

# 胶粉改性沥青的老化及再生

方彬彬,周晶晶,赵基钢,叶园园,周晓龙  
(华东理工大学石油加工所,上海200237)

**摘要:**制备了胶粉改性沥青(CRMA)并在实验室中进行老化,并在老化后的CRMA中添加苯乙烯-丁二烯-苯乙烯三嵌段共聚物(SBS)、橡胶油、胶粉进行再生。以SBS质量分数、橡胶油质量分数、胶粉质量分数以及再生温度作为四因素进行正交实验,并对结果进行极差和方差分析,探究各因素对再生CRMA性质的影响,并对其进行了优化。实验结果表明,各因素对再生CRMA性质影响程度大小依次为:温度>SBS质量分数>橡胶油质量分数>胶粉质量分数;优化结果为:SBS的质量分数为1%,橡胶油的质量分数为6%,胶粉的质量分数为7%,再生温度为200℃,在此方案下制备的再生CRMA各项性质符合中石化CRMA-Ⅲ类标准。

**关键词:**CRMA;正交实验;再生;优化

**中图分类号:**TE626.86

**文献标志码:**A

**文章编号:**0253-4320(2017)01-0075-04

**DOI:**10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2017.01.017

## Aging and regeneration of crumb rubber modified asphalt

FANG Bin-bin, ZHOU Jing-jing, ZHAO Ji-gang, YE Yuan-yuan, ZHOU Xiao-long

(Department of Petroleum Processing, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

**Abstract:** The crumb rubber modified asphalt (CRMA) is prepared and aged in laboratory. The regeneration of aged CRMA is carried out by adding styrene-butadiene-styrene triblock copolymer (SBS), rubber oil and crumb rubber. The effects of SBS, rubber oil, crumb rubber and regenerated temperature on the properties of regenerated CRMA are studied by orthogonal test. The results are analyzed by means of variance and variance analysis. The effects of various factors on the properties of regenerated CRMA are as follows: temperature > mass fraction of SBS > mass fraction of rubber oil > mass fraction of crumb rubber. The properties of regenerated CRMA can meet the standard of CRMA-Ⅲ under the optimal preparation conditions: 1% mass fraction of SBS, 6% mass fraction of rubber oil, 7% mass fraction of crumb rubber and 200℃ of the regeneration temperature.

**Key words:** CRMA; orthogonal experiment; regeneration; optimization

胶粉改性沥青(CRMA)的良好性能使其在我国得到广泛应用。与普通沥青一样在使用过程中也存在老化问题。CRMA的老化过程十分复杂,老化后沥青对骨料的黏附性减弱,表层松散,路面开裂,无法满足路面的使用要求<sup>[1]</sup>。对老化沥青路面的修复会产生大量的废旧物料,对环境造成污染,也会占用土地面积,同时,翻修对沥青、砂石等需求量很大,费用很高。有研究表明,如果能够100%利用这些废料,每年能够减轻23%的生态负担,可节约材料费120亿元<sup>[2]</sup>。

关于普通沥青的再生,许多学者进行了深入研究。Aybike Ongel等<sup>[3]</sup>发现再生沥青的老化速度比基质沥青快,且再生剂的种类对再生沥青的老化行为没有显著影响。Ayman W. Ali等<sup>[4]</sup>认为在一定的老化时间内,延长老化时间,增加老化沥青的掺量对再生剂的再生效果影响不明显。然而,关于CRMA老化后的再生研究却鲜有报道。因此,笔者对老化后的CRMA的再生问题进行了研究,通过正交实验

并采用极差方差分析方法考察了SBS质量分数、橡胶油质量分数、胶粉质量分数以及再生温度等因素对再生CRMA的延度、软化点、针入度影响的主次顺序,并据此优化了再生沥青的制备方案。

## 1 实验部分

### 1.1 实验原料

AH-70 基质沥青,金陵石化生产;胶粉,江苏文昌新材料科技有限公司生产;线型SBS(LG501),天津乐金渤天化学有限责任公司生产;橡胶油,千顺塑胶有限公司生产;废植物油为反复烹炸的棕榈油;FCC油浆,上海高桥石化生产。

### 1.2 实验仪器

FA25 高剪切分散乳化机,FLUKO公司生产;沥青薄膜烘箱(TFOT),上海昌吉地质仪器有限公司生产;SYD-2801E 针入度仪;SYD-2806E 全自动沥青软化点仪;SY-2B 恒温双速沥青延伸仪,无锡市华南实验仪器有限公司生产。

