

文章编号:1672-9331(2018)04-0017-06

废旧胶粉掺量对改性沥青溶胀机理的影响

杨三强^{1,3}, 周晓雨¹, 闰明涛², 郑南翔³

(1. 河北大学 建筑工程学院, 河北 保定 071002; 2. 河北大学 药物化学与分子诊断教育部重点实验室, 河北 保定 071002; 3. 长安大学 特殊地区公路工程教育部重点实验室, 陕西 西安 710061)

摘要: 为了对废旧胶粉改性沥青的改性原理进行微观分析, 利用热重分析、红外光谱测试和 SEM 电镜扫描等技术手段, 从微观角度揭示了不同掺入量(20%、25%、30%、35%、40%)胶粉的 70[#] 沥青, 经过高温处理后所发生的物理化学反应对改性沥青溶胀机理的影响。研究表明, 胶粉与沥青具有较好的相容性, 且能够较均匀地分布在沥青中, 掺入沥青中的胶粉 50% 以上能够以橡胶相形式与沥青共存; 高温使胶粉改性沥青发生氧化分解反应生成新的化学物质; 橡胶改性沥青的溶胀性与稳定性随胶粉掺量的增加而有所增加, 但高掺量的胶粉会影响改性沥青的性能, 添加特殊的氧化剂可以使之显著改善。

关键词: 道路工程; 废旧胶粉; 掺量; 改性沥青; 溶胀机理; 微观特性; 高温; 相容性

中图分类号: U414 文献标识码: A

Microscopic characteristics of rubber modified asphalt in different rubber powder content

YANG San-qiang^{1,3}, ZHOU Xiao-yu¹, RUN Ming-tao², ZHENG Nan-xiang³

(1. School of Building Engineering, Hebei University, Baoding 071002, China; 2. Key Laboratory of Medicinal Chemistry and Molecular Diagnostics, Hebei University, Baoding 071002, China; 3. Key Laboratory of Highway Engineering Education in Special Area, Chang'an University, Xi'an 710064, China)

Abstract: In order to analyze the principle of modification of asphalt modified by crumb rubber powder, by means of thermogravimetric analysis, infrared spectroscopy, SEM scanning, the effect of physicochemical reactions of 70[#] asphalt mixed with different quantities (20%, 25%, 30%, 35%, 40%) on the mechanism of the swelling of modified asphalt after high temperature treatment was revealed from microscopic angle. Results show that: Rubber powder have good compatibility with asphalt and can be distributed evenly in asphalt. In addition to a small part of the rubber powder that has reacted chemically, most of the rubber, more than 50% of the rubber powder can exist as its original form; High temperature causes the rubber powder asphalt modified to generate new chemical matter by oxidation decomposition reaction. The swelling property and stability of modified asphalt will increase with the increase of the amount of rubber powder, but high content of the powder will affect the performance of modified asphalt, which can be improved remarkably by adding spe-

收稿日期: 2018-05-28

基金项目: 河北省教育厅科研计划重点项目(ZD2016073); 河北省自然科学基金资助项目(E2018201106); 河北省高层次人才培养项目

通讯作者: 杨三强(1980-), 男, 四川绵阳人, 河北大学教授, 博士, 主要从事道路工程方面的研究。E-mail: ysq0999@163.com

cial oxidant.

Key words: road engineering; waste rubber powder; content; modified asphalt; swelling mechanism; microscopic characteristics; high-temperature; compatibility

