渐升高,并分别在改性剂掺量达到 25% 和 20% 后趋于稳定,MA-C 软化点随掺量增大先小幅升高后略有降低。相对于基质沥青,改性沥青软化点最高提高约 10 °C。高温条件下,沥青中的轻质组分较易进入脱硫后的脱硫橡胶中发生溶胀作用^[15],使沥青的软化点升高。由图 2(c)可知:脱硫橡胶改性沥青针入度随脱硫橡胶沥青改性剂掺量的增加逐渐降低,沥青中胶质和沥青质与橡胶粒子结合形成一定的空间网状结构,黏度增大,所以针入度降低。

2.2 存储稳定性

脱硫橡胶沥青改性剂掺量对不同基质沥青改性沥青软化点差的影响结果如图 3 所示。

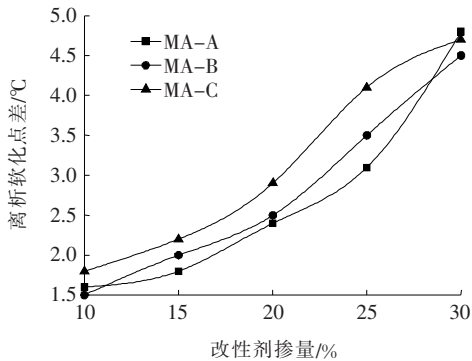


图 3 脱硫橡胶沥青改性剂掺量对不同基质沥青改性沥青软化点差的影响

由图 3 可知:随脱硫橡胶沥青改性剂掺量增加改性沥青离析软化点差增大,表明随脱硫橡胶沥青改性剂掺量增加存储稳定性降低,且降低效果随掺量增加趋于显著。不同改性沥青软化点差在脱硫橡胶沥青改性剂掺量为 20% 之前软化点差值保持在 3 °C 以内,而普通橡胶改性沥青软化点差高于 10 °C 甚至更高^[16],较普通橡胶,脱硫橡胶的分子量较小,体系更加均匀稳定。对比而言,MA-A 的软化点差在掺量为 20% 以

内时约为 2.5 °C,且随掺量增加基本稳定,表现出较好的存储稳定性。

2.3 弹性恢复

脱硫橡胶沥青改性剂掺量对不同基质沥青改性沥青弹性恢复的影响结果如图 4 所示。

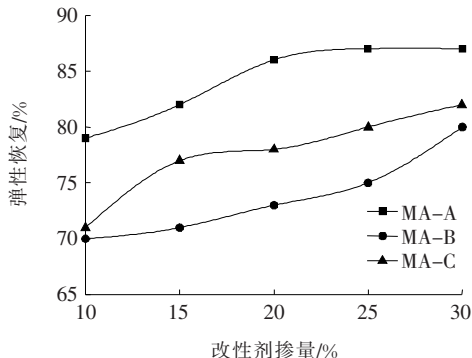


图 4 脱硫橡胶沥青改性剂掺量对不同基质沥青改性沥青弹性恢复的影响

由图 4 可知:脱硫橡胶沥青改性剂掺量对改性沥青弹性恢复影响显著,随改性剂掺量增大改性沥青弹性恢复率增加,弹性性能趋优,表明脱硫橡胶改性沥青具有较好的抗疲劳和抗永久变形能力。橡胶与沥青间的溶胀作用增强了改性沥青的弹性性能,同时脱硫橡胶中橡胶粉大量降解,使改性沥青在拉伸过程中的应力集中减轻,进一步改善了弹性恢复性能。同一脱硫橡胶沥青改性剂掺量下,3 种改性沥青弹性恢复性能差异明显,说明基质沥青种类对改性沥青的弹性恢复性能效果有一定影响;相对而言,MA-A 弹性恢复显著高于其他两种改性沥青。

