

温拌橡胶沥青降黏作用机理研究

季节^{1,2}, 马童¹, 任万艳¹, 杨跃琴³, 张然^{1,2}, 郑文华⁴, 索智^{1,2}

(1. 北京建筑大学 土木与交通工程学院, 北京市 100044; 2. 北京节能减排与城乡可持续发展省部共建协同创新中心, 北京市 100044; 3. 云南电网有限责任公司 昆明供电局, 云南 昆明 650011; 4. 长安大学 公路学院, 陕西 西安 710064)

摘要:为研究两种类型温拌剂(表面活性剂类和有机蜡类)对橡胶沥青的降黏作用机理,基于红外光谱、原子力显微镜、荧光显微镜等试验手段对温拌橡胶沥青的官能团、微纳观结构和形貌进行研究。结果表明:表面活性类温拌剂能显著增加橡胶沥青中的酰胺基团,并与沥青质、胶质发生相互作用形成较强的氢键,减小沥青质的缔合作用力;同时,这类温拌剂能在沥青微粒和橡胶颗粒表面形成结构性水膜,产生滚珠效应,从而降低沥青黏度。有机蜡类温拌剂则通过吸附、包裹在橡胶颗粒和沥青质周围,形成一层蜡膜,利用这种蜡膜的润滑、包裹、吸附作用,减小沥青质和橡胶颗粒间的摩擦,降低沥青黏度。无论是表面活性剂类还是有机蜡类温拌剂,其对橡胶沥青的降黏作用机理均是通过在橡胶颗粒和沥青微粒界面上产生润滑作用来降低橡胶沥青的黏度。

关键词:道路工程; 橡胶沥青; 表面活性剂类; 有机蜡类; 降黏作用机理; 界面润滑

中图分类号: U414

文献标志码: A

橡胶沥青混合料因其良好的使用性能和环境经济效益,广泛应用于道路工程。然而,橡胶沥青的黏度大,生产和施工时增加能耗和废气排放,污染周围环境和影响施工人员健康^[1-3],限制了橡胶沥青混合料推广。近年来,将温拌技术用于橡胶沥青,混合料使用性能得到提高,生产和施工环节取得了良好的节能减排效果,得到了广泛关注^[4-9]。虽然学者们对温拌橡胶沥青混合料的性能进行了大量的研究,但温拌技术对橡胶沥青的降黏作用机理方面的研究却涉及较少。组分分析和热重分析法,常用来研究沥青的热解规律及其各主要成分的差异^[10-12],这两种方法也被用于研究温拌技术对橡胶沥青的降黏作用机理上。李国培^[13]通过组分和差热试验(DSC)对加入 Sasobit 和 Evotherm 两种温拌橡胶沥青的化学组分进行分析,发现 Sasobit 和 Evotherm 加入橡胶沥青后,沥青的饱和分、沥青质等组分含量均有相对变化;黄绍龙等^[14]通过扫描电子显微镜(SEM)、差热分析(DTA)等测试手段对 3 种温拌剂(发泡类、有机蜡类和表面活性剂类)的温拌作用机理进行研究,发现有机蜡类温拌剂在高温条件下液化,将分散、润滑沥青中的胶质与沥青质;吴才钊^[15]通过对橡胶沥青、Sasobit 温拌橡胶沥青的组分和 DSC 分析,发现 Sasobit 的加入改变了橡胶沥

