

# 短期老化对胶粉改性沥青高温性能的影响

张智豪<sup>1</sup>, 李波<sup>1\*</sup>, 魏永政<sup>1,2</sup>

(1. 兰州交通大学道桥工程灾害防治技术国家地方联合工程实验室, 甘肃 兰州 730070;  
2. 甘肃恒达路桥工程集团有限公司甘肃省高等级公路养护工程研究中心, 甘肃 兰州 730070)

**摘要:**为了研究短期老化对胶粉改性沥青高温性能的影响,采用薄膜烘箱试验(TFOT)对胶粉改性沥青进行老化,通过动态剪切流变试验(DSR)、重复蠕变恢复试验(RCRT),从流变性角度分析了不同老化因素对胶粉改性沥青性能的影响,并结合扫描电镜(SEM)从微观层面对沥青及胶粉老化前后的表现形貌进行分析。结果表明,老化作用使得胶粉改性沥青 $G^*$ 提高、 $\tan \delta$ 减小、沥青的高温抗变形能力提高,而老化温度与老化时间的提高则促进了沥青老化程度的加深;老化过程中胶粉仍存在强烈的溶胀与降解反应,两种作用共同促进了胶粉改性沥青的180℃特殊流变性;老化作用使得胶粉改性沥青( $\epsilon_p/\epsilon_L$ )减小、沥青变形恢复能力提高,相比于老化温度,老化时间对胶粉改性沥青变形恢复能力的影响更为显著;沥青中的胶粉受老化影响较小,从而使沥青保持较好的弹性。

**关键词:**道路工程;橡胶沥青;短期老化;流变性能;重复蠕变恢复试验

中图分类号:U414

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2018)09-0105-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2018.09.024

## Effect of short-term aging on high-temperature properties of crumb rubber modified asphalt

ZHANG Zhi-hao<sup>1</sup>, LI Bo<sup>1\*</sup>, WEI Yong-zheng<sup>1,2</sup>

(1. National and Provincial Joint Engineering Laboratory of Road & Bridge Disaster Prevention and Control, Lanzhou Jiaotong University, Lanzhou 730070, China; 2. Gansu Province Highway Maintenance Engineering Research Center, Gansu Hengda Road and Bridge Group Co., Ltd., Lanzhou 730070, China)

**Abstract:** To find out the effect of short-term aging on the high-temperature properties of crumb rubber modified asphalt (CRMA), a series of lab tests including dynamic shear rheological test (DSR) and repeated creep recovery test (RCRT) are performed to study the effects of different aging factors on the properties of CRMA that is aged in a thin film oven test (TFOT). The morphology changes of asphalt and rubber powder before and after aging are analyzed from the microscopic level by means of SEM. The results show that the aging action increases  $G^*$  of CRMA, causes CRMA's  $\tan \delta$  to decrease and helps asphalt to improve deformation resistance at high temperature. Both the increases of aging temperature and the extending of aging time can promote the aging degree of asphalt. There is still strong swelling and degradation reactions for rubber powder during the aging process, both reactions promote the special rheological properties of CRMA at 180℃. CRMA's recovery ability is improved after aging. Compared with the aging temperature, the aging time has a more significant effect on the deformation and recovery ability of CRMA. Rubber powder within asphalt is less affected by aging, which therefore gives asphalt good elasticity.

**Key words:** road engineering; rubber asphalt; short-term aging; rheological property; repeated creep recovery test

胶粉改性沥青是由胶粉与沥青共混后制备而成,因具有使用寿命长、降噪、经济等优点被广泛应用于道路领域<sup>[1-4]</sup>。但是在沥青实际的生产、运输以及施工过程中,胶粉改性沥青一直处于高温状态,温度过高以及加热时间长必然会使沥青在热和氧的作用下发生短期老化,会对沥青的路用性能与使用寿命造成较大影响<sup>[5-7]</sup>。臧芝树等<sup>[8]</sup>通过模拟普通沥青老化过程后发现,施工中热氧因素对沥青的性能影响最大,是造成路面使用寿命降低的主要原因。齐亚妮等<sup>[9]</sup>研究了温度对橡胶沥青的影响,发现随着温度的升高,沥青针入度、延度降低,软化点和黏度升高,而黏度可作为评价橡胶沥青老化进程的参