2.4 180 °C 运动黏度

脱硫橡胶沥青改性剂掺量对不同基质沥青改性沥青黏度的影响结果如图 5 所示。

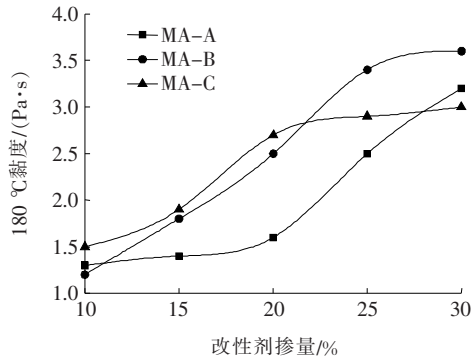


图 5 脱硫橡胶沥青改性剂掺量对不同基质沥青改性沥青黏度的影响

由图 5 可知:随脱硫橡胶沥青改性剂掺量的增加

改性沥青的黏度增大,但当 MA-A 的脱硫橡胶沥青改性剂掺量不大于 20%、MA-B 和 MA-C 的脱硫橡胶沥青改性剂掺量不大于 15% 时,各改性沥青的黏度均小于 $2 \text{ Pa} \cdot \text{s}$,处于较低水平。橡胶沥青体系黏度由分散相(脱硫橡胶)和分散介质(沥青)共同决定,在不同改性沥青中分散相的特性基本一致,因此黏度差异可能主要来源于分散介质的差异,即不同沥青间的差异,以及由此产生的橡胶与沥青之间相互作用的差异;另一方面,由于脱硫橡胶制备过程中所采用的沥青为沥青 A,所以改性剂与沥青 A 的相容性更加良好,导致了基于黏度的掺量差异。但整体而言脱硫橡胶改性沥青黏度较小,工作性能良好,而普通橡胶改性沥青黏度较高,对生产、施工过程提出较高要求,同时路面施工质量无法得到良好保证^[17-18],因此脱硫橡胶改性沥青降低了橡胶改性沥青应用的限制。

综合上述各脱硫橡胶改性沥青性能,脱硫橡胶沥青改性剂的掺入改善了沥青的各项性能指标,但掺量过大时,改善效果降低。针对沥青 A、B、C,脱硫橡胶沥青改性剂掺量分别为 20%、15%、15% 时各项性能均能达到较优。后续对最优掺量下各脱硫橡胶改性沥青高温流变特性进行对比、分析。

3 脱硫橡胶改性沥青高温流变性能分析

基于沥青路面工作温度及荷载频率的不恒定,美国 SHRP 提出采用动态剪切流变仪评价沥青结合料在不同温度及荷载条件下黏弹性力学性质。对最佳改性剂掺量下不同基质沥青脱硫橡胶改性沥青进行 DSR 测试,试验温度分别为 46°C 、 52°C 、 58°C 、 64°C 、 70°C 、 76°C 。

3.1 复数模量 G^*

不同基质及脱硫橡胶改性沥青 G^* 随温度的变化结果如图 6 所示。

由图 6 可知:不同基质及改性沥青复数模量随温度升高逐渐降低,最终趋于同一水平范围。在相同温度下,不同类型脱硫橡胶改性沥青 G^* 均显著高于基质沥青,表明脱硫橡胶沥青改性剂掺入并均匀分散于沥青相中,改善了改性沥青的劲度模量,增加了抗变形能力。对比不同脱硫橡胶改性沥青 G^* ,MA-A 较其他两种,表现出较好的抗变形能力,较大的脱硫橡胶沥青改性剂掺量可能是其原因。

