

杨永强,康秉铎,郭海东,等.活化胶粉/SBS 复合改性沥青短期老化性能[J].长安大学学报(自然科学版),2021,41(5):23-33.

YANG Yong-qiang,KANG Bing-duo,GUO Hai-dong,et al. Short-term aging performance of activated rubber powder/SBS composite modified asphalt[J]. Journal of Chang'an University(Natural Science Edition),2021,41(5):23-33.

DOI:10.19721/j.cnki.1671-8879.2021.05.003

活化胶粉/SBS 复合改性沥青短期老化性能

杨永强^{1,2},康秉铎²,郭海东¹,马玉安¹,况栋梁²,陈华鑫²

(1. 青海省湟源公路总段,青海 西宁 812100; 2. 长安大学 材料科学与工程学院,陕西 西安 710061)

摘 要:为了探究 SBS 复合改性对活化胶粉改性沥青短期老化性能的影响,采用沥青薄膜加热试验(TFOT)模拟复合改性沥青的短期老化行为,通过软化点、针入度、弹性恢复、黏度和测力延度试验对复合改性沥青老化前后的高温性能、低温性能及施工和易性进行评价;以软化点为主要指标,研究复合改性沥青在不同老化条件下的性能稳定性;结合扫描电镜(SEM)及体式显微镜分析活化胶粉/SBS 复合改性沥青的微观形貌与短期老化性能的关联性。研究表明:活化胶粉/SBS 复合改性沥青经短期老化后的高温性能、低温性能及施工和易性相关指标变化幅度降低,SBS 的加入改善了活化胶粉改性沥青的耐老化性能;活化胶粉/SBS 复合改性沥青的软化点受老化时间及老化温度的影响较小,在不同短期老化条件下具有良好的稳定性;SBS 与沥青形成的网状结构有效减缓了活化胶粉/SBS 复合改性沥青短期老化期间胶粉的二次降解;体式显微镜照片中发现 SBS 的加入使活化胶粉/SBS 复合改性沥青在短期老化过程中保持了相对稳定的多相结构,有助于胶粉和 SBS 降解产物与沥青反应补充沥青中的组分,起到抗老化的目的。

关键词:道路工程;沥青路面;脱硫胶粉;胶粉/SBS 复合改性沥青;短期老化;路用性能

中图分类号:U414

文献标志码:A

文章编号:1671-8879(2021)05-0023-11

Short-term aging performance of activated rubber powder/SBS composite modified asphalt

YANG Yong-qiang^{1,2}, KANG Bing-duo², GUO Hai-dong¹, MA Yu-an¹,
KUANG Dong-liang², CHEN Hua-xin²

(1. Qinghai Huangyuan Highway Section, Xining 812100, Qinghai, China; 2. School of Materials Science and Engineering, Chang'an University, Xi'an 710061, Shaanxi, China)

Abstract: In order to explore the effect of SBS composite modification on the short-term aging performance of activated rubber powder modified asphalt, the short-term aging behavior of composite modified asphalt was simulated by asphalt film heating test (TFOT), and the high-temperature performance, low-temperature performance and workability of composite modified asphalt before and after aging were evaluated by softening point, penetration, elastic recovery, viscosity and force ductility tests. The softening point was taken as the main reference index, and

收稿日期:2021-04-08

基金项目:国家自然科学基金项目(51978546);青海省科技厅科技成果转化专项项目(2020-GX-115)

作者简介:杨永强(1972-),男,陕西杨凌人,高级工程师,E-mail:693354333@qq.com。

通讯作者:况栋梁(1982-),男,湖北武汉人,教授,博士研究生导师,E-mail:kuangdl@chd.edu.cn。

the performance stability of composite modified asphalt under different aging conditions was studied. The correlation was analyzed by scanning electron microscope (SEM) and volume microscope between the micro morphology and short-term aging properties of activated rubber powder/SBS composite modified asphalt. The results show that after short-term aging, the changes of high temperature performance, low temperature performance and workability of activated rubber powder/SBS composite modified asphalt are reduced, and the addition of SBS improves the aging resistance of activated rubber powder modified asphalt. The softening point of activated rubber powder/SBS composite modified asphalt is less affected by the changes of aging time and aging temperature, and the composite modified asphalt has good stability under different short-term aging conditions. The network structure formed by SBS and asphalt effectively slow down the secondary degradation of rubber powder during short-term aging of activated rubber powder/SBS composite modification. The addition of SBS in the microscope show that the activated rubber powder /SBS composite modified asphalt maintain a relatively multi-phase structure in the short term aging process. It is conducive to the rubber powder and SBS degradation products react with asphalt to supplement the components in the asphalt and play an anti-aging role. 5 tabs, 14 figs, 30 refs.

Key words: road engineering; asphalt pavement; desulfurization rubber powder; rubber powder/SBS composite modified asphalt; short-term aging; road performance

0 引言

近年来,随着固废利用新技术在道路行业的迅速发展,以废旧橡胶粉为代表的可再生利用沥青改性材料在土木工程领域得到了广泛的应用^[1-2]。国内外学者针对废旧胶粉改性沥青的改性工艺、路用性能及其在热拌沥青混合料中的应用进行了系统研究^[3-7]。为了进一步提高废旧橡胶的利用效率,改善橡胶沥青的路用性能,许多学者对橡胶粉的活化工艺展开了研究。目前,常用的胶粉活化方法包括微波法、超声法等物理活化法^[7-8]、接枝等化学活化法^[9]、生物法^[10]等。除上述活化方法外,机械力-化学法目前也被应用于胶粉活化^[11]。此外,许多研究者认为,经过脱硫活化后胶粉制备的橡胶沥青储存稳定性和施工和易性得到明显改善^[12-13]。Juganu 等观察活化胶粉改性沥青微观形貌后发现,活化后胶粉在沥青中分布更加均匀,且活化胶粉改性沥青黏度明显降低^[14]。Shatanawi 等研究指出,活化胶粉改性沥青混合料的水稳定性与抗车辙性能比普通橡胶沥青混合料更佳^[15]。解建光等研究认为,活化胶粉改性沥青的黏度和软化点差减小,因此,在生产过程中可以适当增加活化胶粉掺量,减小沥青用量,而且活化胶粉改性沥青混合料的稳定度和动稳定度均明显提高^[16]。以上研究表明,胶粉活化可以改善橡胶沥青的部分性能,但橡胶沥青依然存在施工困