数。文思源<sup>[10]</sup>采用灰关联法分析了橡胶沥青各项指标与不同老化因素的关系,并建立了热老化动力学方程。李宁利等<sup>[11]</sup>研究了老化对橡胶沥青流变性能的影响,发现随着沥青老化程度的加深,沥青弹性变大,高温抗变形能力得到提高。王岚等<sup>[12]</sup>通过扫描电镜从微观角度分析了橡胶沥青老化前后的结构变化,发现沥青老化后胶粉与沥青之间的界面结合状况变差。但是以往对沥青在不同老化因素作用下的性能变化规律的研究仍不明确,较少从流变性角度分析不同老化因素对胶粉改性沥青性能的影响,也很少能将宏观与微观相结合,对胶粉改性沥青的老化过程进行深入探讨。

收稿日期:2018-01-14;修回日期:2018-07-04

基金项目:国家自然科学基金项目(51408287,51668038);长江学者和创新团队发展计划滚动资助(IRT-15R29);甘肃省杰出青年基金项目(1606RJDA318);甘肃省自然科学基金项目(1506RJZA064);兰州交通大学优秀科研团队项目(201606)

作者简介:张智豪(1993-),男,硕士研究生,从事道路建筑材料的研究,598016717@qq.com;李波(1981-),男,博士,教授,从事沥青方向研究,通讯联系人,libolzjtu@hotmail.com。

因此,笔者将胶粉改性沥青在不同温度、不同时间下进行薄膜烘箱试验(TFOT),通过动态剪切流变(DSR)试验、重复蠕变恢复(RCRT)试验及扫描电镜(SEM)试验,将宏观和微观分析相结合,着重从流变性角度分析不同老化因素对胶粉改性沥青性能的影响,并探索了胶粉改性沥青的热氧老化规律。

## 1 实验

### 1.1 原材料

基质沥青采用镇海 90 号沥青,性质检测结果如表 1 所示。选用常温法生产的 40 目胶粉,其物理化学性质检测结果如表 2 所示。同时考虑胶粉生产方法对粒径的影响,将胶粉过 40 目胶粉筛后备用,40 目是 30~40 目之间的筛余量。

表 1 镇海 90 号基质沥青主要技术指标

项目	指标要求	试验结果
针入度(25℃,100 g,5 s)/0.1 mm	80~100	92
软化点/℃	≤42	46.2
延度(5 cm/min,10℃)/cm	≤100	>100
旋转薄膜烘箱实验(163℃,85 min)		
质量损失/%	≥±0.8	0.07
针入度比/%	≤54	70
10℃延度/cm	≤6	9

表 2 橡胶粉的物化技术指标

项目	技术指标	检测结果
密度/(kg·m <sup>-3</sup> )	260~460	302.5
水分质量分数/%	<1	0
金属质量分数/%	<0.03	0.009
纤维质量分数/%	<1	0.065
灰分/%	≤8	7.3
丙酮抽出物质量分数/%	≤22	7.2
碳黑质量分数/%	≥28	30
橡胶烃质量分数/%	≥42	52

### 1.2 样品的制备

取胶粉 100 g 放入 60℃ 的恒温干燥箱中烘干脱水 30 min,将基质沥青倒入烧杯并加热至 190℃,缓慢加入烘干后的胶粉,并开始搅拌,搅拌速率为 1 500 r/min,搅拌 60 min 后,即制得胶粉改性沥青。

为模拟短期老化对胶粉改性沥青性能的影响,采用薄膜烘箱试验(TFOT)对沥青进行老化,试验采用单一变量法,即:①保持老化时间 5 h,改变老化温度(150、160、170、180、190℃);②保持老化温度 163℃,改变老化时间(5、10、15、20 h),分别对沥青进行老化。

### 1.3 分析与测试

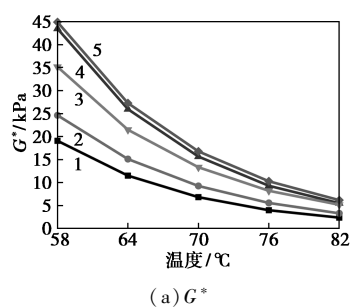
利用美国 TA 公司 AR1500ex 动态剪切流变仪对不同老化条件下的胶粉改性沥青进行温度扫描、频率扫描和重复蠕变恢复试验,温度扫描范围为 58~82℃,频率为 10 rad/s;频率扫描范围为 0.1~10 rad/s,试验温度为 58℃和 70℃,应变为 12%。重复蠕变恢复试验温度为 60℃,加载应力为 100 Pa 和 300 Pa,加载方式采用加载 1 s、卸载 9 s 模式为 1 次蠕变恢复循环,共计进行 50 次循环。利用 JSM-5600LV 型扫描电子显微镜对沥青及胶粉试样老化前后的表观形貌进行观测分析。