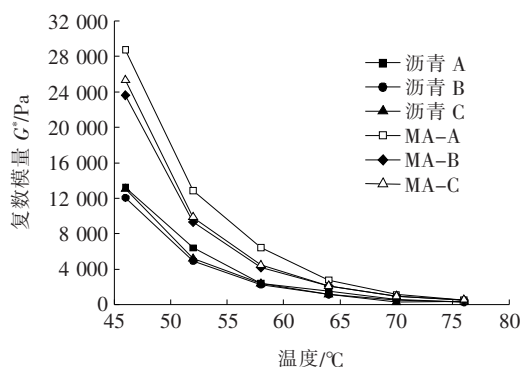


图 6 不同基质及脱硫橡胶改性沥青 G^* 随温度的变化曲线

3.2 相位角 δ

不同基质及脱硫橡胶改性沥青 δ 随温度的变化试验结果如图 7 所示。

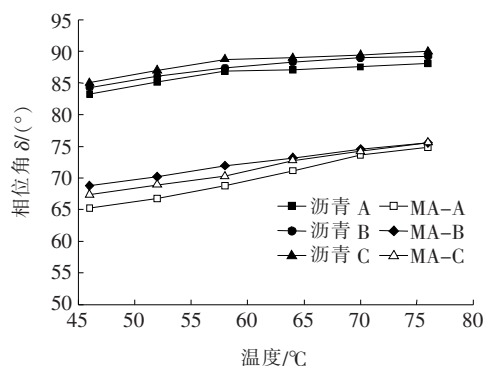


图 7 不同基质及脱硫橡胶改性沥青 δ 随温度的变化曲线

由图 7 可知:基质沥青及改性沥青 δ 值随温度的升高而升高,脱硫橡胶改性沥青的 δ 值显著低于基质沥青,表现出较强的弹性能力,这是因为脱硫橡胶分子与沥青中分子相互嵌挤、交叉形成交联网络使改性沥青体系的刚性提高,流动变形受阻,黏性成分减少。改性沥青 δ 值随温度升高增幅略大于基质沥青,表明改性沥青黏弹性转化成分较多,性能不稳定,这与脱硫橡胶具有的离析特性相一致。3 种改性沥青相比,MA-A 的 δ 值较小,弹性性能较好,但温度大于 70°C 时三者趋于一致。

3.3 车辙因子 $G^*/\sin\delta$

不同基质及脱硫橡胶改性沥青 $G^*/\sin\delta$ 随温度的变化测试结果如图 8 所示。

由图 8 可知:脱硫橡胶改性沥青车辙因子显著高于基质沥青,表明脱硫橡胶沥青改性剂可提高沥青的抗车辙性能。对比各改性沥青车辙因子,MA-A 较高,抗车辙性能较好,3 种改性沥青抗车辙因子大小排

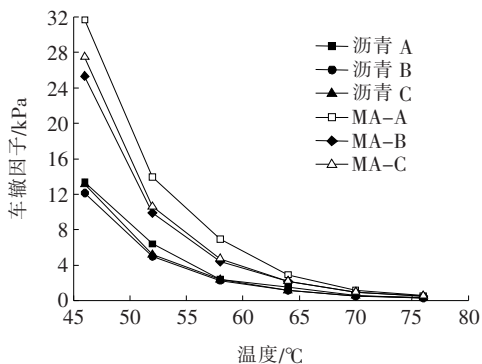


图 8 不同基质及脱硫橡胶改性沥青

 $G^*/\sin\delta$ 随温度的变化曲线

序为:MA-A>MA-C>MA-B,结合不同基质沥青抗车辙性能大小关系,虽不同基质沥青车辙因子差异较小,但不难发现改性沥青车辙因子大小顺序与其基质沥青一致,脱硫橡胶改性沥青的抗车辙性能与其基质沥青性能相关。

4 结论

(1) 脱硫橡胶沥青改性剂在合理掺量下,可改善不同种类沥青高低温性能,并使沥青具有良好的弹性恢复性能。

(2) 脱硫橡胶改性沥青较普通橡胶改性沥青存储稳定性改善、黏度降低,工作性能良好,可降低橡胶沥青对施工条件的要求。

(3) 不同基质沥青中,脱硫橡胶沥青改性剂对沥青 A 改性效果较好,且脱硫橡胶沥青改性剂的最佳掺量为 20%,较其他基质沥青的脱硫橡胶沥青改性剂最佳掺量(15%)大,可增加橡胶的再利用量。