难、耐老化性能差等问题。SBS 作为广泛应用的沥青改性剂,通过与胶粉复合改性,可集合 2 种改性沥青的优势,满足更高的沥青路面性能要求^[17-19]。胶粉/SBS 复合改性沥青的物理性能及流变性能研究方面,Zhang 等研究发现将掺量(质量分数,下同)3%的 SBS 掺入掺量 15%的橡胶沥青中能改善其高低温性能,且复合改性沥青韧性增强,加入掺量 0.2%的硫对复合改性沥青适度硫化还可进一步提高其储存稳定性及柔韧性^[20]。黄卫东等采用低温延度试验及弯曲梁流变试验对溶解性胶粉/SBS 复合改性沥青低温性能进行研究,结果表明,在 SBS 掺量为 2%时,复合改性沥青的低温塑性变形能力和低温流变性能均有改善,当 SBS 掺量继续增大,沥青中的芳香分过度减少,导致复合改性沥青的低温流变性能下降^[21]。Liang 等采用高速剪切工艺制备了胶粉/SBS 复合改性沥青,并对其线性黏弹性及储存稳定性进行研究,结果表明:与基质沥青相比,在沥青中添加 SBS 及胶粉可显著改善其黏弹性和黏度;当 SBS 掺量超过 1%时,用胶粉代替部分 SBS 作为改性剂是可行的,其模量及黏弹性均有明显改善,但复合改性沥青在储存期间会出现相分离,储存稳定仍需进一步改善^[22]。Qian 等研究发现,胶粉粒径和 SBS 结构对胶粉/SBS 改性沥青的性能有显著影响,使用较大的胶粉颗粒和苯乙烯含量较低的 SBS 共聚物时,可以改善复合改性沥青的耐车辙性

和抗疲劳性,使用较小的胶粉颗粒和苯乙烯含量较低的 SBS 共聚物,可以改善复合改性沥青的低温抗裂性和稳定性^[23-24]。综上所述,在胶粉与 SBS 复合改性作用下,复合改性沥青的高温稳定性和耐老化性能较 SBS 改性沥青均存在明显的改善,复合改性沥青的低温抗裂性、黏韧性及储存稳定性相关指标均超过普通橡胶沥青。随着橡胶/SBS 复合改性沥青性能研究的深入,复合改性沥青内部胶粉与 SBS 的作用机理也逐渐受到重视。董泽蛟等对胶粉/SBS 复合改性沥青的微观组成成分分析发现,橡胶颗粒间相互作用的增加推动了整个改性沥青体系网络结构紧密,沥青中包含的柔性支链保证体系柔性较好^[25]。周艳等通过凝胶渗透色谱、红外光谱、荧光显微镜等从化学和微观角度对 TB/SBS 复合改性沥青的改性机理进行研究,结果表明,SBS 的掺加使 TB 沥青产生了交联反应,相对分子质量增大,弹性恢复能力增强^[26]。于丽梅等研究发现:胶粉/SBS 复合改性沥青的微观形态更为均匀,性能相对稳定;复合改性沥青体系中存在硫化大分子三维网络结构,具有良好的物理力学性能和稳定性^[27]。上述研究表明,橡胶/SBS 复合改性沥青中,SBS 与沥青形成的空间网络结构有效地稳定了复合改性沥青中的橡胶颗粒,橡胶颗粒的填充作用又使复合改性沥青中的网络结构更加紧密,沥青轻组分中的柔性支链保证了体系的柔性,复合改性沥青有效弥补了 SBS 改性沥青和橡胶沥青的缺陷,同时还可发挥各组分优势,提高改性沥青的综合性能。现有胶粉/SBS 复合改性沥青的研究多集中在性能改善及改性机理方面,对复合改性沥青的短期老化行为研究较少。肖鹏等研究热氧老化对胶粉/SBS 复合改性沥青的流变性能影响,建立了一种评估胶粉/SBS 复合改性沥青热氧老化程度的方法,研究发现短期老化对胶粉复合改性沥青的车辙因子影响有限,对疲劳因子影响则较为明显^[28]。该研究中只将流变性能作为研究重点,未探究老化对复合改性沥青其他性能的影响。Xiang 等通过红外光谱试验及沥青组分测定试验对胶粉/SBS 复合改性沥青的热氧老化机理进行了研究,结果表明,老化过程使沥青中的基团沿芳香分-胶质-沥青质的重质方向转移,胶粉和 SBS 则会随着老化过程发生脱硫和降解过程,改性剂降解产物与沥青组分的反应产物显著改变了复合改性沥青的组成分布^[29]。该研究主要从微观角度出发,对复合改性沥青的老化机理进行探究,未讨论短期老化过程对复合改性沥青性能的影响。Fu 等通过一种

化学改进方法制备的胶粉与 SBS 改性沥青进行复合改性,研究其在不同老化作用下的流变性能,研究结果表明:在低温区,胶粉的弹性特性为复合改性沥青提供了良好的抗疲劳性;而在高温区,共聚物网络显著提高了复合改性沥青的弹性响应,表现出更好的变形恢复性能^[30]。该研究对复合改性沥青进行了化学接枝法处理,未给出与未处理复合改性沥青的性能对比。

综上,胶粉/SBS 复合改性沥青改善了橡胶沥青的部分路用性能,具有良好的耐老化性能,但由于橡胶粉活化前后理化性质发生改变,与传统橡胶沥青改性体系存在差异,这将会对复合改性技术产生影响。为此,本文基于机械力-化学法制备的活化胶粉代替传统橡胶粉作为改性剂参与复合改性,对沥青薄膜加热试验(TFOT)前后复合改性沥青的路用性能进行测试,结合扫描电镜及体式显微镜分析复合改性沥青老化前后的微观形貌变化,研究短期老化对活化胶粉/SBS 复合改性沥青性能的影响。

1 试验材料与方法

1.1 试验原材料

本研究采用 70# A 级道路石油沥青,技术参数如表 1 所示。橡胶粉为粒径 0.6 mm 的废旧轮胎胶粉,技术参数见表 2。SBS 的主要物理指标见表 2。活化剂的主要成分为含有羧基和醚键的长链烷烃。

表 1 沥青性能指标要求
Tab. 1 Asphalt performance indexes requirements

试验项目		技术要求	测试结果
针入度(100 g,25 ℃,5 s)/0.1 mm		60.0~80.0	71.0
软化点/℃		≥45.0	45.6
延度(15 ℃,5 cm·min ⁻¹)/cm		≥40	>100
老化后 (TFOT)	残留针入度比/%	≥61.0	62.2
	15 ℃残留延度/cm	≥15.0	79.6
	质量损失/%	≤±0.8	-0.2

表 2 SBS 及橡胶粉性能指标
Tab. 2 Performance indexes of SBS and rubber powder

橡胶粉指标	指标值	SBS 指标	指标值
挥发性组分/%	4.81	结构类型	线形
总有机物/%	54.57	嵌段比	30:70
丙酮提取物/%	5.67	拉伸率/%	800
橡胶烃/%	48.90	拉伸强度/MPa	25
炭黑/%	33.75	熔融指数/(g·(10 min) ⁻¹)	0.6
灰分/%	6.87	密度/(g·cm ⁻³)	0.93

1.2 制备工艺及参数确定

1.2.1 胶粉活化工艺

本试验采用机械力-化学法对胶粉进行活化处

理,使用开合式密炼机作为胶粉与助剂搅拌、反应容器和机械力施加仪器,开合式密炼机为市售容量为 1 L 密炼机,仪器外观及内部构造如图 1 所示。将一定量橡胶粉置于密炼机中,在 120 ℃ 条件下加热 10 min;将一定质量活化剂加入密炼机中。混炼温度设置为 140 ℃,混炼时间为 30 min,冷却后即得到相应的活化胶粉。