## 2 结果与讨论

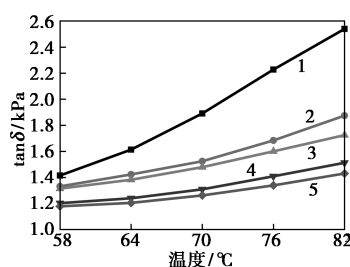
### 2.1 老化对沥青流变性能的影响

#### 2.1.1 老化时间对沥青流变性能的影响

不同老化时间沥青复数剪切模量  $G^*$ 、 $\tan \delta$  与温度的扫描曲线如图 1 所示。由图 1(a)可以看出,随着老化时间的增加,沥青  $G^*$  逐渐增加,而  $G^*$  在一定程度上体现了材料受剪切力影响下抵抗变形的能力,由此说明老化作用能够提高胶粉改性沥青的高温抗变形能力。另外,随着温度的增加,各老化时间下沥青的  $G^*$  呈逐渐靠拢的趋势。这是由于沥青中的蜡随着温度的升高不断吸热熔化,从而对沥青中减少的轻质组分进行了补充,一定程度上降低了老化作用的影响<sup>[9]</sup>。



(a)  $G^*$



(b)  $\tan \delta$

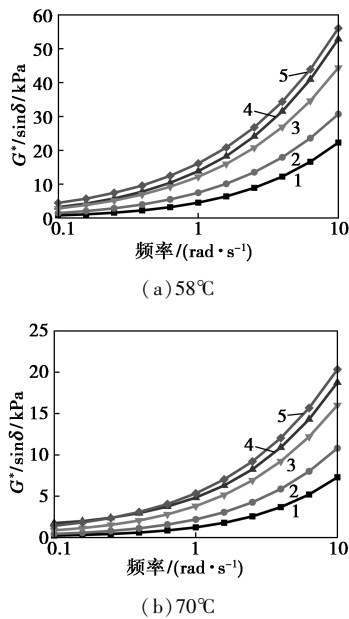
1—老化前;2—老化 5 h;3—老化 10 h;4—老化 15 h;5—老化 20 h

图 1 不同老化时间沥青  $G^*$  和  $\tan \delta$  温度扫描曲线

相位角  $\delta$  表征了沥青中黏弹性成分的相对大

小,  $\tan \delta$  越小, 沥青弹性越大。由图 1(b) 以看出, 老化后沥青的  $\tan \delta$  均明显小于老化前, 随着老化时间的增加,  $\tan \delta$  呈逐渐减小的趋势, 这是由于老化作用使沥青中的大分子质量分数增加, 沥青变硬且具有更高的弹性性能所致。另外随着温度的增加, 沥青  $\tan \delta$  逐渐增加, 沥青弹性成分逐渐减小, 黏性成分增加。

车辙因子  $G^*/\sin \delta$  反映了沥青高温抗车辙性能,  $G^*/\sin \delta$  越大, 沥青高温抗车辙能力越强。不同老化时间沥青车辙因子  $G^*/\sin \delta$  与频率的扫描曲线如图 2 所示。由图 2 可以看出, 58℃ 沥青的  $G^*/\sin \delta$  明显高于 70℃ 沥青的  $G^*/\sin \delta$ , 随着温度的升高, 沥青的高温抗车辙能力下降。在一定温度下, 随着加载频率的增加, 沥青  $G^*/\sin \delta$  呈逐渐增大的趋势, 这是因为加载频率越大相当于行车速度越快, 荷载作用时间短, 荷载来不及传播就已消散, 因此路面不易发生车辙。另外, 随着老化时间的延长, 沥青老化程度逐渐加深, 沥青变得脆硬, 因此老化后沥青的  $G^*/\sin \delta$  均大于老化前沥青, 其高温抗车辙能力得到显著提高<sup>[9]</sup>。