青的组分含量,沥青的流动性能得到改善,从而降低了橡胶沥青的黏度;Yu 等^[16]通过 DSC 试验研究了温拌剂(Sasobit、Evotherm-DAT、56[#] paraffin wax)、橡胶粉和沥青之间的相互作用关系,发现有机蜡类温拌剂的加入,促进了橡胶与沥青之间的组分交换;Kassem 等^[17]研究了不同含量的各种温拌剂对沥青老化前后的理化性质及其与集料黏附性的影响,发现温拌剂是由于降低沥青的表面张力进而增强润湿性来改善沥青的工作能力;Hanz 等^[18]通过带有新型夹具的动态剪切流变仪(DSR)来测量表面活性剂(Revix)的润滑效果,借助 DSR 测试各种温度、加载速度和法向力下的摩擦系数,结果表明加入 Revix 沥青的摩擦系数显著降低;Ingrassia 等^[19]通过 FTIR、黏度分析和摩擦学测试等方法研究了化学类和有机蜡类温拌剂对沥青摩擦行为的影响,结果表明温拌剂可以改变沥青的氧化状态,化学类温拌剂可以改变沥青的润滑作用;当润滑薄膜不过薄或过厚时,沥青的摩擦行为与黏度密切相关;Zhang 等^[20]研究了在沥青中掺加 Sasobit 后的 60 ℃动力黏度和 110 ℃表观黏度,表明由于 Sasobit 温度转变点为 100~110 ℃导致温拌剂对 60 ℃动力黏度和 110 ℃表观黏度的影响显著不同;Gong 等^[21]对 Sasobit 加入环氧橡胶沥青之后的旋转黏度、玻璃化转变温

收稿日期:2022-09-22(修改稿)

基金项目:国家自然科学基金资助项目(编号:52078025,52108391);北京市自然科学基金—北京市教委联合资助项目(编号:KZ201910016017);

长江学者和创新团队发展计划资助项目(编号:IRT-17R06);北京建筑大学研究生创新项目(编号:PG2023043)

作者简介:季节,女,博士,教授. E-mail: jijie@bucea.edu.cn

度和相分离形态的影响进行研究,发现 Sasobit 加入降低了环氧橡胶沥青整个固化过程中的黏度,并减少了环氧基质中连续橡胶颗粒的数量;Ahmed 等^[22]利用改进的沥青黏结强度 (ABS)测试方法评价 PE 蜡温拌剂,根据提取沥青性能分级和多重应力蠕变回收 (MSCR)测试的结果,发现 PE 蜡温拌剂显著改善了沥青的流变性能。

综上,目前大部分的研究集中在温拌剂对基质沥青的降黏作用机理上,涉及温拌剂对橡胶沥青降黏作用机理的研究较少,且少数研究温拌剂对橡胶沥青降黏作用机理也是借助组分分析和热重分析的方法来进行,得出的结论基本是由于沥青组分含量的变化导致黏度的变化。因此,该文基于红外光谱、原子力显微镜

及荧光显微镜 3 种试验手段从官能团、微纳观形貌和结构的变化来研究两种温拌剂(表面活性剂类和有机蜡类)对橡胶沥青的降黏作用机理。

1 试验材料与方法

1.1 试验材料

1.1.1 橡胶沥青

橡胶沥青采用 SK-70[#] 基质沥青和 12% (与 SK-70[#] 质量比)的 60 目橡胶粉通过相应制备工艺制得,其基本性能测试结果见表 1,符合 JT/T 798—2019《路用废胎胶粉橡胶沥青》^[23] 中的相关技术指标要求。

表 1 橡胶沥青的特性

项目	25℃针入度/ (0.1 mm)	软化点/ ℃	5℃ 延度/cm	180℃黏度/ (Pa·s)	RTFOT 残留物		
					质量损失/%	针入度比/%	5℃残留延度/cm
测试值	73.6	73.7	61.0	2.33	0.36	84.2	43.86
技术标准	40~80	>58	>10	2.0~4.0	—	—	—

1.1.2 温拌剂

温拌剂有两种,一种是表面活性剂类 Evotherm,

推荐添加剂量为 0.6%;另一种为有机蜡类 RH,推荐添加剂量为 3.0%,2 种温拌剂的主要性能见表 2。

表 2 温拌剂的特性

温拌剂 种类	外观	30℃黏度/ (Pa·s)	25℃密度/ (g·cm ⁻³)	胺值	熔点/ ℃	135℃黏度/ (Pa·s)
Evotherm	褐色液体	0.36	0.968	515~605	—	—
RH	白色粉末状	—	0.896	—	108	0.35

