

解交联橡胶粉改性沥青的制备工艺

郑成强¹, 张保民¹, 李竞晨², 朱宏喜¹, 颜子骐²

¹山东高速工程咨询集团有限公司青岛分公司, 山东 青岛

²山东大学齐鲁交通学院, 山东 济南

收稿日期: 2024年3月29日; 录用日期: 2024年4月19日; 发布日期: 2024年4月30日

摘要

为确定解交联橡胶粉改性沥青的制备工艺, 实验室通过调整改性沥青的制备温度和时间, 采用针入度试验、软化点试验、延度试验研究了不同时-温反应进程的改性沥青性能演变规律。基于试验结果分析, 硫化橡胶粉改性沥青的制备温度为200°C、剪切时间60 min; 解交联橡胶粉改性沥青的制备温度为180°C、剪切时间60 min, 与常规的硫化橡胶粉改性沥青相比, 制备温度降低了约20°C, 有利于节能减排。

关键词

解交联胶粉, 改性沥青, 性能演变, 制备温度, 剪切时间

Preparation Technique of De-Crosslinking Rubber Modified Asphalt

Chengqiang Zheng¹, Baomin Zhang¹, Jingchen Li², Hongxi Zhu¹, Ziqi Yan²

¹Qingdao Branch, Shandong High-Speed Engineering Consulting Group Co., Ltd., Qingdao Shandong

²School of Qilu Transportation, Shandong University, Jinan Shandong

Received: Mar. 29th, 2024; accepted: Apr. 19th, 2024; published: Apr. 30th, 2024

Abstract

To determine the optimal preparation process for de-crosslinking rubber powder modified asphalt, the laboratory adjusted the preparation temperature and time of the modified asphalt and conducted the penetration test, the softening point test, and the ductility test to investigate the performance evolution of modified asphalt properties during different time-temperature reaction processes. Based on the analysis of experimental results, the preparation temperature for vulcanized rubber powder modified asphalt was established at 200°C with a shearing time of 60 minutes. In contrast, the preparation temperature for de-crosslinking rubber powder modified asphalt was

optimized at 180°C with a shearing time of 60 minutes. Compared to conventional vulcanized rubber powder modified asphalt, the preparation temperature was reduced by about 20°C, which favors energy conservation and emission reduction.

Keywords

De-Crosslinking Rubber, Modified Asphalt, Performance Evolution, Preparation Temperature, Shearing Time

Copyright © 2024 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

随着我国道路建设发展迅速, 改性沥青的使用范围不断扩大, 目前最为普遍的改性沥青是 SBS 改性沥青, 即将热塑性橡胶 SBS (一种苯乙烯和丁二烯嵌段共聚物) 添加至基质沥青中生产得到 SBS 改性沥青。SBS 的独特结构使得改性沥青在高温下具有更好的抗变形能力, 且在低温下保持一定的柔韧性, 这种改性沥青在极端温度条件下表现出卓越性能。但由于 SBS 作为一种成本较高的石油产品, 其在推广应用上受到经济成本的限制。

近年来, 使用废旧胶粉对沥青进行改性的技术在道路建设中应用十分广泛。该技术通过将回收的废轮胎处理为细粒胶粉, 将其作为一种改性剂融入到沥青中, 以此实现降低成本和减轻环境压力的目的。此外, 该方法还能显著提升沥青的抗老化性能以及在极端温度条件下的性能[1] [2], 同时降低道路噪声[3]。但胶粉改性沥青是一个复杂的聚合物体系, 其性能由多种因素决定。因此, 精确优化生产工艺参数对于制备高品质胶粉改性沥青至关重要[4] [5]。