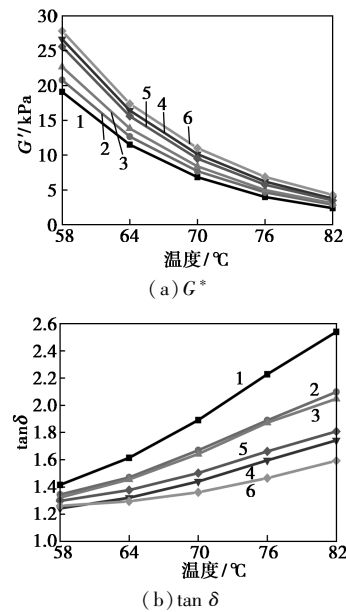
1—老化前; 2—老化 5 h; 3—老化 10 h; 4—老化 15 h; 5—老化 20 h

图 2 不同老化时间沥青  $G^*/\sin \delta$  频率扫描曲线

### 2.1.2 老化温度对沥青流变性能的影响

不同老化温度沥青  $G^*$ 、 $\tan \delta$  与温度扫描曲线如图 3 所示。

由图 3 可以看出, 老化温度对沥青  $G^*$ 、 $\tan \delta$  的影响与老化时间对其性能指标的影响类似, 即与未老化沥青相比, 随着老化温度的增加, 沥青复数剪切

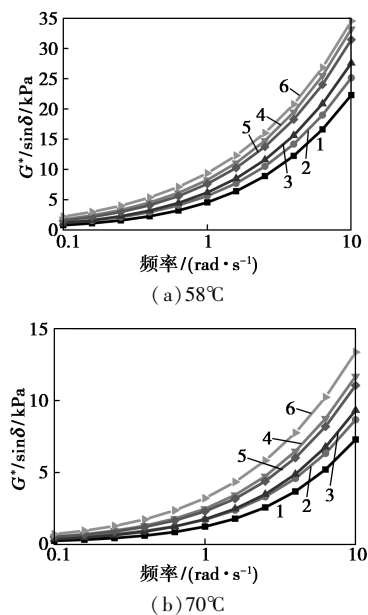


1—老化前; 2—老化 150℃; 3—老化 160℃; 4—老化 170℃; 5—老化 180℃; 6—老化 190℃

图 3 不同老化温度沥青  $G^*$ 、 $\tan \delta$  与温度扫描曲线

模量逐渐升高, 而相位角逐渐减小, 说明老化温度同老化时间一样均对沥青的高温抗变形能力有提高作用。另外, 180℃ 沥青的  $G^*$  相比 170℃ 低, 对应的  $\tan \delta$  也低于 170℃ 沥青, 这是由于胶粉的持续溶胀反应与老化降解对 180℃ 流变性的综合作用导致的<sup>[11]</sup>。

不同老化温度沥青车辙因子  $G^*/\sin \delta$  与频率的扫描曲线如图 4 所示。



1—老化前; 2—老化 150℃; 3—老化 160℃; 4—老化 170℃; 5—老化 180℃; 6—老化 190℃

图 4 不同老化温度沥青  $G^*/\sin \delta$  频率扫描曲线

由图 4 可以看出,70℃ 沥青  $G^*/\sin \delta$  明显高于 58℃ 的  $G^*/\sin \delta$ ,这是因为沥青随着温度的升高而逐渐软化,其弹性成分减小而黏性增加,其高温抗变形能力减小所致。另外,随着加载频率的增加,沥青  $G^*/\sin \delta$  均呈逐渐增大的趋势,而与未老化沥青相比,沥青老化后的  $G^*/\sin \delta$  值显著增加,这是由于老化使沥青中的轻质组分一部分在热氧作用

