

改性废轮胎橡胶粉对温拌沥青特性影响的研究

张战军¹, 周鑫杰¹, 黄港竣¹, 柯海³, 温丽媛^{1,2*}, 陈小平^{1,2}

(1. 广东石油化工学院化学工程学院, 广东 茂名 525000;

2. 广东省石油化工污染过程与控制重点实验室, 广东 茂名 525000;

3. 广东省公路管理局茂名沥青储运中心, 广东 茂名 525000)

摘要:采用高速剪切法制备废橡胶粉改性温拌沥青,并对添加温拌剂 E26 和 DWMA 胶粉的改性沥青进行短期模拟老化试验。研究表明,加入温拌剂 E26 和 DWMA 改变了沥青四组分的含量,沥青内部结构未发生明显变化;短期老化后,针入度和延度减小,软化点升高;芳香分质量分数降低,胶质和沥青质质量分数增多。对比发现,添加 DWMA 温拌剂的胶粉改性沥青,老化前后三大指标和四组分变化幅度最小,官能团减小幅度最小,说明抗老化能力优于添加 E26 和未添加温拌剂的改性沥青。

关键词:废橡胶粉;胶粉改性沥青;短期老化;温拌剂

中图分类号:TU535

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2022)05-0192-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.05.037

Research on impact of modified spent rubber powder on properties of warm mix asphalt

ZHANG Zhan-jun¹, ZHOU Xin-jie¹, HUANG Gang-jun¹, KE Hai³, WEN Li-yuan^{1,2*}, CHEN Xiao-pin^{1,2}

(1. College of Chemical Engineering, Guangdong University of Petrochemical Technology, Maoming 525000, China;

2. Guangdong Provincial Key Laboratory of Petrochemical Pollution Process and Control, Maoming 525000, China;

3. Maoming Asphalt Storage and Transportation Center, Guangdong Highway Administration, Maoming 525000, China)

Abstract: Spent rubber powder modified warm mix asphalt is prepared by high-speed shearing method. The short-term simulated aging test is performed to the modified asphalt added with warm mix agent E26 and DWMA rubber powder, respectively. Research results indicate that the addition of E26 or DWMA has changed the content of four components of asphalt, but has no obvious impact on the internal structure of asphalt. After short-term aging, the penetration and ductility of the asphalt drop while its softening point increase. The mass fraction of aromatics in the asphalt decreases, and the mass fractions of gum and asphaltene increase. Through comparison among the asphalts with E26, DWMA and without any warm mixing agent, it is found that the rubber powder modified asphalt with addition of DWMA warm mixing agent has changed the smallest in three indexes and four components before and after short-term aging, and reduce the smallest in functional groups. It is indicated that the anti-aging ability of the rubber powder modified asphalt with DWMA warm mixing agent is better than that with warm mix agent E26 and without any warm mixing agent.

Key words: spent rubber powder; rubber powder modified asphalt; short-term aging; warm mixing agent

道路橡胶沥青是由沥青、废轮胎胶粉和各种外加剂高温剪切混合而成^[1]。不仅实现了对废旧轮胎橡胶的回收利用,而且改善了纯沥青的性能^[2]。橡胶沥青一直是路面行业的研究热点。

废轮胎橡胶粉对沥青混合料性能的影响因素有干法或湿法混合工艺、胶粉粒径、掺入量、反应温度以及作用时间等。Wang 等^[3]研究了高掺量胶粉制备橡胶沥青的高低温流变性能,并通过傅里叶红外、扫描电镜揭示了其改性机理。Xia^[4]研究了不同加工工艺条件下胶粉改性沥青性能和交联结构的影响

规律,建立了交联结构与橡胶沥青性能的关系模型,得出橡胶粉在沥青中膨胀可形成连续结构,但反应超过 200℃,60 min 会导致橡胶粉严重降解。Tan 等^[5]考察了有机蒙脱土对橡胶粉改性沥青高温性能、抗老化性能和贮存稳定性的影响,胶粉改性沥青各项性能指标达到要求时有机蒙脱土最佳掺量为 3%~4%。冯新军^[6]基于废胶粉改性沥青存储性能差等缺点,采用双氧水对胶粉进行改性,得出了双氧水处理胶粉的最佳工艺参数。