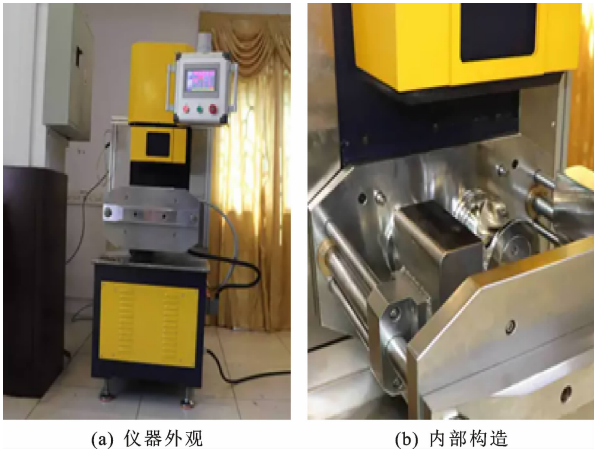


图 1 开合式密炼机
Fig.1 Internal mixer

活化助剂掺量的确定主要参考活化后胶粉的溶胶质量及交联密度(胶粉的溶剂含量是指胶粉中可溶于有机溶剂的大分子链含量,胶粉的交联密度是指单位体积胶粉中含有交联键的物质的量)。胶粉中的交联密度和溶胶含量变化是相关联的,胶粉脱硫活化程度越高,其溶胶含量就越高,而交联密度越低。部分试验结果如表 3 所示,本文确定 3% 为活化剂最优掺量。

表 3 不同助剂掺量下的活化胶粉性能指标
Tab.3 Performance indexes of activated rubber powder under different additive contents

性能指标	助剂掺量/%				
	0	1.5	3.0	4.5	6.0
溶胶含量/%	7.16	9.49	10.33	10.22	9.73
交联密度/(mol·mL ⁻¹)	1.61	1.54	1.51	1.51	1.52

1.2.2 改性沥青制备工艺

改性沥青制备见图 2,具体工艺如下:

(1)将基质沥青置于 140 ℃ 的烘箱中加热至流动状态,并缓慢加入秤好质量的 SBS,在添加过程中将温度升至 170 ℃ 并保持 20 min。

(2)将搅拌均匀的沥青放入 175 ℃ 烘箱中溶胀 30 min。

(3)将溶胀好的沥青移至高速剪切设备下,逐步将剪切速率增加至 4 500 r/min 左右,将温度控制在

170 ℃~180 ℃,剪切 1 h 后取出。

(4)将剪切好的橡胶沥青放入 175 ℃ 烘箱中发育 40 min。

(5)将发育好的 SBS 改性沥青置于加热设备上,在 300 r/min 下搅拌并缓慢加入秤好质量的胶粉。在添加过程中将温度升至 175 ℃ 并保持 30 min。

(6)将搅拌好的沥青移至高速剪切设备下,逐步将剪切速率增加至 4 500 r/min 左右,将温度控制在 185 ℃,剪切 1 h 后取出。

(7)将制备好的胶粉/SBS 复合改性沥青放入 175 ℃ 烘箱中发育 30 min,此后按照《公路工程沥青及沥青混合料试验规程》(JTG E20—2011)要求进行试验试样的浇筑。

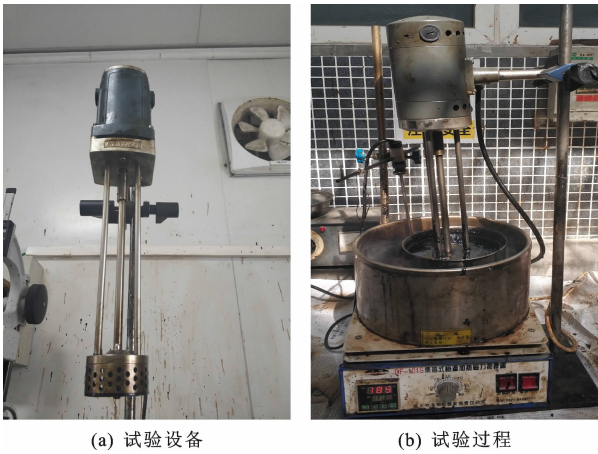


图 2 改性沥青制备仪器及过程

Fig.2 Preparation instrument and process of modified asphalt

上述工艺中活化胶粉掺量主要参考橡胶沥青的技术性能及固废利用价值,最终确定掺量为 25%,为了进一步提高活化胶粉改性沥青的性能,将活化胶粉与 SBS 作为改性剂对沥青进行复合改性,SBS 掺量主要参考下列试验指标,复合改性沥青部分性能指标如表 4 所示。根据表 4 综合考虑确定

表 4 不同 SBS 掺量下的复合改性沥青性能指标

Tab.4 Performance indexes of composite modified asphalt under different SBS contents

性能指标	SBS 掺量/%				
	0	1.0	2.0	3.0	3.5
软化点/℃	66.0	72.5	75.0	81.0	85.0
针入度(25 ℃, 100 g, 5 s)/0.1 mm	46	45	44	42	38
延度(5 cm·min ⁻¹ , 15 ℃)/cm	12.5	13.1	13.7	14.0	15.0
黏度(135 ℃)/(Pa·s)	1.6	2.1	2.3	2.6	4.3
弹性恢复率/%	77	86	90	95	96

SBS的掺量为 2%。

1.3 试验方法及设备

1.3.1 短期老化试验

试验采用沥青薄膜加热试验(TFOT)模拟橡胶沥青在储存、运输、拌合及铺筑过程中的短期老化行为,试验参照《公路工程沥青及沥青混合料试验规程》(JTG E20—2011)进行。将制备好的掺量 25%未处理胶粉改性沥青、25%活化胶粉改性沥青、25%活化胶粉+2%SBS 复合改性沥青(下文简称未处理、活化、活化+2%SBS 沥青),在薄膜烘箱中 163 ℃±1 ℃条件下保温 5 h 进行短期老化试验。

此外,将 3 种改性沥青在不同老化温度(150 ℃、163 ℃和 180 ℃)和不同老化时间(5、10、15、20 h)条件下进行老化试验;通过对比不同老化条件下沥青软化点变化,研究老化时间和温度对复合改性沥青耐老化性能的影响。

1.3.2 常规物理性能测试

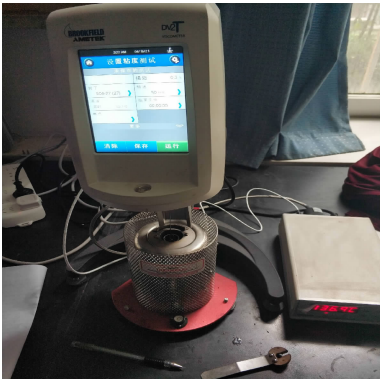
对老化后改性沥青进行软化点、针入度、弹性恢复、黏度和测力延度试验,通过对比分析老化前后各指标的变化来表征其耐老化性能。上述软化点、针入度、弹性恢复、黏度试验参照《公路工程沥青及沥青混合料试验规程》(JTG E20—2011)进行;测力延度试验参照《沥青材料测力延度试验法》(NB/SH/T 0814—2010)进行。试验用仪器及规格见表 5。部分试验如图 3 所示。