胶粉改性沥青常用高速剪切法制备, 高速剪切法是将胶粉和基质沥青加入搅拌罐中搅拌 10~15 min, 再送入发育罐充分反应 45 min, 胶粉和基质沥青经过搅拌混合后, 混合料通过胶体磨或高速剪切机进一步研磨并混合均匀。研究表明, 增加剪切时间和温度, 会促使胶粉在沥青中的吸油和膨胀过程, 对改性沥青的高温抗变形性和低温抗裂性都有较好改善效果。但过高的剪切温度和长时间剪切会造成沥青老化和碳化, 从而降低胶粉改性沥青使用性能。何立平等[6]通过正交试验法得到制备橡胶沥青的最优参数, 胶粉掺量为 20%~25%, 剪切时间 30~60 min, 以及剪切温度设置在 180°C~190°C 之间。邹进忠采用了部分分解胶粉工艺制备而成的橡胶沥青, 相比常规工艺橡胶沥青, 软化点下降 1.4%、延度增长 56%、粘度下降 59%, 并不再分层离析[7]; 熊剑平等基于正交试验研究了不同制备条件下聚辛烯、硫磺在橡胶改性沥青中的作用效果, 推荐了橡胶复合改性沥青的掺量和制备工艺[8]; 曹卫东等研究了硅烷偶联剂水解溶液对橡胶粉的预处理效果, 结果表明, 硅烷偶联剂对橡胶改性沥青的温度敏感性和储存稳定性有改善效果[9]; 李波等人研究了不同温度、时间、橡胶粉掺量以及搅拌速率对橡胶沥青黏度的影响, 采用布氏黏度、红外光谱(FTIR)、凝胶渗透色谱(GPC)等手段对橡胶沥青粘度以及改性机理进行表征[10]。

在剪切法制备改性沥青过程中, 剪切温度与时间是两个最为重要的工艺参数[11]。根据已有的研究与应用实践可知, 在高温和快速剪切环境下, 胶粉的溶胀及脱硫速率显著加快, 因此, 为了增强胶粉改性沥青的高温稳定性, 推荐在较低的制备温度下, 相应延长制备时间, 以达到最优的性能表现。目前, 对于解交联胶粉改性沥青(也称微纳化胶粉改性沥青)的剪切工艺研究较少, 本研究通过室内试验, 研究解交

联胶粉改性沥青在不同剪切温度 - 时间组合下改性沥青的基本性能与规律, 推荐合适的加工工艺参数。

2. 原材料与性能

废旧胶粉

基于前期试验研究, 本文选用三种不同解交联程度的高粘弹、高效速溶解交联胶粒(粉), 用作生产改性沥青, 分别用 DCR1 (De-crosslink Crumb Rubber)、DCR2、DCR3 表示。选用未解交联的硫化胶粉作为对照, 用 VCR (Vulcanized Crumb Rubber)表示。根据 JT/T 797-2019 废胶粉化学组分分析方法, 通过热重法对胶粉主要成分进行测定。选取的四种胶粉化学成分组成如表 1 所示。本研究采用的基质沥青为 70# 道路石油沥青, 其技术指标如表 2 所示。

Table 1. The main chemical composition of rubber powder

表 1. 胶粉主要化学成分

检测指标	DCR1	DCR2	DCR3	VCR
橡胶烃含量	55.73	55.19	53.14	53.76
炭黑含量	26.08	26.01	25.34	27.87
丙酮抽出物	9.61	6.53	9.66	7.91
灰分	8.58	12.27	11.86	10.46

Table 2. Main technical index of base asphalt

表 2. 基质沥青主要技术指标

技术指标	70#基质沥青	试验方法
25℃针入度/0.1mm	60.3	T0604-2011
延度/cm	>100 (15℃)	T0605-2011
软化点/℃	45.1	T0606-2011
135℃布氏黏度/Pa·s	0.52	T0625-2011