目前,传统的橡胶沥青在使用过程中存在以下

收稿日期:2021-05-20;修回日期:2022-03-04

基金项目:应用型科技专项(2019018013)

作者简介:张战军(1986-),男,在读博士,实验师,主要从事劣质油加工的研究,727187783@qq.com;温丽媛(1985-),女,硕士,高级实验师,研究方向为固体废弃物回收与利用,通讯联系人,117301165@qq.com。

缺点:在高温下易降解,不能长期储存^[7],经过一定时间后,其性能将显著降低^[8];沥青橡胶的生产过程大多是现场生产,必须在施工现场增加足够的工作面才能完成沥青橡胶的生产^[9-10];由于橡胶改性沥青黏度过大、施工和易性差,阻碍了橡胶沥青推广。温拌沥青技术可有效降低拌合和压实温度,同时具有良好的服务质量和耐久性等特点。温拌技术与橡胶沥青相结合是一个双赢的组合。

笔者对制备的橡胶沥青进行常规物理性能测试,研究其宏观物理力学性能。利用傅立叶变换红外反射光谱(FT-IR)和四组分分析法(SARA)分析了其微观特征。

1 试验部分

1.1 试验材料

茂名沥青储运中心生产的70#沥青,其技术指标如表1所示;40目橡胶粉,其性能指标如表2所示;E26温拌剂(固体)和DWMA温拌剂(液体)。

表1 70#沥青技术指标

测试指标	试验结果	质量指标	测试方法
针入度(25℃)/0.1 mm	69.3	60~80	GB/T 4509
软化点/℃	48.3	44~57	GB/T 4507
延度(15℃)/cm	120	>100	GB/T 4508
蜡质量分数/%	1.96	≤3	GB/T 0425
薄膜烘箱试验(163℃/5 h)			GB/T 5304
质量变化/%	0.4	≤0.8	
针入度比/%	66.5	≥55	
延度/cm	14.7	≥10	

表2 40目橡胶粉性能指标

检测项目	测试结果	技术指标	测试方法
灰分/%	7.4	≤8	GB/T 4498
丙酮抽出物/%	5.1	≤22	GB/T 3516
含水质量分数/%	0.5	<1	GB/T 5757
金属质量分数/%	0.02	≤0.03	GB/T 9874
炭黑质量分数/%	32.4	≥28	GB/T 14837
橡胶烃质量分数/%	54.2	≥25	GB/T 14837

1.2 试验仪器

针入度测定仪(DSY-030)、软化点测定仪(JSN0101)、延度测定仪(JSN0201)、薄膜烘箱

(JSN0401),均为湖南津市石油化工仪器有限公司生产;傅里叶变换红外光谱仪(Nicolet 6700型),美国赛默飞世尔科技公司生产;同步热分析仪(STA449F3型),德国耐驰公司生产;薄层色谱分析仪(IATROSCANMK-6s型),日本雅特隆公司生产。

1.3 试验方法

1.3.1 温拌橡胶沥青的制备

①称取一定量的基质沥青在130℃烘箱中加热到流动状态;②按照比例加入增塑剂和改性剂于胶粉中搅拌均匀;③将改性的胶粉加入基质沥青中,控制温度为180~190℃,4 500 r/min高速剪切45 min;④将制好的橡胶沥青放入烘箱中溶胀1 h;⑤取出橡胶沥青,按比例加入温拌剂并充分搅拌10 min得到温拌橡胶沥青。

1.3.2 老化试验

采用GB/T 5304橡胶沥青样品进行旋转短期热老化试验,温度为(163±1)℃,试样量为(50±0.5)g,时间为300 min。

1.3.3 三大指标试验

针入度:采用GB/T 4509中所述方法测试针入度,载荷量为(100±0.05)g,温度为(25±0.1)℃,时间为5 s。

软化点:采用GB/T 4507中所述方法测试软化点。

延度:采用GB/T 4508中所述方法测试5℃延度,拉伸速率为1 cm/min。

1.3.4 四组分试验

利用棒薄层色谱分析仪对橡胶沥青的饱和分、芳香分、胶质和沥青质进行测定,四组分分析含量计算采用面积归一法。

1.3.5 红外光谱表征

(1)用四氯化碳(CCl₄)试剂将0.1 g改性沥青样品充分溶解于2 mL CCl₄试剂中;(2)试样完全溶解后,滴2滴在溴化钾(KBr)晶片上,风干。(3)设置波束采集区间为400~4 000 cm⁻¹,扫描次数为32次,分辨率为4 cm⁻¹,采集数据。