表 5 物理性能测试试验仪器

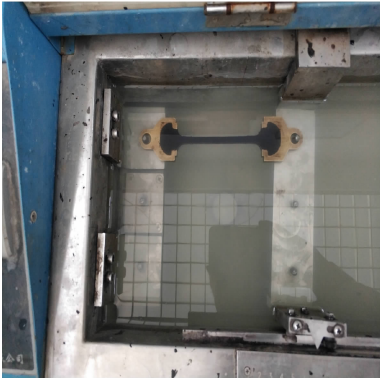
名称	型号	生产厂家
电子天平	PL403	西安博奥仪器有限公司
软化点仪	SYD-2806G	河北路业试验仪器有限公司
针入度仪	NPN Tech	上海艾尧科学仪器有限公司
电热鼓风干燥箱	DHG-9140A	西安博奥仪器有限公司
薄膜烘箱	82	绍兴铁建仪器有限公司
加热电炉	IRX-1400	西安博奥仪器有限公司
测力延度仪	SYD-4508G-1	广州沪瑞明仪器有限公司

1.3.3 活化胶粉/SBS 复合改性沥青微观结构表征

短期老化前后,使用四氢呋喃将掺量 25%活化胶粉+2%SBS 复合改性沥青中的胶粉洗脱后,通过扫描电镜对胶粉进行图像采集,短期老化前后,将其进行切片处理,采用光学显微镜对样品切片放大 80 倍处理后进行图像采集。



(a) 黏度试验



(b) 弹性恢复试验

图 3 常规物理试验

Fig. 3 Physical property test

2 结果与讨论

2.1 短期老化对活化胶粉/SBS 复合改性沥青性能的影响

2.1.1 短期老化对复合改性沥青高温稳定性的影响

对短期老化前后的复合改性沥青进行软化点试验,分析短期老化对复合改性沥青高温稳定性的影响。图 4 为 3 种橡胶沥青 TFOT 前后软化点试验结果。

从图 4 可以看出:TFOT 后 3 种改性沥青的软化点均出现不同程度增大,活化胶粉改性沥青软化点增幅最大,25%活化胶粉+2%SBS 复合改性沥青的软化点增幅最小。分析原因可知,受热氧老化作用,基质沥青中轻质组分挥发、氧化、分子间结构硬化,沥青变硬,故软化点变大。但橡胶沥青的老化较为复杂,除考虑沥青和胶粉的老化外,还需考虑热氧老化作用过程中橡胶粉与沥青的相互影响;普通胶粉颗粒结构完整,轻组分进入其内部网络结构不易挥发,普通胶粉改性沥青热稳定性较好;而胶粉脱硫活化之后其内部网络结构被破坏,在短期老化过程

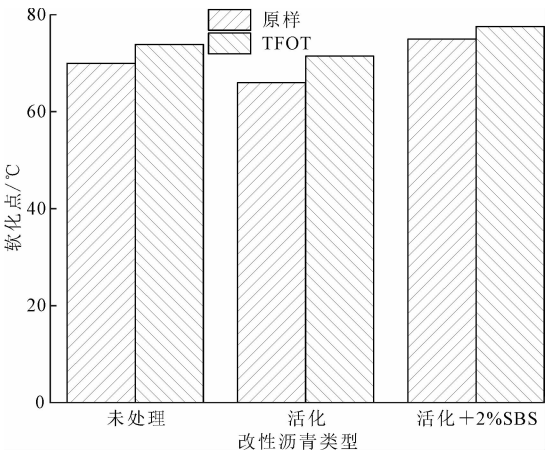


图4 TFOT前后复合改性沥青软化点

Fig. 4 Softening points of composite modified asphalt before and after TFOT

中,沥青轻组分更容易被挥发,导致活化胶粉改性沥青软化点增加幅度较大;而在活化胶粉改性沥青中加入SBS可以更加充分吸收轻组分,同时还可以重新构筑网络结构,因此复合改性沥青的热稳定性得到明显改善。

2.1.2 短期老化对复合改性沥青黏稠性的影响

对短期老化前后的复合改性沥青进行针入度试验,分析短期老化对复合改性沥青黏稠性的影响,见图5。

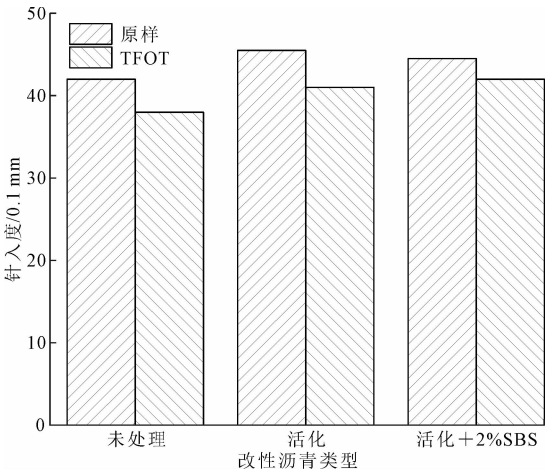


图5 TFOT前后复合改性沥青针入度

Fig. 5 Penetrations of composite modified asphalt before and after TFOT

由图5可以看出:TFOT后3种改性沥青的针入度均减小,其中25%活化胶粉+2%SBS复合改性沥青的针入度减小幅度最小,活化胶粉改性沥青减小幅度最大;这一测试结果与TFOT前后软化点测试结果可以相互印证。分析原因可知,受热氧老化作用,基质沥青中轻质组分挥发、氧化、分子间结