橡胶改性沥青路面作为一种新兴的路面,既能作为废旧轮胎的处理提供新方法,又能改善沥青路面的性能,因而受到了业界的极大重视。橡胶粉掺量是影响橡胶改性沥青路面的重要因素,国内外学者对此做了大量的研究^[1-4]。孙建刚等^[5]的研究表明,沥青中掺入废胶粉后,其性能在一定程度上得到了改善,主要表现为针入度下降、软化点升高和延度增大。王笑风等^[6]对掺入沥青的胶粉所发生的化学反应进行了深入研究,研究结果表明,橡胶沥青中胶粉吸收沥青中的轻质组分而溶胀,表面吸附沥青形成界面层,溶胀后的胶粉构成网络构架体系,对自由沥青的流动形成阻尼作用,从而显著提高了橡胶沥青的粘度。栗培龙等^[7]对橡胶粉在热沥青中的溶胀降解特性的研究表明,体积膨胀率可以表征胶粉在沥青中的体积变化特性,在制备胶粉改性沥青过程中,胶粉溶胀和降解同时存在,它们是影响胶粉体积膨胀率的两个重要因素。

国际上通常将胶粉掺量控制在17%~23%的范围内。高掺量胶粉的橡胶改性沥青不但受制作工艺的限制,而且过高胶粉掺量的橡胶改性沥青因黏度过大、流动性差和动态模量低等特点,并不能应用于实际工程中^[8,9]。因此,作者从微观角度出发,利用红外光谱分析手段对不同橡胶粉掺量和不同热处理条件下改性沥青的化学成分进行分析,利用热重分析技术对橡胶粉改性沥青受热处理发生的组分变化进行分析,利用电镜扫描技术手段对微观状态下不同胶粉掺量下胶粉和沥青的溶胀性进行对比试验,以期得到橡胶粉的最佳掺量和工程中提高胶粉掺量的方法。

1 试验原理

1.1 溶胀机理

溶胀是指高分子聚合物在溶剂中体积发生膨胀的现象。胶粉加入到沥青中,胶粉表面会与沥青中的饱和分、芳香分发生化学反应,最终以颗粒或丝状分布在沥青中,即溶胀现象。

1.2 改性机理

橡胶粉改性沥青是一种新兴的路用材料。胶粉中含有大量的天然橡胶,在掺入沥青后会发生一系列复杂的化学反应,生成小分子物质溶于沥青,并使橡胶粉发生溶胀。反应过后的橡胶粉改性沥青相比基质沥青,具有更加优异的韧性、弹性,兼具了橡胶粉和沥青的优异性质,从而具有良好的路用性能。

2 试验设备与方案

本试验主要针对粒径不小于40目的胶粉和70#沥青进行研究。70#沥青主要用于我国夏季气温较高的地区,该地区对沥青的热稳定性和耐高低温性具有较高的要求。

2.1 试验设备

本试验均在实验室条件下进行。利用热重分析仪可以得出胶粉改性沥青中各组分所占的百分比。通过红外光谱分析可以从分子层面分析胶粉与沥青所发生的具体的化学反应。通过SEM电镜扫描技术可以详细地观察到胶粉粒的大小、分布状况以及胶粉改性沥青的表面细节。

2.2 试验方案

不同胶粉掺量下橡胶改性沥青的微观特性研究以胶粉掺量作为自变量,在进行相同条件的高温热处理后,通过红外光谱测试和SEM电镜扫描观察比较样品的微观形态。

3 废旧胶粉改性沥青的溶胀性分析

沥青的老化是影响沥青路面使用性能的一个重要因素。在沥青混合料中,沥青作为骨料的粘结剂,在热拌、施工及使用过程中受到温度、光照、空气和降水等外界环境因素的影响以及车辆荷载的作用而发生挥发、氧化等一系列不可逆的物理变化和化学变化。实验室可以对沥青混合料进行热处理来模拟沥青的老化。

3.1 未经热处理的废旧胶粉改性沥青溶胀性
废旧胶粉改性沥青的溶胀性可以通过观察胶粉颗粒的微观形态得出。试验中分别用刻蚀法和脆断法处理样品。表 1 是用刻蚀法处理样品后通过 SEM 电镜观察测量总结得到的结果。