下发生逸出,另一部分转化为沥青质等大分子重质成分,沥青弹性增加,高温抵抗变形的能力提高所致<sup>[12]</sup>。

## 2.2 老化对重复蠕变恢复试验参数的影响

### 2.2.1 老化对累计应变的影响

不同老化条件下不同应力作用下的胶粉改性沥青加卸载 50 次的累积应变如图 5 所示。

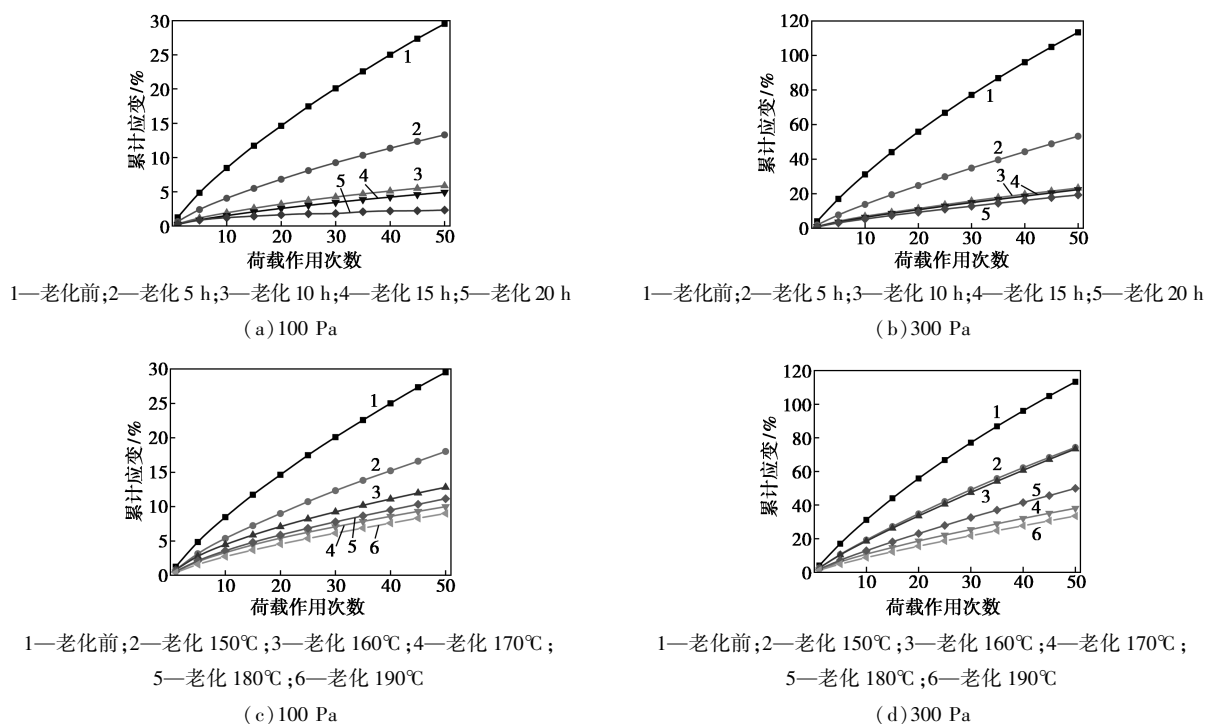


图 5 不同老化条件下沥青累计应变与荷载作用次数关系

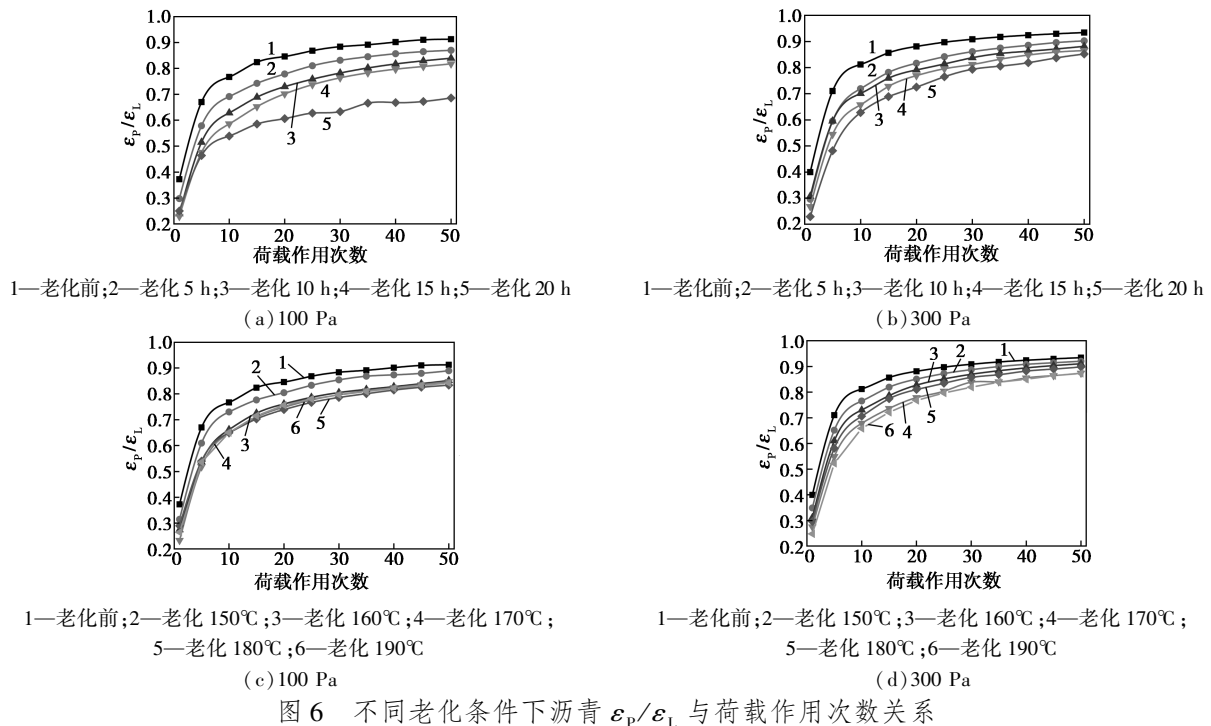
由图 5 可以看出,沥青的累计应变随应力和荷载作用次数的增加而明显增长,这也与道路实际情况中重载交通易导致车辙破坏现象相符。相同应力和荷载作用次数下,随着老化时间或老化温度的增加,沥青累计应变呈逐渐减小的趋势,沥青抗变形能力提高。另外,180℃ 沥青的累计应变值小于 170℃ 的累计应变值,这也进一步验证了沥青在 180℃ 下的特殊流变性。在同一应力条件下,相比老化温度的增长对沥青累计应变值的影响,沥青随老化时间的延长,其累计应变值更小,说明老化时间对沥青累计应变的影响更为显著。