构硬化,沥青变硬;而掺入SBS后,可以减小改性沥青的硬化程度。

2.1.3 短期老化对复合改性沥青施工和易性的影响

对短期老化前后的复合改性沥青进行旋转黏度试验,分析短期老化对复合改性沥青施工和易性的影响,见图6。

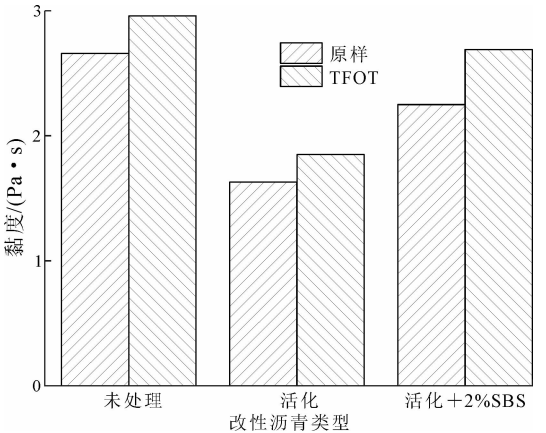


图6 TFOT前后复合改性沥青黏度

Fig. 6 Viscosities of composite modified asphalt before and after TFOT

由图6可以看出:TFOT后3种改性沥青的黏度均出现不同程度的增大,活化胶粉改性沥青黏度增加幅度最小;加入SBS使复合改性沥青的黏度提高,但短期老化后,3种改性沥青的黏度仍然小于3.5 Pa·s,符合规范要求。分析原因可知,在短期老化过程中,基质沥青中轻质组分挥发、氧化,结构发生硬化,故导致改性沥青的黏度上升。胶粉经过活化处理后,内部网络结构被破坏,胶粉颗粒粒径变小,这也是活化胶粉改性沥青黏度远小于原样胶粉改性沥青的原因,在沥青改性与短期老化之后,活化胶粉网络继续发生解构,但受到沥青老化的影响,活化胶粉改性沥青的黏度仍然小幅提高。活化胶粉改性沥青在受剪切作用时,其内部改性剂平均粒径更小,更易受剪切力影响产生位移取向,而SBS改性剂的平均粒径较大,故老化前后活化胶粉改性沥青黏度均较小,而复合改性沥青的黏度较大。

2.1.4 短期老化对复合改性沥青弹性恢复的影响

对短期老化前后的复合改性沥青进行弹性恢复试验,分析短期老化对复合改性沥青弹性恢复性能的影响,见图7。

由图7可以看出:经活化处理的胶粉改性沥青弹性恢复率较原样胶粉改性沥青有所降低,但加入SBS使得复合改性沥青的弹性恢复率大幅提高;短

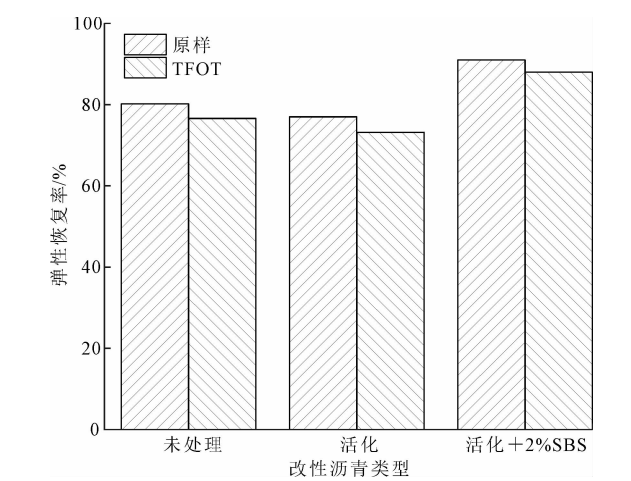


图 7 TFOT 前后复合改性沥青弹性恢复率

Fig. 7 Elastic recovery rates of composite modified asphalt before and after TFOT

期老化后 3 种改性沥青的弹性恢复率均出现不同程度降低,其中,活化胶粉改性沥青的弹性恢复率减小幅度最大,25%活化胶粉+2%SBS 复合改性沥青的弹性恢复率减小幅度最小。橡胶沥青的弹性恢复能力主要取决于胶粉颗粒的弹性,因此,胶粉在沥青中的溶胀和降解程度对其弹性恢复能力起主要作用。胶粉经过脱硫之后其内部网络结构被破坏,胶粉颗粒粒径变小,在沥青改性与短期老化之后,活化胶粉网络结构进一步被破坏,胶粉失去弹性,弹性恢复率降低。在活化胶粉改性沥青中加入 SBS 后,改性沥青内部网络结构重新构建,复合改性沥青的弹性恢复性能得到改善。

2.1.5 短期老化对复合改性沥青低温抗裂性的影响

对短期老化前后的复合改性沥青进行测力延度试验,对比分析短期老化对复合改性沥青低温抗裂性的影响,见图 8~图 10。

由图 8~图 10 可知:短期老化后 3 种改性沥青的峰值力均增加,经过短期老化后橡胶沥青中的轻组分挥发,导致橡胶沥青变硬,峰值力增大;未处理胶粉改性沥青与活化胶粉改性沥青的拉伸长度减小,复合改性沥青的拉伸长度小幅增长;胶粉改性沥青的黏韧性减小,复合改性沥青的黏韧性增大。复合改性橡胶沥青的黏韧性在短期老化过程中的变化是一个复杂的过程,一方面短期老化导致沥青氧化变硬,另一方面改性剂持续发生溶胀和缓慢裂解。胶粉及 SBS 裂解出的产物能够有效弥补沥青轻质组分挥发和氧化带来的不利影响,因此,复合改性橡胶沥青的拉伸长度及黏韧性增加。

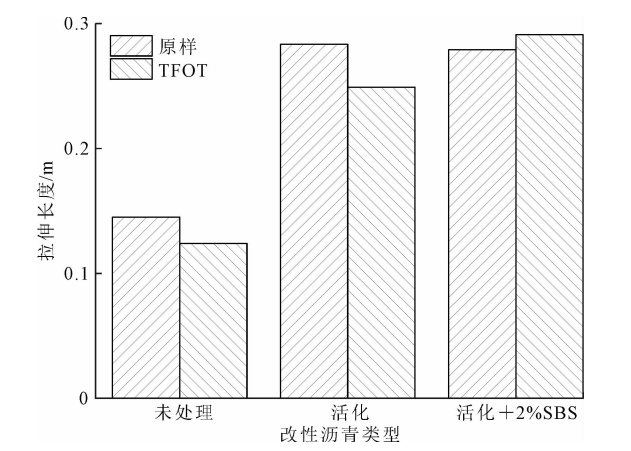


图 8 TFOT 前后复合改性沥青拉伸长度

Fig. 8 Tensile lengths of composite modified asphalt before and after TFOT

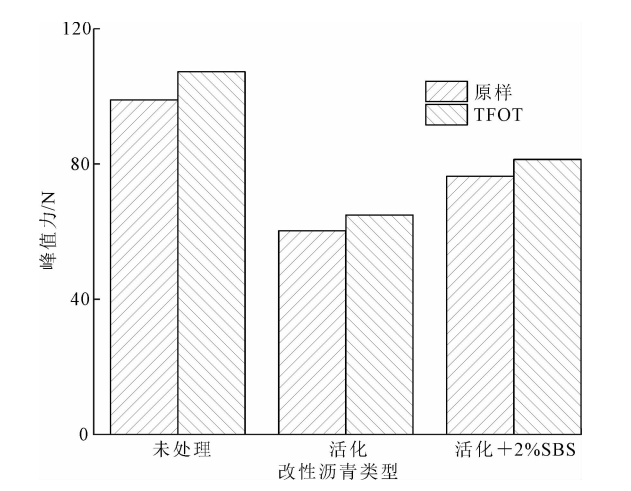


图 9 TFOT 前后复合改性沥青峰值力

Fig. 9 Peak forces of composite modified asphalt before and after TFOT

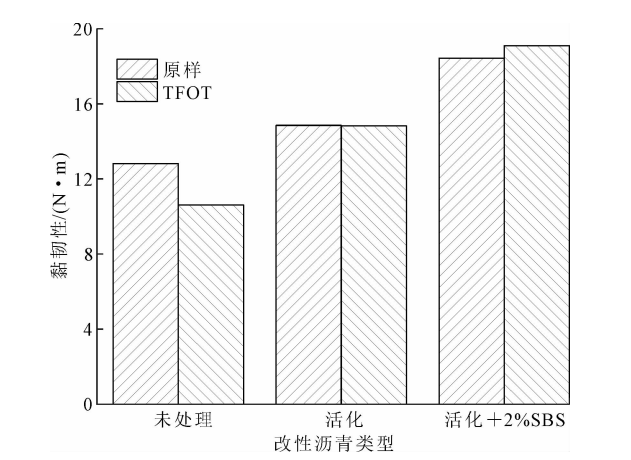


图 10 TFOT 前后复合改性沥青黏韧性

Fig. 10 Viscosities and toughness of composite modified asphalt before and after TFOT