3. 试验方法

本研究探究时 - 温反应进程对改性沥青基本性能的影响, 采用三大指标(软化点、延度、针入度)的变化规律来确定最佳工艺条件。采用高速剪切的方法制备解交联胶粉改性沥青。首先将基质沥青预热至 160℃, 再向基质沥青中分次缓慢加入胶粉, 搅拌 10 min; 然后采用高速剪切装置对改性沥青进行剪切, 将剪切温度分别设置为 160℃、180℃和 200℃, 剪切时间分别设置为 45 min、60 min 和 90 min, 剪切速度为 4000 r/min; 最后将橡胶沥青置于 180℃搅拌发育 60 min。为减少试验量, 各种胶粉掺量均采用 18% (占基质沥青的质量分数), 总计 36 种时 - 温组合, 即制备 36 种改性沥青。三大指标的测试参照 JTGE20-2011 《公路工程沥青及沥青混合料试验规程》进行。

4. 试验结果与分析

四种胶粉(DCR1、DCR2、DCR3、VCR)在不同时 - 温反应进程下制备的改性沥青的软化点变化规律如图 1、图 2 所示。

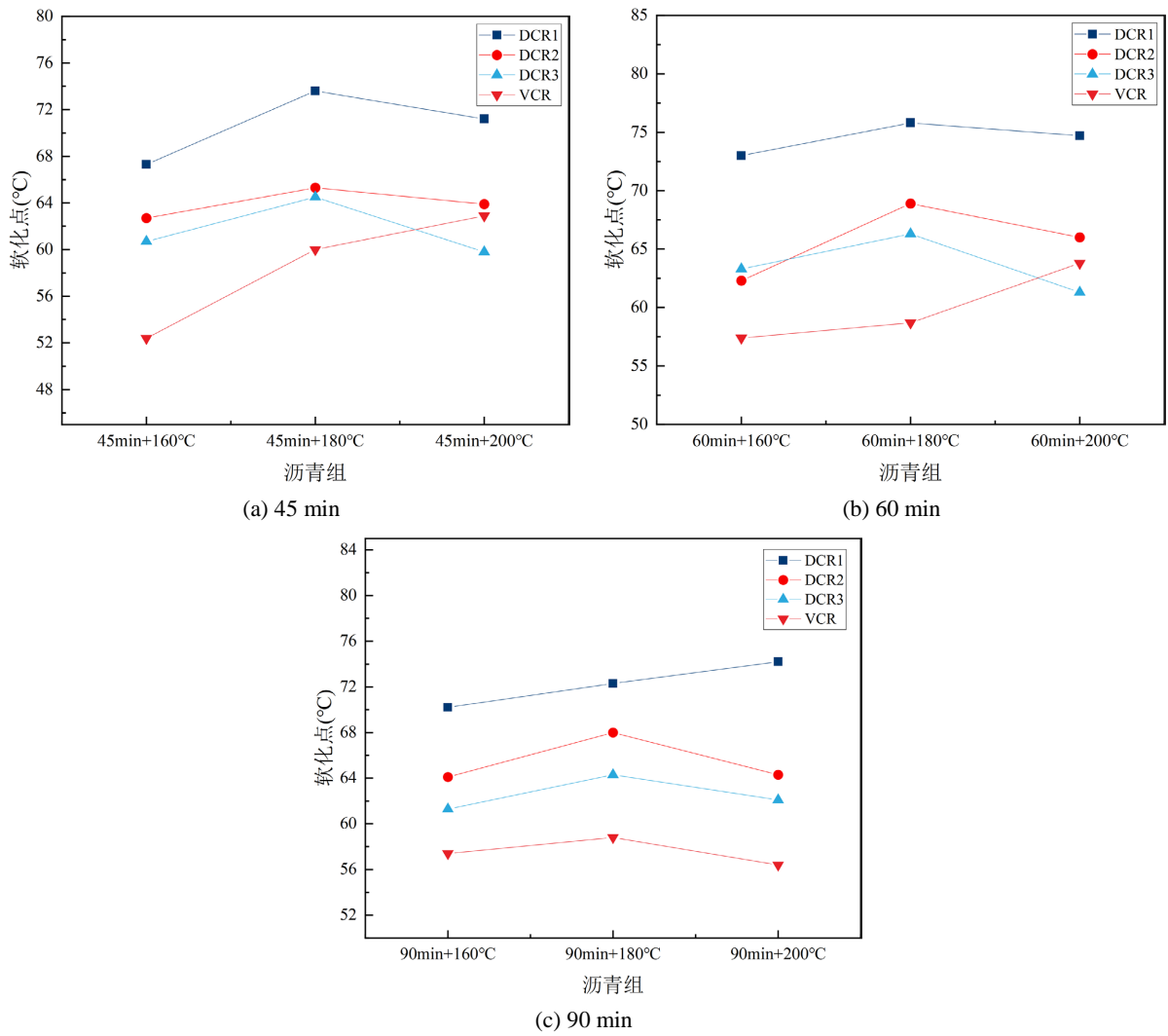
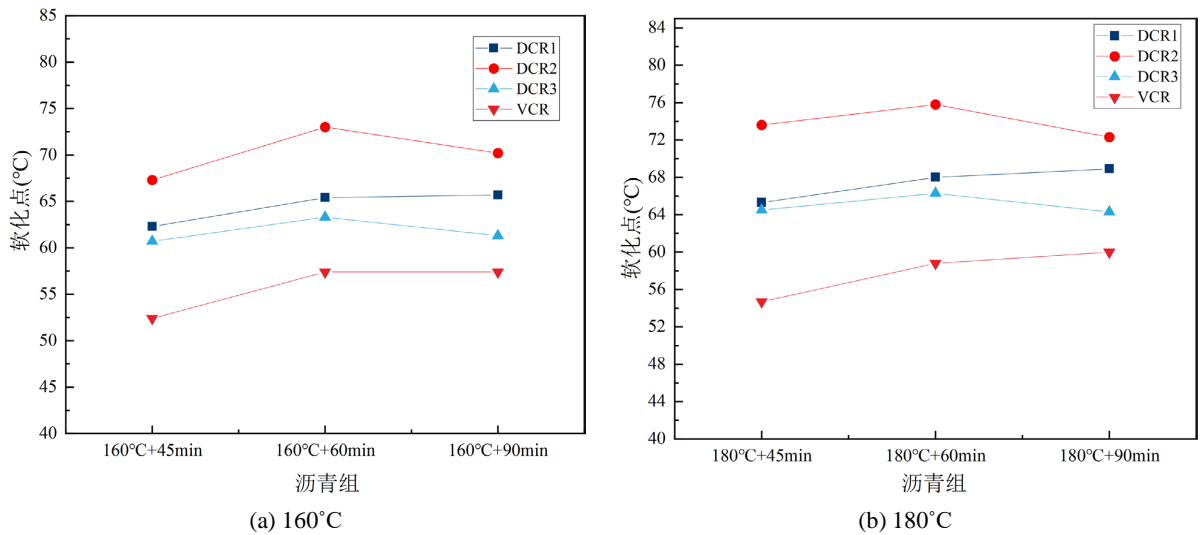