1.2 试验方法

(1) 温拌橡胶沥青制备

温拌橡胶沥青采用湿法制备^[24],首先将橡胶沥青加热至 160~165℃,然后按 8 g/min 将称量好的温拌剂缓慢均匀加入,最后用高速剪切仪在剪切速度为 500 r/min 的条件下,剪切 10 min,制备得到 2 种温拌橡胶沥青。

(2) 旋转黏度

采用沥青布氏旋转黏度仪测试橡胶沥青及 2 种温拌橡胶沥青在 135℃、145℃、160℃和 180℃的旋转黏度。

(3) 红外光谱 (FTIR)

橡胶沥青及 2 种温拌橡胶沥青的官能团采用 Tensor 37 傅里叶变换红外光谱仪测试,扫描范围为 4 000~400 cm⁻¹,扫描频次为 120 次。

(4) 荧光显微镜 (Fluorescence Microscope)

采用荧光显微镜测试橡胶沥青及 2 种温拌橡胶沥青荧光显微图,放大倍数为 400 倍,测试范围为 400 μm×400 μm。

(5) 原子力显微镜 (AFM)

采用布鲁克 Multimode 8,在接触模式下测试橡胶沥青及 2 种温拌橡胶沥青的纳观形貌。每个试样的测试点随机选取 6 个,测试界限为 10 μm×10 μm。

2 结果与分析

2.1 旋转黏度

图 1 为橡胶沥青及 2 种温拌橡胶沥青的黏温曲线。从图 1 可以看出:

(1) 在相同试验温度下,Evotherm、RH 温拌橡胶沥青的黏度均低于橡胶沥青 (AR),表明 2 种温拌剂均可以降低橡胶沥青的黏度。

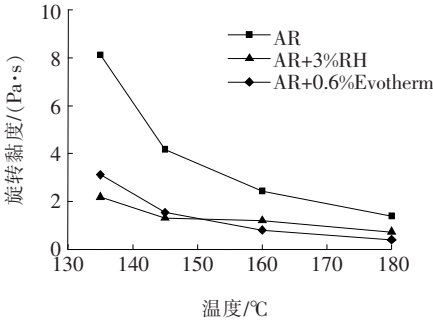


图 1 温拌橡胶沥青黏温曲线

(2) 随着温度的增加,2 种温拌橡胶沥青的黏度不断降低,当温度从 135 ℃ 上升到 145 ℃ 时,2 种温拌橡胶沥青的黏度降低幅度均超过 30%,其中 Evothrm 温拌橡胶沥青的黏度下降幅度达到 50% 以上;而当温度超过 145 ℃ 后,沥青黏度下降速度减缓,当温度接近 180 ℃ 时,沥青的黏度基本趋于平稳。

(3) 根据黏度值(0.17 ± 0.02) Pa·s 确定橡胶沥青及 2 种温拌橡胶沥青的拌和温度,发现相对于橡胶沥青,RH 温拌橡胶沥青、Evothrm 温拌橡胶沥青可分别降低 31 ℃ 和 28 ℃,降黏效果较好。

2.2 红外光谱图

图 2 为橡胶沥青和 Evothrm 温拌橡胶沥青的 FTIR 图。

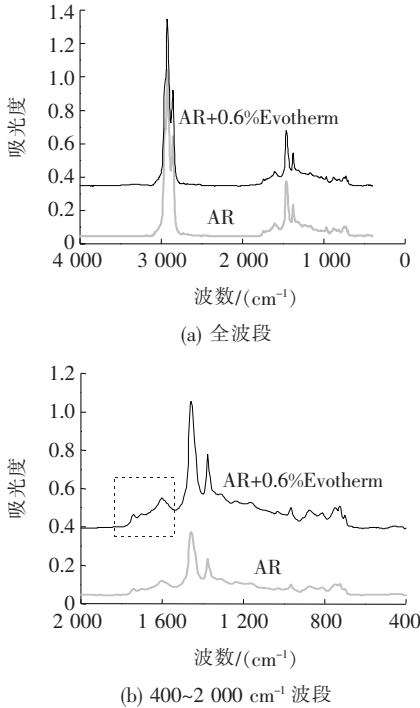


图 2 橡胶沥青和 Evothrm 温拌橡胶沥青 FTIR 光谱图

从图 2 可以看出:

(1) Evothrm 温拌橡胶沥青在 $1\,680\text{ cm}^{-1}$ 左右

的酰胺基团—CH₂—CO—NH—产生增强的伸缩振动峰[图 2(b)],采用 OMNIC 处理软件计算,得出橡胶沥青及 Evothrm 温拌橡胶沥青的酰胺基团峰面积分别为 0.029 和 0.037,Evothrm 温拌橡胶沥青的酰胺基团峰面积相对于橡胶沥青增加了 28%。由于 Evothrm 的胺值为 515~605,反应体系中的胺基较多,产生的活性反应位点密且交联密度高,附着力大幅提升,降低沥青的黏度。

(2) 由于有较强的亲水性和极性酰胺基团的存在,含有的—C=N、—OH、—NH 基团能够与橡胶沥青中—OH、—NH₂ 等官能团发生相互作用,同时,Evothrm 中的酰胺基团可渗透到沥青质或胶质之间,减小沥青质的缔合作用,进而降低橡胶沥青的黏度。

图 3 为橡胶沥青和 RH 温拌橡胶沥青 FTIR 图。

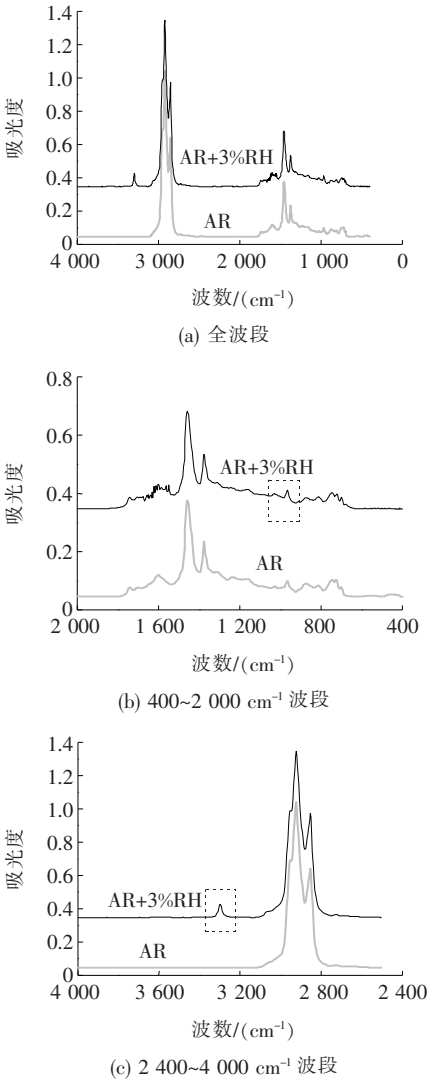


图 3 橡胶沥青和 RH 温拌橡胶沥青 FTIR 光谱图

从图 3 可知:

RH 温拌橡胶沥青的伸缩振动吸收峰出现在波数 $1\ 000\sim 1\ 150\ \text{cm}^{-1}$ [图 3(b)] 及 $3\ 300\sim 3\ 350\ \text{cm}^{-1}$ [(图 3(c))], $1\ 000\sim 1\ 150\ \text{cm}^{-1}$ 波数处主要为轻度的 —C—H 面内弯曲振动吸收峰; 而 $3\ 300\sim 3\ 350\ \text{cm}^{-1}$ 波数处产生较强的伸缩振动吸收峰, 主要是官能团 =CH 、 C=C 的特征吸收, 说明存在炔烃、烯烃。这