2.2 不同老化条件对复合改性沥青老化影响

采用沥青薄膜烘箱作为加热设备,将 3 种改性

沥青在不同老化温度(150 ℃、163 ℃和 180 ℃)和不同老化时间(5、10、15、20 h)条件下进行老化试验;通过对比不同老化条件下老化后改性沥青软化点变化,研究老化时间和温度对复合改性沥青耐老化性能的影响,见图 11。

由图11可以看出:在不同老化温度下,3 种改性沥青的软化点均随着老化时间呈线性增加;但在同

一老化温度,不同改性沥青的软化点增长幅度有明显差异。当老化温度为 150 ℃时,25%活化胶粉+2%SBS 复合改性沥青的软化点-时间曲线的斜率最小,活化胶粉改性沥青的斜率最大,说明 25%活化胶粉+2%SBS 复合改性沥青在该老化温度下,具有最佳的耐老化性能;同时,在此老化温度下,3 种改性沥青的曲线斜率之间差异较小。

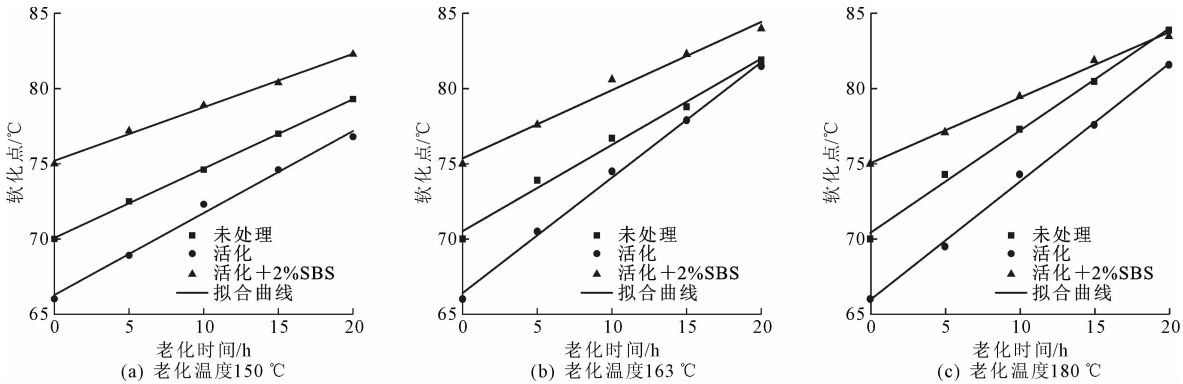


图 11 不同老化温度条件下软化点随老化时间的变化

Fig. 11 Variations of softening points with aging time at different aging temperatures

同一种改性沥青,在不同老化温度下,其软化点随老化时间的增长幅度存在差异。复合改性沥青的软化点-时间线性拟合曲线的斜率随老化温度变化较小,而活化胶粉改性沥青变化最大,说明复合改性沥青对老化温度不敏感,其具有良好的耐短期老化性能。当老化温度较低时,改性沥青中的胶粉与 SBS 基本不发生变化,而基质沥青轻组分会发生挥发和氧化,因此导致改性沥青软化点随老化时间上升,3 种改性沥青软化点上升幅度差异较小。当老化温度较高时,改性沥青中的改性剂会发生降解脱硫反应,这些解聚脱硫出来的成分能够弥补沥青老化带来的不利影响,且 SBS 的这种降解作用更加明显;因此,2 种复合改性沥青软化点随老化时间上升幅度较小,耐老化性能更佳。

2.3 活化胶粉/SBS 复合改性沥青老化行为微观表征

短期老化前后,使用四氢呋喃将 25%活化胶粉+2%SBS 复合改性沥青中的胶粉洗脱后,胶粉的扫描电镜(SEM)图像如图 12 所示。从图 12 可以看出,老化前胶粉颗粒呈现明显的颗粒状,老化后洗脱出胶粉颗粒黏聚成团,呈现簇状。由于大粒径的胶粉在沥青中不能完全溶解,因此复合改性沥青体系中存在部分起填充作用的大粒径胶粉。但小粒径胶粉发生大范围黏聚的现象表明,胶粉在复合改性沥青短期老化期间发生了二次脱硫降解。胶粉表面变得

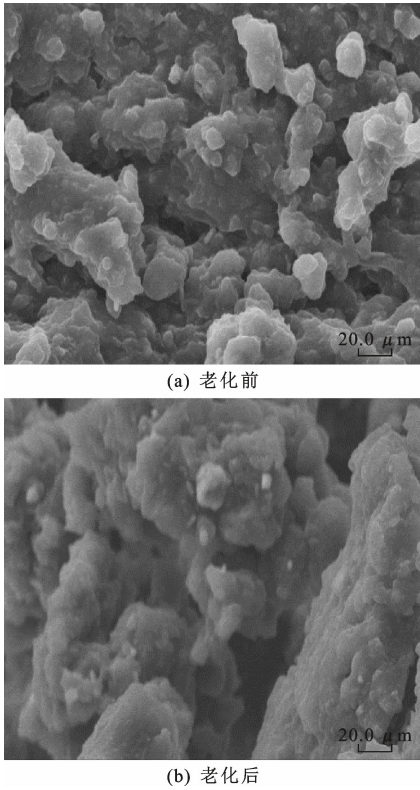


图 12 TFOT 前后胶粉 SEM 图像

Fig. 12 SEM images of rubber powder before and after TFOT 更加平整,毛刺结构消失,说明在短期老化过程中胶粉发生了部分降解,胶粉比表面积减小表明降解产物在胶粉与沥青界面处发生二次反应。

短期老化前后,25%活化胶粉改性沥青与 25%

活化胶粉+2% SBS 复合改性沥青体式显微镜照片如图 13 和图 14 所示。由图 13(a)可以看出:活化胶粉颗粒粒径大小不一,其在沥青中分散较为均匀,活化胶粉与沥青具有明显的边界;粒径较小的活化胶粉颗粒与沥青形成不连续的网络结构,粒径较大的活化胶粉颗粒分散于沥青中起到填充作用。由图 13(b)可以看出,活化胶粉改性沥青在短期老化后,胶粉与沥青边界变模糊,胶粉粒径变小,分散更加均匀,在沥青中大量形成非连续的网络结构。在短期老化过程中,活化胶粉颗粒发生部分降解,降解产物以接近胶质和沥青质等沥青原生组分的形式分布在沥青中,使胶粉和沥青更易形成网络结构。