Figure 1. The schematic diagram of softening point variation with temperature
图 1. 软化点随温度变化示意图



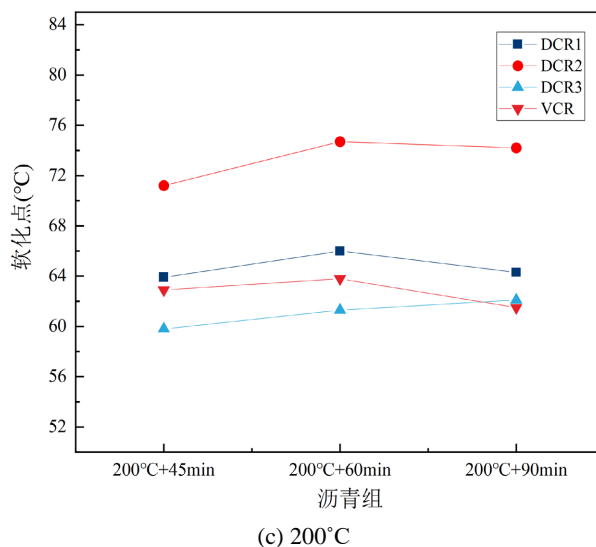


Figure 2. The schematic diagram of softening point variation with time
图 2. 软化点随时间变化示意图