2 结果与讨论

2.1 老化前后温拌橡胶沥青三大指标测试

老化前和短期老化后橡胶沥青及E26温拌橡胶沥青、DWMA温拌橡胶沥青的针入度、软化点及延度测试结果如表3~表5所示。

表 3 老化前后胶粉改性沥青针入度

沥青种类	老化前针入度/老化后针入度/ 0.1 mm		针入度比
	橡胶沥青	46.7	
2% E26 橡胶沥青	59.4	57.1	0.96
0.4% DWMA 橡胶沥青	42.0	41.2	0.98

表 4 老化前后胶粉改性沥青软化点

沥青种类	老化前软化点/老化后软化点/ ℃		软化点 增量/℃
	橡胶沥青	68.0	
2% E26 橡胶沥青	71.8	78.5	6.7
0.4% DWMA 橡胶沥青	67.8	70.5	2.7

表 5 老化前后胶粉改性沥青延度(5℃)

沥青种类	老化前延度/老化后延度/ cm		延度比
	橡胶沥青	5.0	
2% E26 橡胶沥青	5.5	4.9	0.89
0.4% DWMA 橡胶沥青	5.2	5.1	0.98

由表 3 可以看出,3 种沥青短期老化后针入度均有不同程度减小,这是由于经过老化后,沥青中的轻组分饱和分及芳香分蒸发减少,沥青质相应增多,沥青变硬,沥青内部胶体结构发生从溶胶型到溶凝胶型再到凝胶型转变。对比老化前后针入度比,添加 DWMA 温拌剂后,老化后针入度影响较小。

由表 4 可知,短期老化后,软化点都有提高,表明沥青组分中的小分子物质减少,胶质和沥青质的质量分数提高,内部结构发生硬化,导致软化点增加。分析老化前后软化点增量变化,加入 E26 温拌后,老化前后软化点变化最大,说明轻组分损失最多。

由表 5 可知,与老化前对比,短期老化后延度变小,这是因为热氧老化过程中进一步促进橡胶粉与沥青的溶胀过程,引发橡胶分子链之间的断裂和交联,导致氧化反应过程加速、饱和分和芳香组分减少、含氧官能团增加、沥青的延展性和粘接性降低,表现为延度变小^[11]。从老化前后延度比可看出,添加 DWMA 温拌剂,短期老化后对沥青延展性影响较小,说明加入温拌剂 DWMA 可提高橡胶沥青的抗老化能力。

2.2 红外光谱分析

2.2.1 温拌剂 E26 及 DWMA 红外光谱分析

固体温拌剂 E26 和液体温拌剂 DWMA 的红外光谱图如图 1 所示。

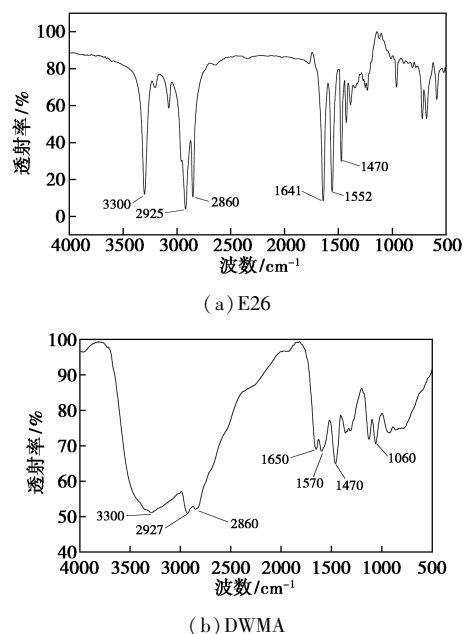
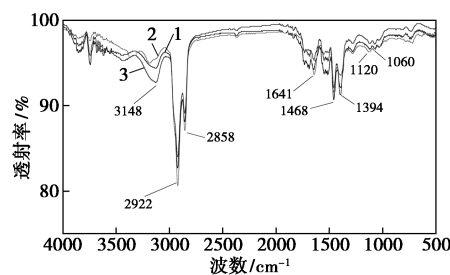