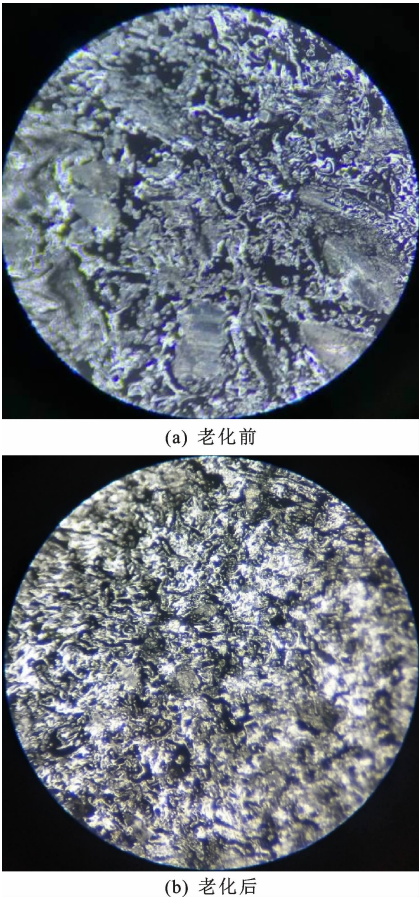


图 13 活化胶粉改性沥青体式显微镜照片

Fig. 13 Micrograph of activated rubber powder modified asphalt

由图 14(a)可知,在活化胶粉与 SBS 复合改性之后,SBS 颗粒与粒径较小活化胶粉颗粒形成互穿网络,粒径较大活化胶粉颗粒填充于网络之中,复合改性沥青内部形成了由沥青、SBS 和不同粒径活化胶粉构成的网络-填充结构,网络结构的存在提升了多相结构的相容性和稳定性。由图 14(b)可以看出,复合改性沥青结构保持较为完整,胶粉与沥青边界变模糊,但由于 SBS 形成的网络结构,部分粒径

较大的胶粉未发生脱硫降解,分散于网络结构中起到填充作用。在短期老化过程中,基质沥青中的轻质组分发生缩合反应生成胶质及沥青质,缩合反应得到的胶质和沥青质比原生组分的活性更高。胶粉和 SBS 在加热和氧气条件下会发生脱硫和降解反应,脱硫降解产物与活性较强的胶质、沥青质发生反应,产生不同于沥青原生组分的胶质、沥青质和甲苯不溶物等^[29]。综上可知,活化胶粉/SBS 复合改性沥青具有优良的抗老化性能,活化胶粉和 SBS 起到了抗老化剂的作用。

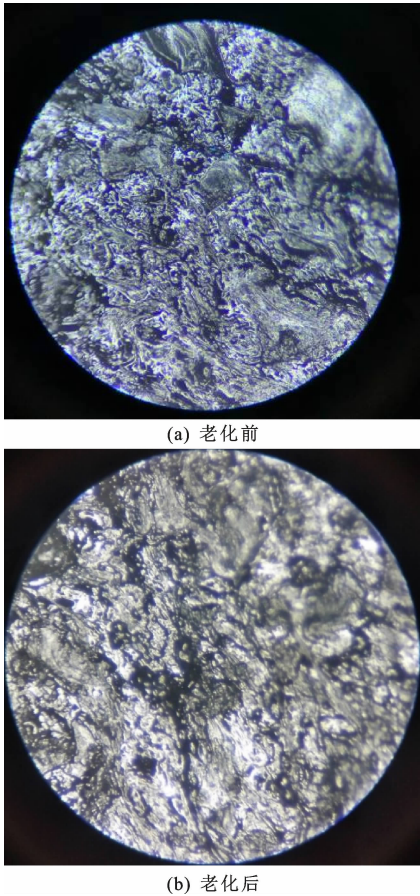


图 14 复合胶粉改性沥青体式显微镜照片

Fig. 14 Micrograph of composite rubber powder modified asphalt

3 结 语

(1)加入少量 SBS 能够使活化胶粉改性沥青的路用性能明显改善,经短期老化后高温性能、低温性能及施工和易性衰减幅度减小,这表明活化胶粉/SBS 复合改性沥青具有良好的耐短期老化性能。

(2)在不同老化温度、老化时间条件下考察活化胶粉/SBS 复合改性沥青的软化点随老化条件的变化规律,SBS 的加入使活化胶粉改性沥青的软化点-老化时间线性拟合曲线斜率明显降低,且随老化温

度变化较小,说明复合改性沥青的路用性能在不同短期老化条件下具有良好的稳定性。

(3)通过 SEM 对短期老化前后洗脱出的胶粉进行分析,在活化胶粉/SBS 复合改性沥青短期老化过程中,胶粉会发生脱硫降解,SBS 的掺入会减缓胶粉颗粒的降解速度。活化胶粉改性沥青和复合改性沥青体式显微镜结果表明,活化胶粉填充在 SBS 与沥青形成的网络结构中,分散更加均匀,有助于反应生成类似沥青组分的新物质,起到抗老化剂的作用。

(4)本文分析了短期老化对活化胶粉/SBS 复合改性沥青性能的影响,并未对复合改性沥青长期老化性能进行评价。此外,本文仅研究了活化胶粉/SBS 复合改性沥青短期老化前后的微观形貌,下一步可通过微观测试手段开展活化胶粉/SBS 复合改性沥青抗老化性能机理研究。

参考文献:

References:

- [1] PICADO-SANTOS L G,CAPITAO S D,NEVES J M C. Crumb rubber asphalt mixtures; A literature review [J]. Construction and Building Materials, 2020, 247:118577.
- [2] 谢 娟,张永宁,阳月明. Terminal blend 胶粉改性沥青的发展[J]. 塑料,2020,49(4):124-130,140.
XIE Juan,ZHANG Yong-ning,YANG Yue-ming. Development trends of terminal blend rubber modified asphalt[J]. Plastics,2020,49(4):124-130,140.
- [3] 张晓亮,陈华鑫,张 奔,等. 不同来源橡胶粉对橡胶沥青性能影响[J]. 长安大学学报(自然科学版),2018,38(5):1-8.
ZHANG Xiao-liang,CHEN Hua-xin,ZHANG Ben, et al. Performance of asphalt binders modified by different crumb rubbers[J]. Journal of Chang'an University(Natural Science Edition),2018,38(5):1-8.
- [4] 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):57-63,99.
ZHANG Guang-tai,FANG Shuo,YE Fen. Rheological properties of crumb rubber-modified asphalt prepared by twin-screw extrusion[J]. China Journal of Highway and Transport,2019,32(5):57-63,99.
- [5] 张 庆,侯德华,史纪村. 橡胶沥青的微观表征方法及其微观特性综述[J]. 材料导报,2019,33(增2):247-253.
ZHANG Qing,HOU De-hua,SHI Ji-cun. Research