图 2 是四种胶粉改性沥青的软化点在 3 个剪切温度下随着剪切时间的变化规律。由图 2 可知, 在剪切温度相同时, 解交联胶粉改性沥青的软化点随着剪切时间的延长总体趋势是先上升后下降(DCR1 除外); DCR1 在温度 160°C、180°C 时, 软化点随着时间的延长呈上升趋势, 45~60 min 软化点提升幅度较大, 但在 60~90 min 的软化点提升幅度不明显, 说明剪切时间处于 60~90 min 对于改性沥青的高温性能提升作用不明显。为达到降本增效的目的, 剪切时间可选择 60 min。VCR 改性沥青的软化点在 160°C、180°C 随着剪切时间的延长而逐渐增大, 但在 200°C 时随着时间的延长先上升而后下降, 因而对于 VCR 胶粉改性沥青, 如制备温度选定为 200°C, 则剪切时间为 60 min 比较合适; 当然如制备温度为 180°C, 则制备时间 90 min 比较合适。

四种胶粉(DCR1、DCR2、DCR3、VCR)在不同时-温反应进程下制备的改性沥青的针入度变化规律如图 3、图 4 所示。

由图 3 可知, 对于 DCR 系列改性沥青, 其针入度随着制备温度从 160°C 升至 200°C 呈现先增大后降低的变化规律, 尤其在 180°C 时达到最大值。相反, VCR 改性沥青的针入度随剪切温度升高而逐渐增加, 在 200°C 时达到最大值。这一结果反映了沥青在不同温度下的物理和化学性质变化。初期, 剪切温度升高, 沥青中轻质组分活跃, 导致制得的沥青变软, 流动性增加, 针入度增大; 当剪切温度超过 180°C 时, 沥青中轻质组分蒸发以及化学结构变化使得流动性降低, 从而导致针入度的增加幅度减小抑或针入度减小。与此同时, VCR 改性沥青在高温条件下显示出更大的黏稠度。

图 4 是四种胶粉改性沥青的针入度在 3 个剪切温度下随着剪切时间的变化规律。剪切温度为 160°C、180°C 时, 三种 DCR 改性沥青的针入度比 VCR 改性沥青大, 剪切温度为 200°C 时低于 VCR 改性沥青。DCR 改性沥青在较低的剪切温度下可能具有更好的热稳定性, 也可能是 DCR 中的组分能更有效地降低沥青粘度, 提高其流动性。当剪切温度固定为 160°C 时, 四种胶粉改性沥青的针入度随着剪切时间增加, 针入度先升高后略有下降。当剪切温度为 180°C、200°C 时, 随着剪切时间增长, DCR1、DCR2、VCR 针入度随着剪切时间延长, 针入度先增加后减小, DCR3 的针入度随剪切时间增加而一直增大。这可能表明 DCR3 具有更好的耐热性或者在剪切过程中能够更稳定地保持其结构不被破坏, 从而使得针入度随剪切时间的增长而持续增大。