### 1.3 CRMA 的制备与老化

制备工艺:将基质沥青加热至流动状态,将 20% 的胶粉、10% 的 FEO 加入到基质沥青中,在 180℃ 下以 900 r/min 的速度搅拌 20 min。

老化试验:CRMA 的老化试验过程根据《石油沥青薄膜烘箱试验法 GB-T 5304—2001》中所述的方法进行,取 50 g 样品,均匀平铺在直径为 140 mm 的盛样皿中,在 163℃ 下于薄膜烘箱中老化 30 h,制得老化 CRMA。

## 2 结果与讨论

### 2.1 CRMA 的性质

CRMA 老化前后基本性质如表 1 所示。

表 1 CRMA 老化前后样品基本性质

样品	延度(5℃, 5 cm/min)/ cm	软化点 (5℃/min)/ ℃	针入度 (25℃)/ 0.1 mm	运动黏度 (175℃)/ (Pa·s)	弹性恢复 (25℃)/ %
CRMA	19.2	59.0	77.0	2.3	84.0
老化 CRMA	8.8	66.7	36.0	7.8	—
残留比/%	45.8	7.7 <sup>①</sup>	46.8	—	—

注:①软化点增量。

中国石油化工集团公司关于 CRMA 的技术要求如表 2 所示。

表 2 橡胶粉改性道路沥青技术要求

技术指标	I 类	II 类	III 类
针入度(25℃,100 g,5 s)/0.1 mm	25~75	25~75	50~100
延度(5℃,5 cm/min)/cm	≥10	≥10	≥15
软化点 T/℃	≥60	≥55	≥50
运动黏度(175℃)/(Pa·s)	1.5~5.0		
闪点/℃	≥230		
弹性恢复(25℃)/%	≥25	≥20	≥10
RTFOT 后残留物			
质量损失/%	≤0.4		
延度(5℃)/cm	≥40	≥40	≥40

由表 1、表 2 可知,CRMA 的性质达到了中石化 CRMA-III 类的要求。经老化后,沥青的软化点增大 7.7℃,沥青的低温延度为 8.8 cm,残留延度比为 45.8%,针入度为 36(0.1 mm),残留针入度比为 46.8%。由此可见,老化后的 CRMA 软化点得到提高,但延度和针入度性能大幅降低,已经无法满足使用要求,需要对该老化 CRMA 进行再生。

### 2.2 稀释调和组分的选择

根据沥青老化理论,沥青发生老化的根本原因是组分发生了变化,饱和分挥发,芳香分转变为胶质,胶质聚合成沥青质,造成轻组分质量分数降低,

重组分质量分数升高,各组分的比例不协调,导致胶体稳定性下降。补充老化沥青中溶剂组分(轻组分)的质量分数,使之在沥青质周围形成良好的溶剂化层,能够起到一定的稀释调和作用<sup>[5]</sup>。

笔者选择了 3 种不同的稀释调和组分,分别为废植物油、橡胶油、FCC 油浆。以 5% 的比例加入到老化后的 CRMA 中,在 180℃ 下搅拌 20 min 后对其进行常规性质测试,所得结果如表 3 所示。

表 3 不同油品对老化沥青再生效果的影响

稀释调合 组分	延度(5℃, 5 cm/min)/cm	软化点 (5℃/min)/℃	针入度(25℃)/ 0.1 mm
废植物油	10.2	57.3	79.3
橡胶油	12.8	60.0	62.0
FCC 油浆	10.7	61.2	65.0

由表 3 可知,废植物油对老化沥青的低温性能恢复能力一般,还显著降低老化沥青的高温性质,因此,不选择作稀释调和组分;橡胶油和 FCC 油浆对老化沥青软化点和针入度的恢复能力相近,对针入度恢复的同时并没有显著降低软化点,但橡胶油对老化沥青的延度恢复的更好。综合考虑 3 种油品对老化沥青的作用,选用橡胶油作为沥青的稀释调和组分。橡胶油对老化沥青性质具有良好的高温和低温恢复能力与其高质量分数的芳香分有关<sup>[6]</sup>。