主要是由于 PE 蜡为 RH 主要成分, 含有大量的烯烃、炔烃及苯环等化合物, RH 加强了橡胶沥青 CH 、 C=C 等官能团的伸缩振动。

2.3 荧光显微镜图

图 4 为橡胶沥青及两种温拌橡胶沥青的 FM 图, 放大倍数为 400 倍。

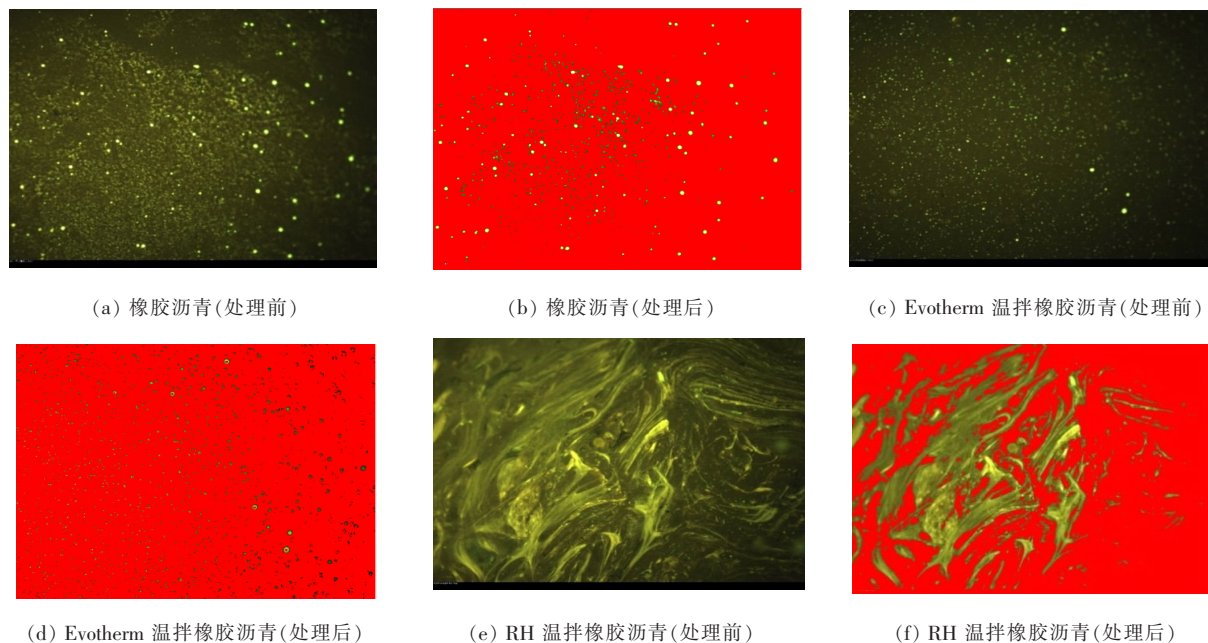


图 4 橡胶沥青及温拌橡胶沥青的荧光显微镜图(处理前、后)

由图 4 可知:

(1) 橡胶沥青[图 4(a)]中有明显的荧光点(主要为橡胶颗粒), 荧光点大且分布密, 通过 Image pro plus 软件处理后[图 4(b)], 橡胶颗粒在整个沥青中的分散面积比为 6.2%。Evotherm 温拌橡胶沥青[图 4(c)]中荧光点的分布明显减少, 荧光点小且分布均匀, 通过 Image pro plus 软件处理后[图 4(d)], 橡胶颗粒在整个沥青中的分散面积比为 3.6%。相对于橡胶沥青, Evotherm 温拌橡胶沥青中橡胶粉颗粒在沥青中的分散面积比降低了 40% 以上, 说明加入 Evotherm 后, 分散了聚集在沥青中的橡胶颗粒, 使橡胶颗粒在沥青中的分散更加均匀, 从而降低了沥青的黏度。