图 1 E26、DWMA 温拌剂的红外光谱图

由图 1 中可以看出,E26 和 DWMA 含有烷烃、脂肪烃、环烷烃等组合多样的—CH 基团。在 3300 cm^{-1} 处有明显的—OH 特征吸收峰, 2927 cm^{-1} 和 2860 cm^{-1} 处吸收峰分别为亚甲基 C—H 键的伸缩振动和烷烃的 C—H 伸缩振动引起的。 1650 cm^{-1} 附近为 C=O 的吸收峰,E26 谱图中的峰明显强于 DWMA。E26 和 DWMA 均在 1470 cm^{-1} 处有明显的吸收峰,为碳氢键的脂肪族—CH₃ 和—CH₂ 的弯曲振动。可以推断出,温拌剂 E26 和 DWMA 均含有脂肪族烃类基团,含有极性和非极性组分;非极性成分为亲油组分,—OH 等基团为极性成分即亲水基团。

2.2.2 老化前后胶粉改性沥青红外光谱分析

老化前胶粉改性沥青的红外光谱图如图 2 所示。



1—橡胶沥青;2—2% E26 橡胶沥青;3—0.4% DWMA 橡胶沥青

图 2 老化前胶粉改性沥青红外光谱

由图2可知,橡胶沥青和温拌橡胶沥青的峰位相同,没有新的吸收峰。饱和烷烃的化学官能团主要分为C—H振动和C—C骨架振动。C—H振动包括C—H伸缩振动(吸收峰在 $3\ 000\sim 2\ 850\text{ cm}^{-1}$ 范围内)和C—H变角振动($1\ 460\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\ 370\text{ cm}^{-1}$ 附近)。相反,C—C骨架振动的吸收峰出现在 $1\ 100\sim 1\ 020\text{ cm}^{-1}$ 范围内。碳碳双键(C=C)的伸缩振动吸收峰主要出现在 $1\ 700\sim 1\ 370\text{ cm}^{-1}$ 范围内,而芳香环的C=C伸缩振动吸收峰主要出现在 $1\ 610\sim 1\ 370\text{ cm}^{-1}$ 范围内,这是由于 π -共轭体系的存在^[12]。烯烃(反式)C—H平面外弯曲振动带相对稳定,主要在 965 cm^{-1} 处;羰基(C=O)吸收峰主要出现在 $1\ 800\sim 1\ 650\text{ cm}^{-1}$ 区间^[13]。

橡胶沥青和温拌橡胶沥青样品红外光谱如图3所示。由图3中可以看出, $1\ 394$ 、 $1\ 468$ 、 $2\ 858\text{ cm}^{-1}$ 和 $2\ 922\text{ cm}^{-1}$ 处可见吸收峰,其中 $1\ 394\text{ cm}^{-1}$ 和

$1\ 468\text{ cm}^{-1}$ 属于甲基($-\text{CH}_3$)弯曲振动。同时, $2\ 858\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰是由烷烃的C—H伸缩振动引起的, $2\ 923\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰是由亚甲基C—H键的伸缩振动引起的; $1\ 060\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\ 120\text{ cm}^{-1}$ 处为C—C骨架振动的吸收峰,在 $1\ 641\text{ cm}^{-1}$ 波长处的吸收峰由羰基(C=O伸缩)振动引起的, $3\ 148\text{ cm}^{-1}$ 处为—OH吸收峰。

综合分析表明,温拌橡胶沥青中的胶粉、温拌剂与沥青是物理共混,三者之间几乎没有化学反应。

通过图3对比可以发现,不论是橡胶沥青还是添加温拌剂的橡胶沥青老化前后的吸收峰的位置基本上没有变化,官能团的数量没有发生改变。位于 $2\ 922\text{ cm}^{-1}$ 和 $2\ 858\text{ cm}^{-1}$ 处的碳氢键的吸收峰均有所减弱。从图3(c)中可以看出,DWMA温拌橡胶沥青在 $1\ 641\text{ cm}^{-1}$ 以及 $1\ 468\text{ cm}^{-1}$ 处的峰强度减少,说明饱和分减少,是由于其在老化过程中高温挥发。而从图3(b)中可以看出,E26温拌橡胶沥青位于 $1\ 645\text{ cm}^{-1}$ 及 $1\ 651\text{ cm}^{-1}$ 处的羰基伸缩的吸收峰又变得突出了一点,这是由于老化过程中吸收了大量热量,而是分子断裂形成了自由基,自由基发生氧化反应,自由基又容易发生消除反应生成羰基。在老化过程中,烷基侧链容易发生断裂以及脱氢缩合等反应,导致沥青中的化学组分改变,从而使沥青老化。芳香分、沥青质会增多,而饱和分会减少,在沥青三大指标中表现为针入度、延度下降而软化点升高。