表 1 胶改沥青的微观形态

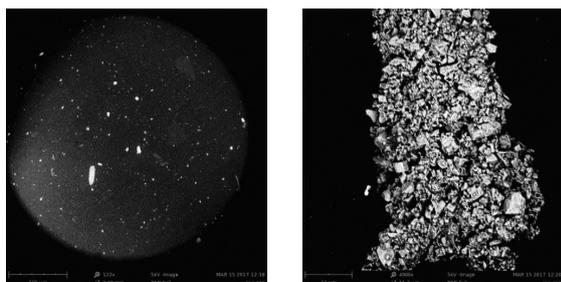
Table 1 Microcosmic morphology of rubber modified asphalt

胶粉掺量	SEM 电镜观察形态
20%	表面不规则,放大后看到分布在表面的白色胶粉颗粒,颗粒尺寸较小,一般在 $40\ \mu\text{m}$ 以下,分布较为均匀。
25%	更为密集的颗粒分布,颗粒尺寸约在 $30\ \mu\text{m}$ 以下,分布较为均匀。
30%	表面能观察到白色颗粒分布,颗粒尺寸约在 $30\ \mu\text{m}$ 以下,分布相对均匀。
35%	密集的颗粒分布,颗粒尺寸约在 $40\ \mu\text{m}$ 以下,大小不一,分布相对均匀。
40%	密集的颗粒分布,颗粒尺寸约在 $40\ \mu\text{m}$ 以下,大小不一,分布相对均匀。

由表 1 可知,胶粉在沥青中分布较为均匀;随着胶粉掺量的增加,胶粉和沥青的溶胀率先增加后减小。

图 1 和图 2 分别为经过脆断法和刻蚀法处理后 20% 废旧胶粉掺量的橡胶改性沥青的 SEM 电镜扫描图。

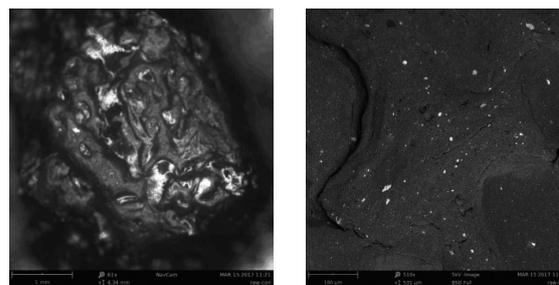
由图 1 可知,在低倍数下扫描,可以在脆断面观察到均匀分布的白色颗粒,尺寸在 $10\sim 200\ \mu\text{m}$ 之间,大小不一。由图 2 可以观察到均匀分布的白色颗粒,颗粒尺寸一般在 $40\ \mu\text{m}$ 以下。



(a) 微观形态(122 倍) (b) 微观形态(4 900 倍)

图 1 脆断法处理后 SEM 电镜扫描图

Fig. 1 SEM scanning electron microscope image after brittle breaking treatment



(a) 微观形态(61 倍) (b) 微观形态(510 倍)

图 2 刻蚀法处理后 SEM 电镜扫描图

Fig. 2 SEM scanning electron microscope image after etching treatment

由刻蚀法和脆断法所观察到的胶粉颗粒大小相差较大的原因,可能是刻蚀法处理的胶粉往往部分嵌入到沥青基体内,不能被完全观察到。

3.2 热处理后的废旧胶粉改性沥青溶胀性分析

1) 胶改沥青受热组分变化分析。

热处理后的橡胶改性沥青的成分变化可以通过热重分析、红外光谱分析以及 SEM 电镜观察得出。图 3 是不同胶粉含量的改性沥青在 $180\ ^\circ\text{C}$ 高温下处理不同时间的热重图谱。