(2) 在 Evotherm 加入橡胶沥青后, 由于橡胶颗粒的极性大于沥青微粒, Evotherm 亲油基团先与橡胶颗粒结合, 防止橡胶颗粒的聚集, 降低了其在沥青中的分散比例。同时, Evotherm 的亲油基团也与沥青微粒快速结合, 促使橡胶沥青颗粒、Evotherm 和水的多介质平衡—混合状态形成, 使得橡胶颗粒在沥青中分散均

匀, 保持整个体系的平衡。同时, 由于 Evotherm 的酰胺亲水基团在水中呈发散状态, 而其亲油基团与沥青中的饱和分和芳香分产生化学吸附, 在外力和高温的作用下能在沥青微粒和橡胶颗粒表面产生结构水膜, 在界面起到润滑作用, 使得沥青微粒均匀分散在连续相的水中, 阻碍沥青微粒交联成一片, 减小摩擦, 降低沥青的黏度。

(3) RH 温拌橡胶沥青[图 4(e)、(f)]没有明显的荧光点, 橡胶颗粒在沥青中的分布由球状变为丝状, 这主要是因为 RH 的主要成分为 PE 蜡, 熔点为 $110\ ^\circ\text{C}$ 左右, 当高温时其融化包裹与吸附在沥青微粒与橡胶颗粒表面, 形成一层蜡膜, 充当界面润滑剂, 起到界面润滑的作用, 降低了分子间作用力, 减小橡胶颗粒和沥青微粒间的运动阻力, 提高沥青的流动性。由于 RH 的界面润滑、包裹、物理吸附作用, 从而降低橡胶沥青的黏度。

2.4 原子力显微镜图

图 5 为橡胶沥青及两种温拌橡胶沥青的 AFM 图。

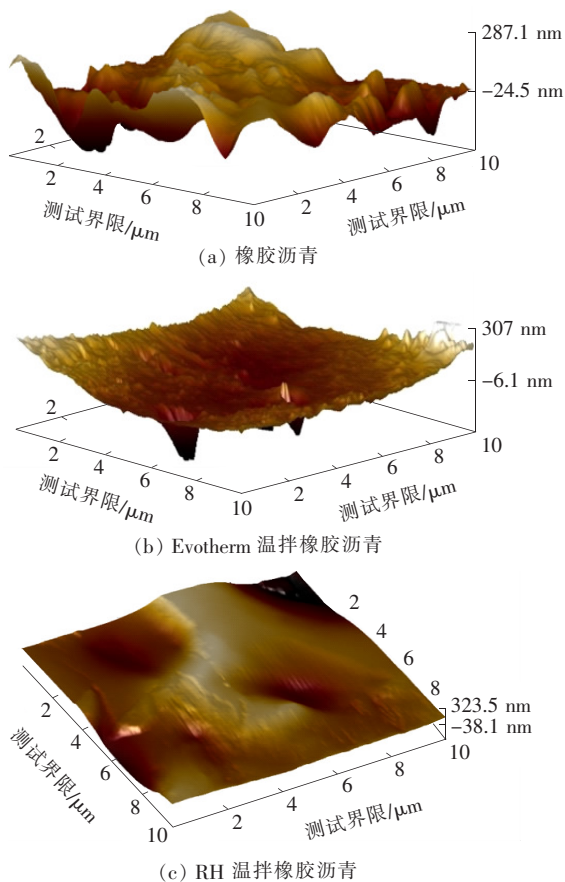


图 5 橡胶沥青及温拌橡胶沥青的 AFM 图

由图 5 可知:

(1) 橡胶沥青有较大波峰和波谷,且波峰和波谷较多,主要是由于分散不均匀的橡胶颗粒,使橡胶沥青的构造深度及表面粗糙度增大。

(2) 相对于橡胶沥青,加入 Evotherm 后,沥青的波峰和波谷数量明显减少,通过 Evotherm 的分散、溶解和润滑作用,使得沥青表面平缓,构造深度降低,沥青微粒分散更加均匀,因而降低了沥青的黏度。