(4) 相对于基质沥青,脱硫橡胶改性沥青的复数模量 G^* 和车辙因子 $G^*/\sin\delta$ 增大,相位角 δ 减小,表明脱硫橡胶的掺入提高了沥青的高温抗变形能力。

(5) 虽然脱硫橡胶沥青改性剂对不同基质沥青改性效果有所差异,但对不同沥青均具有较好的适应性。

参考文献:

- [1] ZHOU Haiping, HOLIKATTI Sri, VACURA Peter. Caltrans Use of Scrap Tires in Asphalt Rubber Products: A Comprehensive Review[J]. Journal of Traffic & Transportation Engineering, 2014, 1(1): 39-48.
- [2] 徐安花,王小雯,熊锐,等. 橡胶粉改性沥青制备及性能试验研究[J]. 硅酸盐通报, 2017, 36(4): 1 326-1 332.
- [3] 李微,韩森,吴生海,等. 复合工艺橡胶沥青混合料的性能

- [J]. 江苏大学学报(自然科学版), 2017, 38(4): 491-496.
- [4] 刘向东. 活化橡胶改性沥青混合料路用性能研究[J]. 中外公路, 2019, 39(2): 255-259.
- [5] 王辉,邓乔,罗建军,等. 橡胶粉的掺量与细度对沥青性能的影响研究[J]. 中外公路, 2017, 37(4): 259-262.
- [6] WANG P. E. Yuhong, ZHAO K C, GLOVER C, et al. Effects of Aging on the Properties of Asphalt at the Nanoscale[J]. Construction and Building Materials, 2015, 80: 244-254.
- [7] RUAN Y, DAVISON R R, GLOVER C J. The Effect of Long-Term Oxidation on the Rheological Properties of Polymer Modified Asphalts[J]. Fuel, 2003, 82(14): 1 763-1 773.
- [8] 杨毅文,袁浩,马涛. 脱硫橡胶沥青溶胀原理及路用性能[J]. 公路交通科技, 2012, 29(2): 35-39.
- [9] CAO Xianwu, LUO Jun, CAO Yu, et al. Structure and Properties of Deeply Oxidized Waster Rubber Crumb through Long Time Ozonization[J]. Polymer Degradation and Stability, 2014, 109: 1-6.
- [10] MANHART J, KRAMER R, SCHALLER R, et al. Surface Functionalization of Natural Rubber by UV-Induced Thiolene Chemistry[J]. Macromolecular Symposia, 2016, 365(1): 32-39.
- [11] XIANG Y, XIE Y, LONG G, et al. Ultraviolet Irradiation of Crumb Rubber on Mechanical Performance and Mechanism of Rubberised Asphalt[J]. Road Materials and Pavement Design, 2019, 20(7): 1 624-1 637.
- [12] HOSSEINNEZHAD Shahrzad, KABIR SK Faisal, OLDHAM Daniel, et al. Surface Functionalization of Rubber Particles to Reduce Phase Separation in Rubberized Asphalt for Sustainable Construction[J]. Journal of Cleaner Production, 2019, 225: 82-89.
- [13] 张广泰,方烁,叶奋. 双螺杆挤出胶粉改性沥青流变性能研究[J]. 中国公路学报, 2019, 32(5): 57-63.
- [14] 张争奇,方澄,李卓琳. 脱硫橡胶沥青和普通橡胶沥青性能试验分析[J]. 重庆交通大学学报(自然科学版), 2020, 39(4): 74-79, 91.
- [15] 杨毅文,袁浩,马涛. 脱硫橡胶沥青溶胀原理及路用性能[J]. 公路交通科技, 2012, 29(2): 35-39.
- [16] 韩森,杨赫,朱钰,等. 裂解剂对橡胶沥青性能的影响研究[J]. 武汉理工大学学报, 2017, 39(5): 6-11.
- [17] 沈金安. 沥青及沥青混合料路用性能[M]. 北京: 人民交通出版社, 2001.
- [18] 何亮,凌天清,马育,等. 橡胶沥青老化性能及特征研究[J]. 建筑材料学报, 2015, 18(4): 565-571.