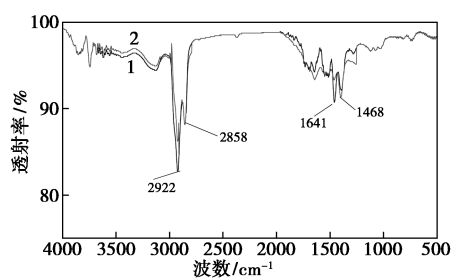
2.3 四组分分析

各沥青组分测试结果如表6所示。

表6 各沥青组分测试结果 $w/\%$

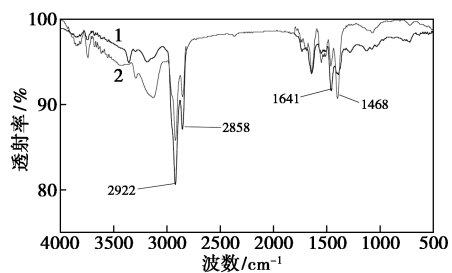
沥青种类	饱和分	芳香分	胶质	沥青质
老化前橡胶沥青	6.10	21.03	43.51	29.36
老化后橡胶沥青	6.49	18.75	45.49	30.28
老化前 E26 橡胶沥青	5.47	22.37	41.09	31.07
老化后 E26 橡胶沥青	5.94	19.34	41.38	33.34
老化前 DWMA 橡胶沥青	6.02	22.00	40.42	31.57
老化后 DWMA 橡胶沥青	6.88	21.00	40.03	32.09

由表6可知,老化前,加入温拌剂E26或DWMA的橡胶沥青中芳香分的质量分数均高于不添加温拌剂的橡胶沥青,沥青质的质量分数均较低。老化导致芳香烃分子断裂,部分支链分子结构重组成链分子结构,增加了沥青的极性成分,引发沥青轻组分向重组分的迁移。老化后未加温拌剂的橡胶



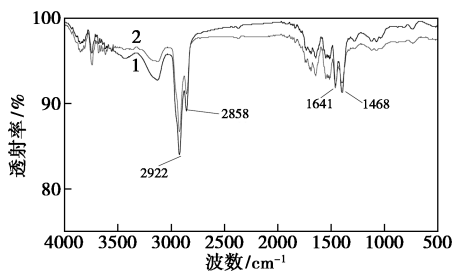
1—老化前橡胶沥青;2—老化后橡胶沥青

(a) 橡胶沥青



1—老化前 E26 橡胶沥青;2—老化后 E26 橡胶沥青

(b) E26 橡胶沥青



1—老化前 DWMA 橡胶沥青;2—老化后 DWMA 橡胶沥青

(c) DWMA 橡胶沥青

图3 老化前后胶粉改性温拌沥青红外光谱图

沥青芳香分明显减少,胶质和沥青质明显增多。而加入温拌剂 E26 或 DWMA 后,根据相似相容原理,吸附与其成分相近的组分,沥青中饱和分和芳香分的质量分数增加,温拌剂能更好地分散于胶质和沥青质之间,降低了沥青胶团的大量聚集,提高了温拌橡胶沥青抗老化能力。从四个组分老化前后的变化可以看出,加入温拌剂 DWMA,老化前后饱和分、芳香分、胶质和沥青质的变化较小,说明添加温拌剂 DWMA 的抗老化能力优于添加温拌剂 E26。与前面红外光谱及三大指标测定的结果相一致。

3 结论

(1)短期老化 5 h 后,3 种沥青针入度均减小,软化点增大,延度降低;添加 DWMA 温拌剂后,老化后沥青三大指标影响较小,说明有效提高了抗老化能力。

(2)通过红外谱分析得出,添加温拌剂 E26 和 DWMA 后,沥青内部没发生明显的化学变化,官能团的位置没有变化,只是相似者相容,吸收峰的强度有变化。

(3)老化导致胶粉改性沥青发生氧化与缩合反应;使分子间发生断裂与重组,四组分的质量分数发生了变化,通过三大指标的测试及四组分质量分数的测定发现,添加温拌剂 DWMA 的抗老化能力优于添加温拌剂 E26 和未添加温拌剂的橡胶沥青。