(3) 相对于橡胶沥青,加入 RH 后,沥青表面波峰和波谷数量明显减少,只出现 1 处较大波峰,表面光滑,构造深度降低,主要是由于 PE 蜡融化吸附和包裹在橡胶颗粒和沥青微粒周围,形成蜡膜,减小橡胶颗粒和沥青微粒间的运动阻力,因而降低了沥青的黏度。

3 结论

(1) Evotherm 的加入增加了橡胶沥青中的酰胺基团,并与沥青中的胶质、沥青质发生相互作用形成较强的氢键,酰胺基团渗透、分散进入到沥青质或胶质之间,减小沥青质的缔合作用力,从而降低橡胶沥青的

黏度。

(2) Evotherm 加入橡胶沥青后,在橡胶沥青中形成了橡胶沥青颗粒、Evotherm 和水的多介质平衡—混合状态,阻止了橡胶颗粒和沥青微粒的聚集。同时,Evotherm 的加入在橡胶颗粒和沥青微粒表面形成结构性水膜,发生滚珠效应,在界面起到润滑作用,从而降低橡胶沥青黏度。

(3) RH 加入橡胶沥青后,附着、包裹在沥青微粒和橡胶颗粒周围,形成一层蜡膜,在界面之间起到润滑作用,减小了沥青微粒和橡胶颗粒间的摩擦,降低了橡胶沥青的黏度。

(4) 无论是 Evotherm 还是 RH 温拌剂,其对橡胶沥青的降黏作用机理基本为通过在橡胶颗粒和沥青微粒界面上产生润滑作用来进行。

(5) 分析两种温拌橡胶沥青的黏温曲线可知,两种温拌橡胶沥青的黏度相较于橡胶沥青均显著下降,但温度从 135 ℃ 上升到 145 ℃ 时,Evotherm 温拌橡胶沥青的黏度下降幅度大于 RH 温拌橡胶沥青。两种温拌橡胶沥青的荧光显微镜图中,加入 Evotherm 温拌剂后,橡胶颗粒分散明显且在沥青中的形态无明显变化。在原子力显微镜图中,加入两种温拌剂后,Evotherm 温拌橡胶沥青的波峰波谷相较于 RH 温拌橡胶沥青更平滑均匀。综上分析,两种温拌剂加入橡胶沥青后,Evotherm 温拌剂的降黏效果优于 RH 温拌剂。

参考文献:

- [1] 王铁庆. 橡胶沥青评价指标和温拌橡胶沥青 SMA 混合料技术研究[D]. 西安:长安大学,2017.
- [2] 何亮,凌天清,马育,等. Sasobit 温拌橡胶沥青及混合料高温蠕变特性[J]. 长安大学学报(自然科学版),2015,35(6):16-23.
- [3] 王旭东. 橡胶沥青及混凝土应用成套技术[M]. 北京:人民交通出版社,2008.
- [4] WANG H, LIU X, APOSTOLIDIS P, et al. Review of Warm Mix Rubberized Asphalt Concrete: Towards a Sustainable Paving Technology[J]. Journal of Cleaner Production,2018,177:302-314.
- [5] WEN Y, WANG Y, ZHAO K, et al. The Engineering, Economic, and Environmental Performance of Terminal Blend Rubberized Asphalt Binders with Wax-Based Warm Mix Additives[J]. Journal of Cleaner Production,2018,184:985-1 001.
- [6] FERROTTI G, RAGNI D, LU X, et al. Effect of Warm