- progress of microscopic characterization of rubber asphalt[J]. Materials Reports,2019,33(S2):247-253.
- [6] WANG L,CUI S C,FENG L. Research on the influence of ultraviolet aging on the interfacial cracking characteristics of warm mix crumb rubber modified asphalt mortar[J]. Construction and Building Materials,2021,281:122556.
- [7] 潘 睿. 应力吸收层温拌橡胶沥青混合料性能[J]. 长安大学学报(自然科学版),2019,39(6):49-56.
PAN Rui. Performance of warm mixed rubber asphalt mixture of stress absorbing layer [J]. Journal of Chang'an University(Natural Science Edition),2019,39(6):49-56.
- [8] XU O M,LI M Y,HOU D H,et al. Engineering and rheological properties of asphalt binders modified with microwave preprocessed GTR[J]. Construction and Building Materials,2020,256:119440.
- [9] XU M Z,LIU J J,LI W Z,et al. Novel method to prepare activated crumb rubber used for synthesis of activated crumb rubber modified asphalt[J]. Journal of Materials in Civil Engineering,2015,27(5):04014173.
- [10] YU R B,GONG Z H,GUO W H,et al. A novel grafting-modified waste rubber powder as filler in natural rubber vulcanizates[J]. Journal of Applied Polymer Science,2016,133(6):42993.
- [11] 胡明翰. 废旧橡胶微生物脱硫再生利用[D]. 北京:北京化工大学,2014.
HU Ming-han. Technology and application of recycling waste rubber by microorganisms[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology,2014.
- [12] KEDARISSETTY S,BILIGIRI K P,SOUSA J B. Advanced rheological characterization of reacted and activated rubber (RAR) modified asphalt binders[J]. Construction and Building Materials, 2016, 122: 12-22.
- [13] KOCEVSKI S,YAGNESWARAN S,XIAO F P, et al. Surface modified ground rubber tire by grafting acrylic acid for paving applications[J]. Construction and Building Materials,2012,34:83-90.
- [14] JUGANU T,BOMBOS M,VASILIEVICI G, et al. Devulcanized rubber for bitumen modification[J]. Materiale Plastice,2015,52(3):336-339.
- [15] SHATANAWI K M,BIRO S,NASER M, et al. Improving the rheological properties of crumb rubber modified binder using hydrogen peroxide[J]. Road Materials and Pavement Design, 2013, 14(3): 723-734.
- [16] 解建光,钱春香,傅大放,等. 表面活化处理的废胶粉用于改性热拌沥青混合料[J]. 公路,2004,49(4):

- 101-105.
- XIE Jian-guang, QIAN Chun-xiang, FU Da-fang, et al. Surface-active waste tire crumbs used in rubber modified hot mix asphalt mixture[J]. Highway, 2004, 49(4):101-105.
- [17] 张 耀. SBS/废胶粉复合改性高粘沥青及其混合料性能研究[D]. 西安:长安大学, 2019.
- ZHANG Yao. Study on properties of SBS/waste rubber powder composite modified high-viscosity asphalt and its mixture[D]. Xi'an: Chang'an University, 2019.
- [18] RASOOL R T, SONG P, WANG S F. Thermal analysis on the interactions among asphalt modified with SBS and different degraded tire rubber[J]. Construction and Building Materials, 2018, 182:134-143.
- [19] DONG F Q, YU X, LIU S J, et al. Rheological behaviors and microstructure of SBS/CR composite modified hard asphalt[J]. Construction and Building Materials, 2016, 115:285-293.
- [20] ZHANG F, HU C B. The research for structural characteristics and modification mechanism of crumb rubber compound modified asphalts[J]. Construction and Building Materials, 2015, 76:330-342.
- [21] 黄卫东, 颜川奇, 刘少鹏, 等. 溶解性胶粉/SBS复合改性沥青低温性能评价[J]. 建筑材料学报, 2016, 19(6):1088-1091.
- HUANG Wei-dong, YAN Chuan-qi, LIU Shao-peng, et al. Low temperature performance comparison of terminal blend rubberized/SBS modified asphalt[J]. Journal of Building Materials, 2016, 19(6):1088-1091.
- [22] LIANG M, XIN X, FAN W Y, et al. Investigation of the rheological properties and storage stability of CR/SBS modified asphalt[J]. Construction and Building Materials, 2015, 74:235-240.
- [23] QIAN C D, FAN W Y, YANG G M, et al. Influence of crumb rubber particle size and SBS structure on properties of CR/SBS composite modified asphalt[J]. Construction and Building Materials, 2020, 235:117517.
- [24] 刘 勇. SBS/胶粉复合改性沥青机理与性能评价研究[D]. 南京:东南大学, 2018.
- LIU Yong. Study on mechanism and performance evaluation of SBS and crumb rubber composite modified asphalt[D]. Nanjing: Southeast University, 2018.
- [25] 董泽蛟, 周 涛, 栾 海, 等. SBS/橡胶粉复合改性SH型混合生物沥青工艺及机理[J]. 中国公路学报, 2019, 32(4):215-225.
- DONG Ze-jiao, ZHOU Tao, LUAN Hai, et al. Composite modification technology and mechanism of SH blended bio-asphalt by combining SBS with crumb rubber[J]. China Journal of Highway and Transport, 2019, 32(4):215-225.
- [26] 周 艳, 黄卫东, 林 鹏, 等. 溶解性胶粉改性沥青与SBS的交联反应研究[J]. 建筑材料学报, 2018, 21(1):54-59.
- ZHOU Yan, HUANG Wei-dong, LIN Peng, et al. Cross-linking investigation of terminal blend rubberized asphalt with SBS[J]. Journal of Building Materials, 2018, 21(1):54-59.
- [27] 于丽梅, 陈志国. 废旧胶粉与SBS复合改性沥青稳定性分析[J]. 公路, 2019, 64(7):267-270.
- YU Li-mei, CHEN Zhi-guo. Stability analysis of waste rubber powder and SBS composite modified asphalt[J]. Highway, 2019, 64(7):267-270.
- [28] 肖 鹏, 郑佳辉, 丁 燕. 基于流变指标的胶粉复合改性沥青热氧老化程度评估[J]. 材料科学与工程学报, 2019, 37(1):113-118.
- XIAO Peng, ZHENG Jia-hui, DING Yan. Evaluation of thermal aging degrees of rubber compound modified asphalt based on rheological indices[J]. Journal of Materials Science and Engineering, 2019, 37(1):113-118.
- [29] XIANG L, CHENG J, KANG S J. Thermal oxidative aging mechanism of crumb rubber/SBS composite modified asphalt[J]. Construction and Building Materials, 2015, 75:169-175.
- [30] FU Q H, XU G, CHEN X H, et al. Rheological properties of SBS/CR-C composite modified asphalt binders in different aging conditions[J]. Construction and Building Materials, 2019, 215:1-8.