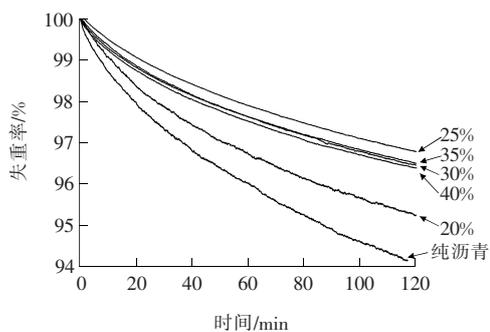


图 3 胶改沥青的热重图谱

Fig. 3 Thermogravimetric analysis of modified asphalt

由图 3 可知,在 $180\ ^\circ\text{C}$ 热处理 2 h 后,纯沥青失重约 6.1%,含 20% 胶粉的胶改沥青失重约 4.8%,含 25%~40% 胶粉的胶改沥青失重约在 3.2%~3.6% 的范围内。由于沥青的主要成分为饱和分、芳香分、胶质和沥青质,因此可以推测失重的主要原因是沥青中饱和分的挥发。

图 4 为添加 20% 胶粉的橡胶改性沥青经过温度为 $180\ ^\circ\text{C}$ 的不同时间热处理后的红外光谱图。由图 4 可知,未处理时(0 d),红外谱图主要为 C-H 和结合水($1\ 630\ \text{cm}^{-1}$)的吸收振动峰;热处理 1 d 后,在 $1\ 500\sim 1\ 900\ \text{cm}^{-1}$ 范围内出现了多

个吸收振动峰, $1\ 600\ \text{cm}^{-1}$ 代表的是苯环骨架振动峰, $1\ 600\sim 1\ 900\ \text{cm}^{-1}$ 这些峰代表了羰基的吸收振动, 说明热处理后沥青或胶粉中的碳发生了氧化; 热处理 2~4 d 时, 红外光谱与处理 1 d 的相似, 只是 $1\ 700\ \text{cm}^{-1}$ 和 $1\ 200\ \text{cm}^{-1}$ 左右的峰强度, 2 d 后升高, 3~4 d 后降低, 说明当热处理时间为 1~2 d 时, 胶改沥青的化学成分变化主要是弱键(主要是胶粉中的不饱和双键)的氧化; 当热处理时间为 3~4 d 时, 主要是形成羰基或者酯基之间的脱羰基、分解反应。

图 5 是加入 25% 胶粉的橡胶改性沥青经过温度为 $180\ ^\circ\text{C}$ 的不同时间热处理后的红外光谱图。由图 5 可知, 25% 胶粉掺量的橡胶改性沥青, 在 1~2 d 时表现为羰基含量的增加, 在 3~4 d 时出现了酸酐的特征峰, 说明羧基之间脱水缩合, 这可能是其热稳定性最高的原因。

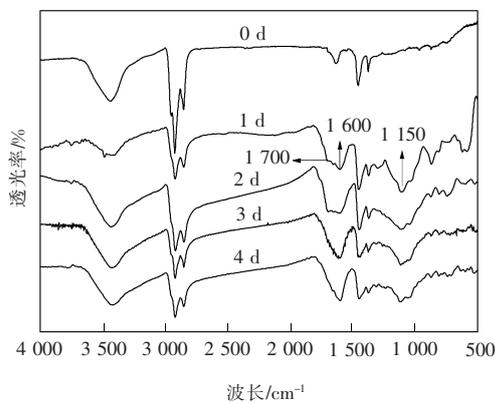


图 4 20% 胶粉胶改沥青的红外图谱

Fig. 4 Infrared spectrum of modified asphalt content with 20% rubber powder

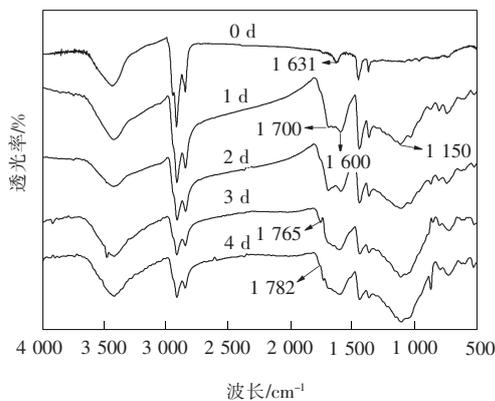


图 5 25% 胶粉胶改沥青的红外图谱

Fig. 5 Infrared spectrum of modified asphalt content with 25% rubber powder

图 6~8 分别是当胶粉掺量为 30%、35% 和 40% 时, 橡胶改性沥青经过温度为 $180\ ^\circ\text{C}$ 的不同时间热处理后的红外光谱图。