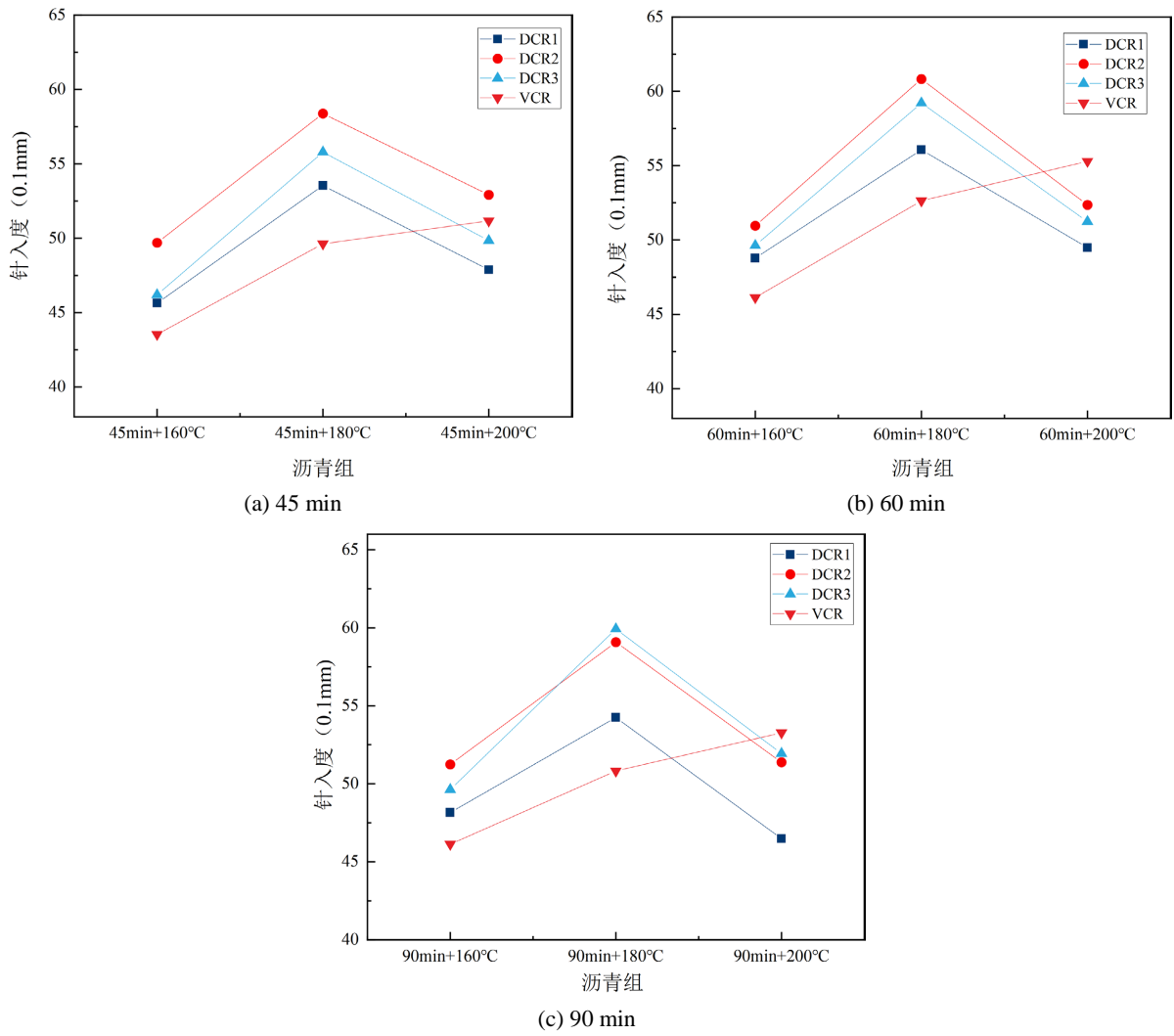
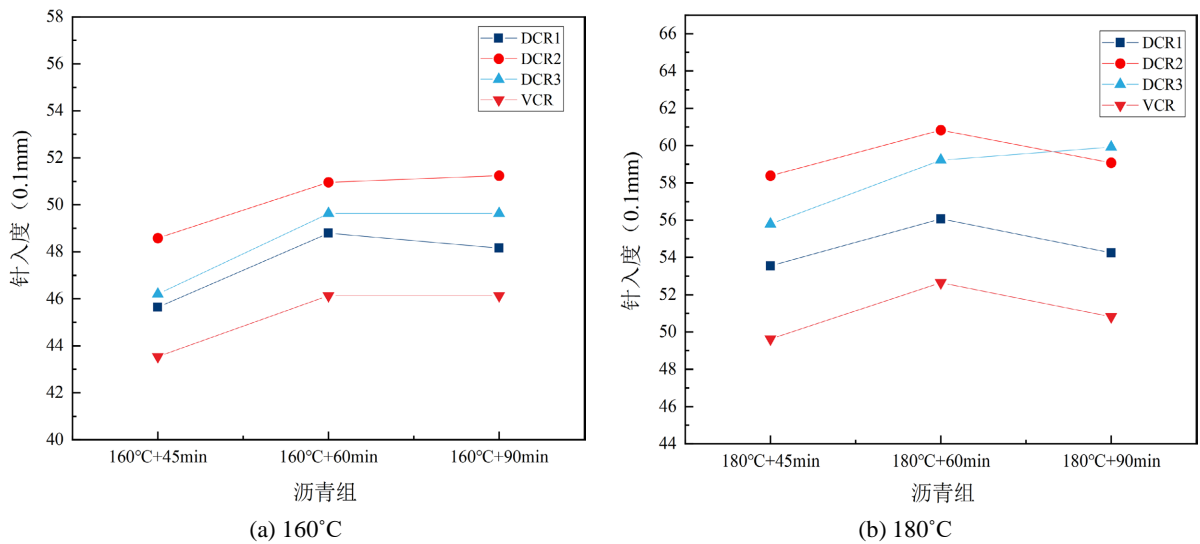