### 2.3 正交实验设计

SBS 作为一种聚合物改性沥青材料,能够在高温下不软化,低温下不发脆,具有良好的抗车辙、抗疲劳能力<sup>[7]</sup>;胶粉对沥青具有很好的改性作用,但是与沥青存在相容性问题<sup>[8-9]</sup>;橡胶油能够增大胶粉与沥青的相容性,其较高的芳香分质量分数,还能补充老化沥青中的轻组分,提高沥青胶体体系的稳定性。结合 3 种材料的特点,通过加入 SBS、橡胶油、胶粉对老化 CRMA 进行再生,设计了正交实验,考察其质量分数及温度对老化 CRMA 再生效果的影响,通过前期试验确定了各因素的四个水平,结果如表 4 所示。

表 4 正交实验设计

	1	2	3	4
w(SBS)(A)/%	0.5	0.75	1	1.25
w(橡胶油)(B)/%	2	4	6	8
w(胶粉)(C)/%	3	5	7	9
温度(D)/℃	140	160	180	200

选用了 L<sub>16</sub>(4<sup>4</sup>) 正交表,正交实验的结果如表 5 所示。

表5 正交实验结果

序号	延度(5℃, 5 cm·min <sup>-1</sup> )/cm	软化点 (5℃·min <sup>-1</sup> )/℃	针入度 (25℃)/0.1 mm
1	9.0	69.5	35.4
2	13.4	69.8	42.0
3	13.8	77.0	42.0
4	16.0	76.3	47.0
5	12.5	75.9	39.8
6	14.4	58.2	70.5
7	13.9	73.8	45.6
8	16.6	71.3	48.8
9	14.4	49.6	112.4
10	17.8	68.4	60.0
11	20.2	64.3	52.6
12	14.0	66.6	53.7
13	9.1	83.6	33.0
14	13.5	76.4	42.3
15	19.6	59.8	81.3
16	18.3	62.6	63.8

为了确定各个因素对老化沥青再生效果的影响程度,对试验数据进行极差和方差分析,在90%的置信区间内,对结果进行显著度检验。

### 2.3.1 延度

沥青的5℃延度反映了沥青在低温下的抗裂能力<sup>[10]</sup>。再生改性沥青的延度的极差方差分析和显著度检验结果如表6所示。

表6 延度的极差方差分析和显著度检验结果

	$\bar{X}_1$	$\bar{X}_2$	$\bar{X}_3$	$\bar{X}_4$	$\bar{X}$	$R^{①}$	$SS^{②}$	$f^{③}$	$MS^{④}$	$F^{⑤}$
A	13.1	14.4	16.6	15.1	14.8	3.5	25.52	3	8.51	1.97
B	11.3	14.8	16.9	16.2		5.6	74.48	3	24.83	5.76
C	15.5	14.9	14.6	14.2		1.3	3.60	3	1.20	0.28
D	12.6	14.8	15.6	16.2		3.6	28.68	3	9.56	2.22
误差							12.93	3	4.31	
总计							132.28	15		

$F_{0.1}^{⑥}(3,3) = 5.36$

注:①极差;②平方和;③因素的自由度;④均方;⑤状态值;⑥分位数。

由表6可知, $F_B > F_{0.10}(3,3) > F_D > F_A > F_C$ ,说明在90%的置信区间下橡胶油质量分数对延度的作用显著。 $R_B > R_D > R_A > R_C$ ,即对再生CRMA延度影响程度依次为:橡胶油质量分数>温度>SBS质量分数>胶粉质量分数。改变胶粉的质量分数,再生CRMA的延度极差仅为1.3 cm,说明胶粉质量分数对沥青的延度影响不明显。增大延度的优化组合是 $A_3B_3C_1D_4$ ,即SBS的质量分数为1%,橡胶油的质量分数为6%,橡胶粉的质量分数为3%,温度为200℃。

### 2.3.2 软化点

软化点即沥青试样受热软化而下垂时的温度,用来评价沥青的高温性能<sup>[11]</sup>。再生CRMA的软化

点极差方差分析和显著度检验结果如表7所示。

表7 软化点的极差方差分析和显著度检验结果

	$\bar{X}_1$	$\bar{X}_2$	$\bar{X}_3$	$\bar{X}_4$	$\bar{X}$	$R$	$SS$	$f$	$MS$	$F$
A	73.2	69.8	62.2	70.6	69.0	11.0	268.32	3	89.44	1.31
B	69.7	68.2	68.7	69.2		1.5	5.04	3	1.68	0.02
C	63.7	68.0	68.6	75.5		11.8	286.00	3	95.33	1.39
D	71.6	72.3	71.0	61.0		11.3	342.60	3	114.20	1.67
误差							205.16	3	68.39	
总计							963.66	15		