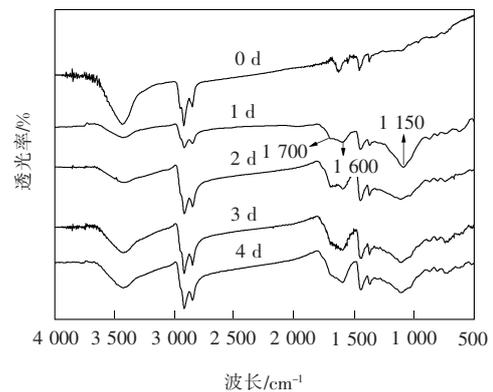


图 6 30% 胶粉胶改沥青的红外图谱

Fig. 6 Infrared spectrum of modified asphalt content with 20% rubber powder

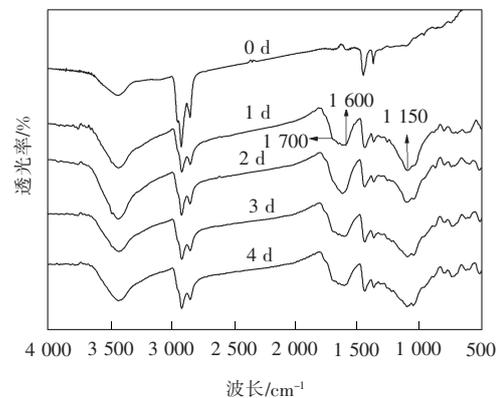


图 7 35% 胶粉胶改沥青的红外图谱

Fig. 7 Infrared spectrum of modified asphalt content with 25% rubber powder

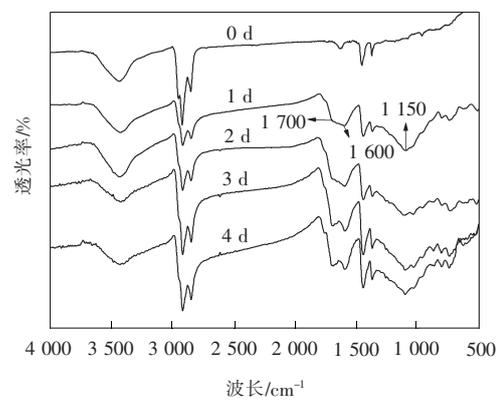


图 8 40% 胶粉胶改沥青的红外图谱

Fig. 8 Infrared spectrum of modified asphalt content with 40% rubber powder

由图 6 可知,在胶粉掺量为 30% 时进行 180 °C 高温热处理,处理时间为 1~2 d 时,主要表现为羰基含量增加;处理时间为 3~4 d 时,主要表现为羰基减少。

由图 7 可知,在胶粉掺量为 35% 时进行 180 °C 高温热处理,处理时间为 1 d 时,主要表现为羰基含量增加;处理时间为 2 d 时,主要表现为羰基减少;处理时间为 3~4 d 时,主要表现为羰基增加。

由图 8 可知,在胶粉掺量为 40% 时进行 180 °C 高温热处理过程中,羰基含量一直增加。

胶改沥青在 180 °C 分别处理 1,2,3,4 d 后,用 SEM 电镜扫描。图 9 和图 10 分别是 30% 胶粉掺量的胶改沥青经过 1,4 d 热处理后的扫描结果。