### 2.2.2 老化对 $\varepsilon_p/\varepsilon_L$ 的影响

在蠕变试验恢复过程中,随着时间的延长,沥青中的弹性部分逐渐得到恢复,这是由于沥青黏弹特性的存在,使其具有一定的延迟弹性性能。将沥青恢复阶段的残余应变定义为  $\varepsilon_p$ ,沥青恢复阶段初始应变定义为  $\varepsilon_L$ ,以  $\varepsilon_p/\varepsilon_L$  的比值表征沥青的变形恢复能力大小, $\varepsilon_p/\varepsilon_L$  值越小,则沥青变形恢复能力越大<sup>[12,14]</sup>。

不同老化条件下沥青  $\varepsilon_p/\varepsilon_L$  与荷载作用次数的关系如图 6 所示。

由图 6 可以看出,胶粉改性沥青在老化条件下及不同应力加载过程中,沥青  $\varepsilon_p/\varepsilon_L$  在加载初期均随着加载次数的增加而显著增长,并逐渐趋于平稳。这是由于随着加载次数的增加,沥青出现疲劳,不可恢复变形增大,沥青变形恢复能力变差<sup>[13]</sup>。在老化的影响下,沥青  $\varepsilon_p/\varepsilon_L$  在不同应力条件下的值相差不大,说明应力对沥青变形恢复能力影响较小。在同一应力、荷载作用次数下,随着老化温度的增加或老化时间的延长,沥青  $\varepsilon_p/\varepsilon_L$  均逐渐减小,沥青变形恢复能力提高,这是由于老化作用使沥青变硬所致<sup>[14]</sup>。另外,由图 6(c) 和图 6(d) 可以看出,不同老化温度下沥青变形恢复能力相差不明显,这是因为沥青中的蜡在高温下变为熔融状态,沥青变软,而老化作用又使沥青中大分子质量分数增加导致沥青变硬,两种作用相互抵消,因此,老化温度对沥青变形恢复能力的影响较小。