- Mix Asphalt Chemical Additives on the Mechanical Performance of Asphalt Binders [J]. *Materials and Structures*, 2017, 50(5): 226. 1—226. 13.
- [7] AYAD S, DAVIDE L P, GORDON A. An Investigation on Using Pre-Treated Tyre Rubber as a Replacement of Synthetic Polymers for Bitumen Modification [J]. *Road Materials and Pavement Design*, 2015, 16(S1): 245—264.
- [8] 李波, 李鹏, 张新雨, 等. 废旧胶粉的反应与交联作用对橡胶沥青黏度的影响 [J]. *长安大学学报(自然科学版)*, 2017, 37(2): 26—34.
- [9] 张琛, 汪海年, 尤占平, 等. 橡胶沥青混合物和易性与压实特性的相关性 [J]. *东南大学学报(自然科学版)*, 2016, 46(1): 202—208.
- [10] GHAVIBAZOO A, ABDELRAHMAN M. Composition Analysis of Crumb Rubber during Interaction with Asphalt and Effect on Properties of Binder [J]. *International Journal of Pavement Engineering*, 2013, 14(5): 517—530.
- [11] BENBOUZID M, HAFSI S. Thermal and Kinetic Analyses of Pure and Oxidized Bitumens [J]. *Fuel*, 2008, 87(8/9): 1 585—1 590.
- [12] ZHANG C, XU T, SHI H, et al. Physicochemical and Pyrolysis Properties of SARA Fractions Separated from Asphalt Binder [J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2015, 122(1): 241—249.
- [13] 李国培. 组分分析法研究温拌橡胶沥青的降粘机理 [J]. *公路工程*, 2015, 40(1): 249—252, 260.
- [14] 黄绍龙, 卞周宏, 金帆, 等. 三种沥青温拌剂降粘机理分析 [J]. *湖北大学学报(自然科学版)*, 2017, 39(5): 506—510.
- [15] 吴才轩. 基于化学组成对掺加 Sasobit 温拌橡胶沥青降粘机理的研究 [J]. *公路工程*, 2015, 40(2): 70—73, 79.
- [16] YU H, LENG Z, GAO Z. Thermal Analysis on the Component Interaction of Asphalt Binders Modified with Crumb Rubber and Warm Mix Additives [J]. *Construction and Building Materials*, 2016, 125: 168—174.
- [17] KASSEM E, CUCALON L G, MASAD E, et al. Effect of Warm Mix Additives on the Interfacial Bonding Characteristics of Asphalt Binders [J]. *International Journal of Pavement Engineering*, 2018, 19(12): 1 111—1 124.
- [18] HANZ A J, FAHEEM A, MAHMOUD E, et al. Measuring Effects of Warm-Mix Additives Use of Newly Developed Asphalt Binder Lubricity Test for the Dynamic Shear Rheometer [J]. *Transportation Research Record: Journal of the Transportation Research Board*, 2010, 2 180: 85—92.
- [19] INGRASSIA L P, LU X, CANESTRARI F, et al. Tribological Characterization of Bituminous Binders with Warm Mix Asphalt Additives [J]. *Construction and Building Materials*, 2018, 172: 309—318.
- [20] ZHANG J, YANG F, PEI J, et al. Viscosity-Temperature Characteristics of Warm Mix Asphalt Binder with Sasobit® [J]. *Construction and Building Materials*, 2015, 78: 34—39.
- [21] GONG J, LIU Y, WANG Q, et al. Performance Evaluation of Warm Mix Asphalt Additive Modified Epoxy Asphalt Rubbers [J]. *Construction and Building Materials*, 2019, 204: 288—295.
- [22] AHMED T A, LEE H D, WILLIAMS R C. Using a Modified Asphalt Bond Strength Test to Investigate the Properties of Asphalt Binders with Poly Ethylene Wax-Based Warm Mix Asphalt Additive [J]. *International Journal of Pavement Research and Technology*, 2018, 11(1): 28—37.
- [23] 交通运输部公路科学研究院, 北京市政路桥建材集团有限公司, 四川金摩尔环保新材料有限责任公司, 等. 路用废胎胶粉橡胶沥青: JT/T 798—2019 [S]. 北京: 人民交通出版社股份有限公司, 2019.
- [24] PRESTI D L. Recycled Tyre Rubber Modified Bitumens for Road Asphalt Mixtures: A Literature Review [J]. *Construction and Building Materials*, 2013, 49: 863—881.