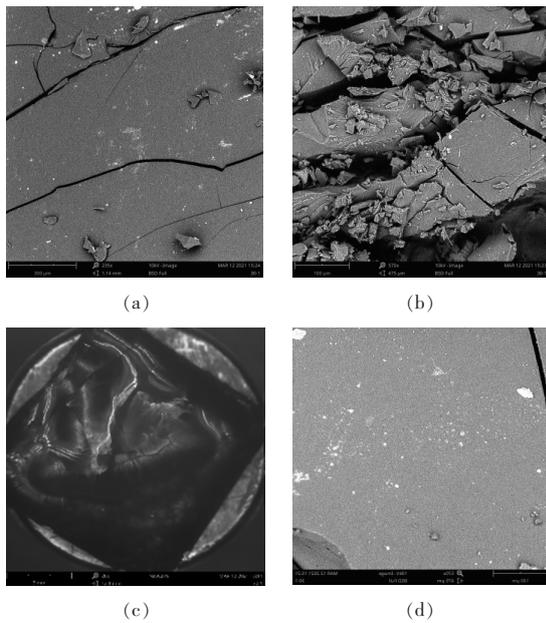


图 9 热处理 1 d 的 SEM 电镜扫描图片

Fig. 9 SEM scanning electron microscope pictures after heat treatment for 1 day

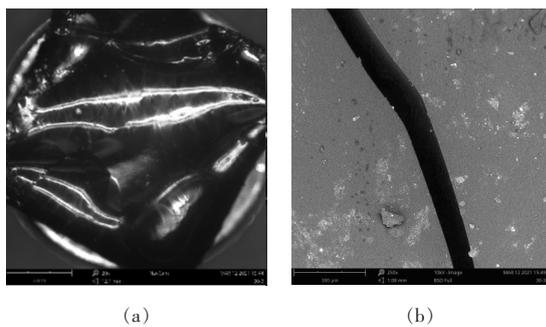


图 10 热处理 4 d 的 SEM 电镜扫描图片

Fig. 10 SEM scanning electron microscope pictures after heat treatment for 4 days

由图 9 可知,材料经热处理 1 d 后,样品表面光滑,受力后形成锐利的裂缝和碎块,说明表面很脆,这与液态饱和分的挥发有关。试验中还发现,虽然表面很脆,但底层仍然保持着沥青的柔韧性,即饱和分的挥发仅限于材料表面。

由图 10 可知,材料经过热处理 4 d 后,除了热处理 1 d 后所表现的特性外,还在样品的表面出现了一些小孔。这些孔应该是饱和分从沥青内部逐渐上升至表面,挥发气化时所形成的气泡。

2) 橡胶粉掺量对胶改沥青的影响。

胶改沥青经过热处理后,除了部分挥发的饱和分外,有部分胶粉与沥青发生了化学反应,有部分仍以胶粉形式存在。以胶粉形式存在的部分称为有效胶粉。

将胶改沥青溶解在正庚烷中,过滤后将滤饼干燥,得到的滤饼为沥青质和胶粉的混合物。根据测得的沥青中沥青质的含量和胶粉浸泡后的失重量,可以计算出有效胶粉的含量,其结果如表 2 所示。

图 11 为有效胶粉占胶粉掺入量的比例。

表 2 有效胶粉含量与胶粉掺量的关系

Table 2 Relationship between the content of effective rubber powder and the amount of rubber powder %

胶粉掺量	有效胶粉含量	有效胶粉占掺入胶粉的比例
20	16.6	83.0
25	17.3	69.2
30	18.8	62.7
35	20.3	58.0
40	22.5	56.3