### 2.3 扫描电镜分析

沥青及胶粉老化前后扫描电镜图如图 7 所示。

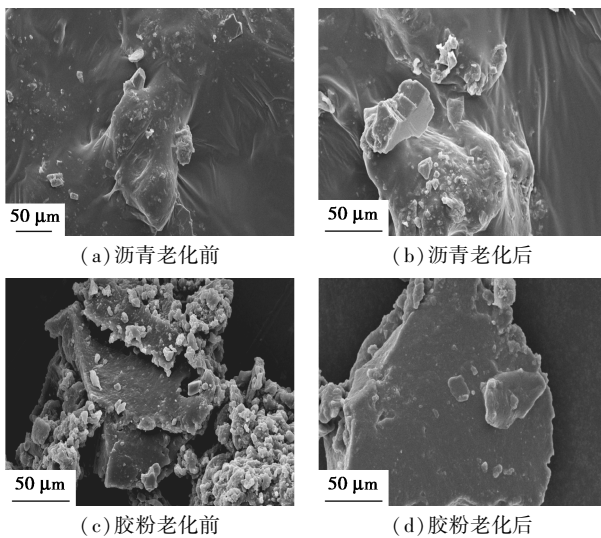


图 7 沥青及胶粉老化前后扫描电镜图

由图 7(a) 和图 7(b) 可以看出, 胶粉改性沥青老化前, 沥青与胶粉能够很好地共混, 而老化后的沥青对于胶粉的包裹明显变差, 其共混程度降低。这是因为老化后沥青中的轻质组分逐渐转变为更大分子质量的胶质与沥青质, 而胶质与沥青质相比于芳香分等轻质组分, 对胶粉的吸附与混溶能力较差, 从而使沥青流变性能发生改变<sup>[14-15]</sup>。胶粉在 TFOT 单独老化后的表现形貌图如图 7(d) 所示。由图 7(d) 可以看出, 胶粉单独老化后, 表面细小团聚颗粒发生分离, 颗粒之间距离增加, 内部孔隙发生大量闭合, 同时胶粉颗粒在

热氧作用下发生碳化, 失去了原有的弹性。由图 7(b) 和图 7(c) 可以看出, 胶粉改性沥青老化后, 胶粉的结构与老化前相比并没有发生明显改变, 由此说明胶粉改性沥青中的胶粉可以减小老化作用的影响, 仍保持一定的弹性, 从而使沥青老化后也具有较好的弹性性能。

### 3 结论

(1) 老化时间和老化温度的增加均会加深沥青老化程度, 老化使得沥青的复数剪切模量和车辙因子逐渐升高, 相位角减小, 沥青弹性增加, 高温抗车辙能力得到改善。

(2) 老化作用对胶粉改性沥青的累计变形减小, 沥青弹性增大, 其抗变形能力得到提高。相比于老化温度, 老化时间对胶粉改性沥青的变形恢复能力的影响更为显著。

(3) 老化过程中胶粉仍存在强烈的溶胀与降解反应, 此作用导致胶粉改性沥青产生的流变特性规律与老化趋势相反。

(4) 老化作用使胶粉与沥青的结合情况劣化, 从而使沥青的流变性能发生改变。沥青中的胶粉受老化影响较小, 可以使胶粉改性沥青老化后仍能保持一定的弹性性能。

### 参考文献

- [1] Singh B, Kumar L, Gupta M, *et al.* Effect of activated crumb rubber on the properties of crumb rubber-modified bitumen[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2013, 129(5): 2821-2831.

(下转第 111 页)

法制备:催化剂粒径范围为 1.3~3.0 mm;堆比重为 1.8 g/mL;比表面积为 32 m<sup>2</sup>/g;活性组分 Ni 的质量分数为 59%;H<sub>2</sub>,质量分数为 99.95%,常州华阳气体厂生产;其他原料为分析纯试剂。

## 1.2 仪器

GCMS-2010 型气质联用仪,日本 Shimadzu 公司生产;A90 型气相色谱仪,上海仪盟电子科技有限公司生产;固定床微反装置,自制,流程如图 1 所示。

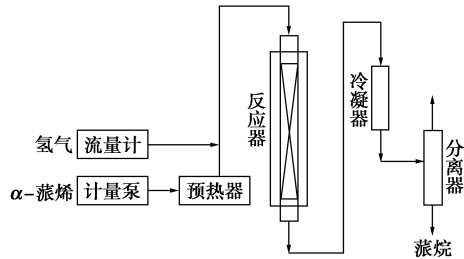


图 1  $\alpha$ -蒎烯固定床加氢装置

## 2 实验方法

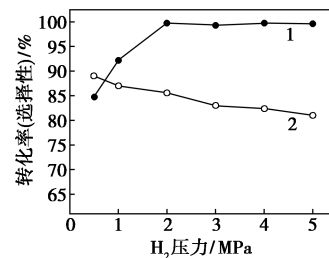
将 20 mL 自制的骨架镍催化剂填充在内径为 10 mm 的固定床反应器中,在 200℃ 的氢气流(流量为 20 mL/min)中活化 4 h。然后调节反应器至设定反应温度并设定氢气流量,待床层温度稳定后, $\alpha$ -蒎烯经计量泵以一定流量给料。待反应稳定后,收集样品。用 GCMS-2010 型气质联用仪(日本 Shimadzu 公司生产)、A90 气相色谱仪(上海仪盟电子科技有限公司生产)对产物进行定性定量分析,SE-30 毛细管柱(30 mm×0.25 mm×0.25 mm),进样口温度为 250℃,FID(离子火焰)检测器,温度为 250℃,N<sub>2</sub> 为载气。