参考文献

- [1] Wen Y, Liu Q, Chen L. Review and comparison of methods to assess the storage stability of terminal blend rubberized asphalt binders [J]. *Constr Build Mater*, 2020, 258: 119586.
- [2] Nanjegowda V H, Biligiri K P. Recyclability of rubber in asphalt roadway systems: A review of applied research and advancement in technology [J]. *Resour Conserv Recycl*, 2020, 155: 104655.
- [3] Wang G Q, Wang X Q, Lv S T. Laboratory investigation of rubberized asphalt using high-content rubber powder [J]. *Materials*, 2020, 13(19): 4437-4437.
- [4] Xia C Y, Chen M Y, Geng J G. Swelling and degradation characteristics of crumb rubber modified asphalt during processing [J]. *Mathematical Problems in Engineering*, 2021, 20(21): 1125-1136.
- [5] Tan Z H, Wang J J, Shi Z N. Laboratory investigation on effects of organic montmorillonite on performance of crumb rubber modified asphalt [J]. *Journal of Central South University*, 2021, 27(12): 3888-3898.
- [6] 冯新军, 李旺. 基于正交试验的双氧水处理废胶粉改性沥青工艺参数研究 [J]. *公路*, 2021, 66(1): 273-279.
- [7] 王廷国. 废胶粉改性沥青及沥青混合料的研究 [D]. 长春: 吉林大学, 2015.
- [8] Zhou T, Kabir S F, Cao L, et al. Comparing effects of physisorption and chemisorption of bio-oil onto rubber particles in asphalt [J]. *J Clean Prod*, 2020, 273: 123112.
- [9] 冷静波. 温拌橡胶沥青性能改善试验研究 [D]. 长沙: 长沙理工大学, 2017.
- [10] 曹荣吉, 陈荣生. 橡胶沥青及断级配混合料的试验研究 [D]. 南京: 东南大学, 2019.
- [11] 黄征. 温拌橡胶沥青胶结料短期热老化及其流变性能研究 [D]. 广州: 广州大学, 2019.
- [12] Li B, Huang W, Tang N, et al. Evolution of components distribution and its effect on low temperature properties of terminal blend rubberized asphalt binder [J]. *Constr Build Mater*, 2017, 136: 598-608.
- [13] Hou X, Lv S, Chen, Z. Applications of Fourier transform infrared spectroscopy technologies on asphalt materials [J]. *Measurement*, 2018, 121: 304-316. ■
- [14] Jiande C, Feng Z, Shao J, et al. Interfacial interaction between FeOOH and NiFe LDH to modulate the local electronic structure for enhanced OER electrocatalysis [J]. *ACS Catal*, 2018, 8: 11342-11351.
- [15] Sören D, Fabio D, Malte K, et al. Molecular understanding of the impact of saline contaminants and alkaline pH on NiFe layered double hydroxide oxygen evolution catalysts [J]. *ACS Catal*, 2021, 11: 6800-6809.
- [16] Anil A K, Chia-Hui Y, Kum-Yi C, et al. Binder-free heterostructured NiFe₂O₄/NiFe LDH nanosheet composite electrocatalysts for oxygen evolution reactions [J]. *ACS Appl Energy Mater*, 2020, 3: 10831-10840.
- [17] Yuan F, Zhang E, Liu Z, et al. Hollow CoS_x nanoparticles grown on FeCo-LDH microtubes for enhanced electrocatalytic performances for the oxygen evolution reaction [J]. *ACS Appl Energy Mater*, 2021, 4: 12211-12223.
- [18] Zhou Q, Chen Y, Zhao G, et al. Active-site-enriched iron-doped nickel/cobalt hydroxide nanosheets for enhanced oxygen evolution reaction [J]. *ACS Catal*, 2018, 8: 5382-5390.
- [19] Yu L, Wu L, McElhenny B, et al. Ultrafast room-temperature synthesis of porous s-doped Ni/Fe (oxy) hydroxide electrodes for oxygen evolution catalysis in seawater splitting [J]. *Energy Environ Sci*, 2020, 13: 3439-3446. ■

(上接第 191 页)