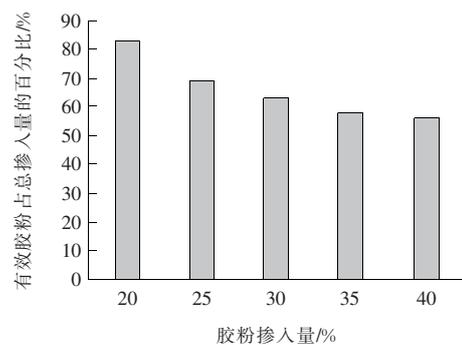


图 11 有效胶粉占胶粉掺入量的百分比

Fig. 11 Percentage of effective rubber powder in powder incorporation

由表2和图11可知,有效胶粉含量随胶粉掺量的增加而增加,但有效胶粉占胶粉总量的比例则逐渐减小。

4 结论

1) 对经过脆断法和刻蚀法处理的胶粉改性沥青进行观察可知,胶粉掺入沥青后仅有一小部分参与了化学反应,50%以上的胶粉仍以橡胶相存在。

2) 通过红外光谱试验对不同胶粉掺量的橡胶改性沥青经过高温热处理发生的组分变化进行分析可知,胶粉与沥青的化学反应前期表现为弱键的氧化,进而形成羰基或者酯基之间的脱羰基、分解反应,生成了新的化学物质。

3) 分析有效胶粉含量试验数据可知,掺入沥青中的有效胶粉含量随着胶粉掺量的增加而增加,但有效胶粉占所有胶粉的比例随胶粉掺量的增加而减少,并且最终稳定在55%左右。

4) 根据经过刻蚀法处理的胶粉改性沥青胶粉颗粒粒径大小变化规律可知,胶粉颗粒粒径随着胶粉掺量的增加而先减小后增大,即随着胶粉掺量的增加,橡胶改性沥青的溶胀率先增加后减少。

〔参考文献〕

- [1] 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.
- [2] Ergül Yaşar. Obtaining of modified bitumen with optimum quality through mixing of natural bitumen (gilsonite), bitumen and thinner oil [J]. Geomechanics and Geophysics for Geo-Energy and Geo-Resources, 2015, 1(3-4): 103-107

- [3] Golzin Yadollahi, Hamid Sabbagh Mollahosseini. Improving the performance of crumb rubber bitumen by means of poly phosphoric acid (PPA) and vestenamer additives [J]. Construction and Building Materials, 2011, 25(7): 3108-3116
- [4] 常睿,郝培文. RET复配胶粉改性沥青流变特性与改性机理研究[J].材料导报,2016,30(12):130-136.
CHANG Rui, HAO Pei-wen. Rheological properties and modification mechanism of RET compound rubber modified asphalt [J]. Materials Review, 2016, 30(12): 130-136.
- [5] 孙建刚.废胶粉改性沥青的性能及机理研究[D].武汉:武汉科技大学,2014.
SUN Jian-gang. Study on properties and mechanism of modified asphalt by waste rubber powder [D]. Wuhan: Wuhan University of Science and Technology, 2014.
- [6] 王笑风,曹荣吉.橡胶沥青改性机理[J].长安大学学报:自然科学版,2011,3(31):6-11.
WANG Xiao-feng, CAO Rong-ji. Modification mechanism of rubber asphalt [J]. Journal of Chang'an University: Natural Science Edition, 2011, 3(31): 6-11.
- [7] 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,2016,12(44):97-103.
LI Pei-long, DING Zhan, CHEN Chong. Analysis of swelling and degradation characteristics of rubber powder in hot asphalt [J]. Journal of South China University of Technology, 2016, 12(44): 97-103.
- [8] 李国锋,陆江银,曹敏娜.废胶粉改性沥青高温性能和储存稳定性的研究[J].当代化工,2014,43(4):478-482.
LI Guo-feng, LU Jiang-yin, CAO Min-na. Study on high-temperature performance and storage stability of crumb rubber modified asphalt [J]. Contemporary Chemical Industry, 2014, 43(4): 478-482.
- [9] Sandra Oda, José Leomar Fernandes Jr, Jesner Sereni Ildefonso. Analysis of use of natural fibers and asphalt rubber binder in discontinuous asphalt mixtures [J]. Construct Building Mater, 2012, 26(1): 13-20.