## 3 结果与分析

利用制备的骨架镍催化剂考察  $\alpha$ -蒎烯固定床加氢制顺式蒎烷工艺。考察了氢气压力、反应温度、氢气用量及  $\alpha$ -蒎烯空速(LHSV)等各种反应条件对  $\alpha$ -蒎烯加氢反应的影响。

### 3.1 H<sub>2</sub> 压力对 $\alpha$ -蒎烯加氢反应的影响

反应压力对  $\alpha$ -蒎烯加氢反应的影响如图 2 所示。从图 2 中可以看出,在控制反应温度为 150℃ 的条件下,当反应压力低于 2 MPa 时,原料的转化不完全;当反应压力大于 2 MPa 时, $\alpha$ -蒎烯的转化率均大于 98%,制备的骨架镍催化剂在  $\alpha$ -蒎烯固定床加氢反应中具有较高的催化活性。然而,顺式蒎烷的选择性随着反应压力的增加呈逐渐降低的趋势,说明较高的反应压力有利于反式蒎烷的生成。所以在反应中氢气压力设定为 2 MPa,相比于文献[18]中报道的 8 MPa,反应压力显著降低,改善了生产过程的安全性。



1— $\alpha$ -蒎烯的转化率;2—顺式蒎烷的选择性

图 2 氢气压力对反应的影响

反应条件:骨架镍催化剂用量为 20 mL,反应温度为 150℃,氢气与  $\alpha$ -蒎烯摩尔比为 20, $\alpha$ -蒎烯的液时空速为 0.75 h<sup>-1</sup>。

(上接第 109 页)

- [2] Wang Qiang, Li Shuo, Wu Xiaoyu, et al. Weather aging resistance of different rubber modified asphalts [J]. Construction and Building Materials, 2016, 106:443-448
- [3] Ibrahim I M, Fathy E S, Elshafie M, et al. Impact of incorporated gamma irradiated crumb rubber on the short-term aging resistance and rheological properties of asphalt binder [J]. Construction and Building Materials, 2015, 81:42-46.
- [4] 冯业龙,李秋飞,张玉贞,等.发育时间对橡胶沥青性能的影响[J].石油炼制与化工,2017,48(3):38-42.
- [5] Lee S J, Chandra K A, Akisetty S N. The effect of crumb rubber modifier (CRM) on the performance properties of rubberized binders in HMA pavements [J]. Construction and Building Materials, 2008, 22(7):1368-1376.
- [6] Shen Junan, Amirhanian S, Xiao Feipeng, et al. Influence of surface area and size of crumb rubber on high temperature properties of crumb rubber modified binders [J]. Construction and Building Materials, 2009, 23(1):304-310.

- [7] 刘延军,叶志刚,张玉贞.橡胶粉改性沥青老化性能研究[J].施工技术,2017,46(11):53-56.
- [8] 臧芝树,蔡燕霞.模拟沥青老化全过程及老化特性研究[J].路基工程,2017,(3):129-132.
- [9] 齐亚妮,张广泰.橡胶沥青热老化随老化温度的变化规律研究[J].中外公路,2013,33(2):221-223.
- [10] 李宁利,赵新坡,孙吉书,等.老化对橡胶沥青高温流变性能的影响[J].公路,2015,(2):165-168.
- [11] 王岚,陈刚,邢永名,等.老化对胶粉和 SBS 改性沥青流变性能的影响[J].建筑材料学报,2015,18(3):499-504.
- [12] 文思源.废旧轮胎胶粉改性沥青热老化性能研究[J].公路交通科技,2016,32(2):34-39.
- [13] 栗培龙,丁湛,陈冲.橡胶粉在热沥青中的溶胀降解特性分析[J].华南理工大学学报:自然科学版,2016,44(12):97-103.
- [14] 崔亚楠,于庆年,韩吉伟,等.盐冻循环条件下改性沥青的微观结构及重复蠕变特性[J].复合材料学报,2017,34(5):1137-1145.
- [15] 王岚,王宇,邢永明,等.短期老化对橡胶粉改性沥青流变性能的影响[J].材料工程,2016,44(1):54-59. ■