$F_{0.1}(3,3) = 5.36$

由表7可以看出, $F_{0.1}(3,3) > F_D > F_C > F_A > > F_B$ ,即在90%的置信区间下各因素对软化点的作用都不显著。 $R_C > R_D > R_A > R_B$ ,说明对再生CRMA的软化点影响程度依次为:胶粉质量分数>温度>SBS质量分数>橡胶油质量分数。橡胶油对软化点影响的 $F$ 值仅为0.02,且橡胶油质量分数在2%~8%的变化范围内的软化点差只有1.5℃,说明橡胶油对再生沥青的软化点的影响很小。提高软化点的优化组合为 $A_1B_1C_4D_2$ ,即SBS的质量分数为0.5%,橡胶油的质量分数为2%,胶粉的质量分数为9%,温度为160℃。

### 2.3.3 针入度

针入度表示沥青软硬程度和稠度及抵抗剪切破坏的能力,反映在一定条件下沥青的相对黏度的指标。再生改性沥青的针入度的极差方差分析和显著度检验结果如表8所示。

表8 针入度的极差方差分析和显著度检验结果

	$\bar{X}_1$	$\bar{X}_2$	$\bar{X}_3$	$\bar{X}_4$	$\bar{X}$	$R$	$SS$	$f$	$MS$	$F$
A	41.6	51.2	69.7	55.1	54.4	28.1	1634.64	3	544.88	3.23
B	55.2	53.7	55.4	53.4		2.0	12.12	3	4.04	0.02
C	55.6	54.2	61.4	46.4		15.0	457.92	3	152.64	0.91
D	44.3	44.1	51.4	77.8		33.5	3058.64	3	1019.55	6.05
误差							505.443		168.48	
总计							5371.66	15		

$F_{0.1}(3,3) = 5.36$

由表8可知, $F_D > F_{0.1}(3,3) > F_A > F_C > F_B$ ,在90%的置信区间内温度对针入度的作用显著。 $R_D > R_A > R_C > R_B$ ,说明各因素对再生CRMA的针入度影响程度依次为:温度>SBS质量分数>胶粉质量分数>橡胶油质量分数。温度在140~180℃范围内针入度仅增加4.3 dmm,而在180~200℃范围内针入度突然增大了26.4 dmm,说明高温能极大降低再生CRMA的硬度和黏度,这是因为高温使沥青中的胶粉发生降解,破坏了胶粉的网状结构,产生了大量小分子结构,进入到了沥青体系中<sup>[12]</sup>。提高针入度的优化组合为 $A_3B_3C_3D_4$ ,即SBS的质量分数

为 1%, 橡胶油的质量分数为 6%, 胶粉的质量分数为 7%, 温度为 200℃。

综上所述, 在 90% 的置信区间下, 橡胶油的质量分数对延度的作用显著, 各因素对软化点作用均不显著, 温度对针入度的作用显著。对再生沥青综合性性质影响程度大小依次是: 温度、SBS 质量分数、橡胶油质量分数、胶粉质量分数。

## 2.4 再生方案的优化

对老化后 CRMA 的性质恢复重点依次为: 延度、针入度、软化点。四因素对沥青各项性质恢复的优化条件如表 9 所示。

表 9 优化的再生条件

	$w(\text{SBS}) / w(\text{橡胶油}) /$		$w(\text{胶粉}) /$	
	%	%	%	温度 / ℃
延度 ( $5 \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1}$ )	1	6	3	200
软化点 ( $5^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ )	0.5	2	9	160
针入度 ( $25^\circ\text{C}$ )	1	6	7	200

由表 9 可知, 老化 CRMA 在 SBS 质量分数为 1%, 橡胶油质量分数为 6%, 温度 200℃ 的条件下, CRMA 的延度、针入度都恢复良好, 而软化点指标在该条件下的值为 62.2℃、68.7℃、61.0℃, 达到 CRMA-III 软化点不低于 50℃ 的要求。在各项性质取得最优时的胶粉质量分数分别为 3%、9%、7%。由以上分析可知, 胶粉质量分数对再生 CRMA 的延度影响不明显, 质量分数在 3% ~ 9% 范围内变化时, 延度极差仅为 1.3 cm, 但对软化点和针入度影响明显, 当胶粉质量分数分别为 7%、9% 时, CRMA 的软化点分别为 68.6℃、75.5℃, 针入度分别为 61.4℃、46.4℃ (0.1 mm), 结果表明, 在胶粉质量分数为 9% 时, 再生沥青的针入度不符合标准要求, 因此, 选择 7% 的胶粉质量分数作为再生 CRMA 的优化掺量。综上所述, 优化后的再生方案为: SBS 质量分数为 1%, 橡胶油质量分数为 6%, 胶粉质量分数为 7%, 温度为 200℃。按照该方案制备出再生 CRMA, 基本性质如表 10 所示。

表 10 再生 CRMA 的性质

	延度 ( $5 \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1}$ ) / cm	软化点 ( $5^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ ) / ℃	针入度 ( $25^\circ\text{C}$ ) / dmm	运动 黏度 ( $175^\circ\text{C}$ ) / (Pa·s)	弹性 恢复 ( $25^\circ\text{C}$ ) / %
再生 CRMA	18.9	67	68	3.7	82.3

将再生 CRMA 与 CRMA、老化 CRMA 性质进行对比可知: 再生 CRMA 与老化 CRMA 软化点相比变化不明显, 但延度提高 114.8%, 针入度提高 88.9%, 黏度降低 4.1 Pa·s, 说明该方案对老化沥青的低温性质恢复的很明显, 同时能显著降低老化沥

青的硬度和黏度; 对比再生 CRMA 与未老化 CRMA 可知: 软化点提高了 8℃, 延度减小了 0.3 cm, 针入度降低了 11.7%。说明再生 CRMA 低温性能基本恢复到原来的水平, 同时高温性能得到一定的提高。再生 CRMA 的各项性质都符合中石化 CRMA-III 标准。

## 3 结论

(1) 橡胶油因其较高的芳香分质量分数, 对老化 CRMA 具有很好的稀释调和作用, 促进胶粉颗粒与沥青的相容性, 能够协同地恢复老化 CRMA 的性能。

(2) 通过正交实验得出各因素对延度影响程度依次为: 橡胶油质量分数 > 温度 > SBS 质量分数 > 胶粉质量分数; 对软化点影响程度依次为: 胶粉质量分数 > 温度 > SBS 质量分数 > 橡胶油质量分数; 对针入度影响程度依次为: 温度 > SBS > 胶粉 > 橡胶油。在 90% 的置信区间下, 橡胶油质量分数对延度的作用显著, 各因素对软化点作用均不显著, 温度对针入度的作用显著; 各因素对再生沥青综合性性质影响程度依次是温度、SBS 质量分数、橡胶油质量分数、胶粉质量分数。

(3) 优化的再生方案为 SBS 质量分数为 1%, 橡胶油的质量分数为 6%, 胶粉的质量分数为 7%, 再生温度为 200℃, 按照该方案能够实现老化 CRMA 的再生。

## 参考文献

- [1] 文思源. 废旧轮胎胶粉改性沥青热老化性能研究[J]. 公路交通技术, 2016, 2: 34-39.
- [2] 耿九光. 沥青老化机理及再生技术研究[D]. 西安: 长安大学, 2009.
- [3] Ongel A, Hugener M. Impact of rejuvenators on aging properties of bitumen[J]. Construction and Building Materials, 2015, 94: 467-474.
- [4] Ali A W, Mehta Y A, Nolan A, et al. Investigation of the impacts of aging and RAP percentages on effectiveness of asphalt binder rejuvenators[J]. Construction and Building Materials, 2016, 110: 211-217.
- [5] 余国贤, 周晓龙, 金亚清, 等. 废旧沥青再生剂的实验研究[J]. 石油学报: 石油加工, 2006, 22(5): 96-100.
- [6] 芦军. 沥青路面老化行为与再生技术研究[D]. 西安: 长安大学, 2008.
- [7] 秦鹤年, 朱衍东, 郑鹏宇. 橡胶油的应用与发展[J]. 润滑油, 2009, 24(5): 9-14.
- [8] 王涛, 才洪美, 张玉贞. SBS 改性沥青机理研究[J]. 石油沥青, 2008, 22(6): 10-14.
- [9] 郭朝阳, 何兆益, 曹阳. 废胶粉改性沥青改性机理研究[J]. 石油沥青, 2008, 22(2): 172-176.
- [10] 马玉峰, 林青. 废胶粉改性沥青研究进展[J]. 化工技术与开发, 2008, 37(12): 37-39.
- [11] 张金升, 贺中国, 王彦敏, 等. 道路沥青材料[M]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 2013: 112-182.
- [12] 张小英, 徐传杰, 张玉贞. 剪切温度对橡胶粉-沥青体系热降解规律的影响[J]. 石油炼制与化工, 2010, 41(1): 55-58. ■