Figure 3. The schematic diagram of penetration variation with time
 图 3. 针入度随温度变化示意图



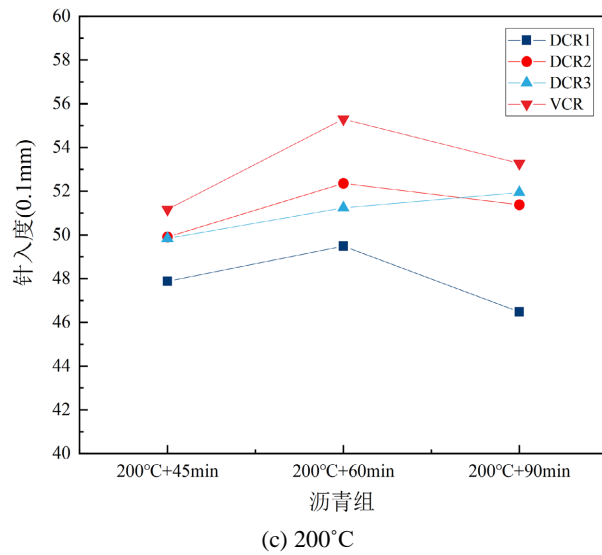
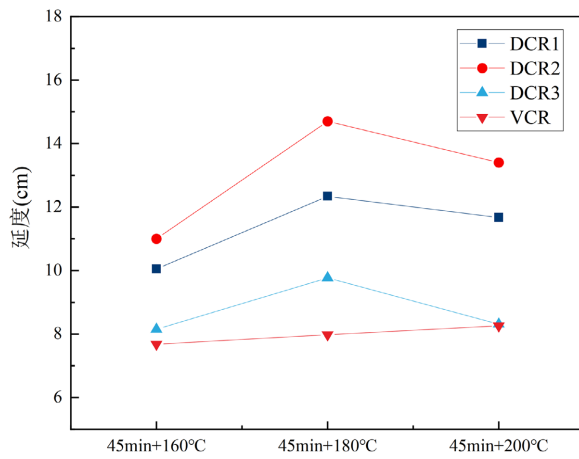


Figure 4. The schematic diagram of penetration variation with time
图 4. 针入度随时间变化示意图

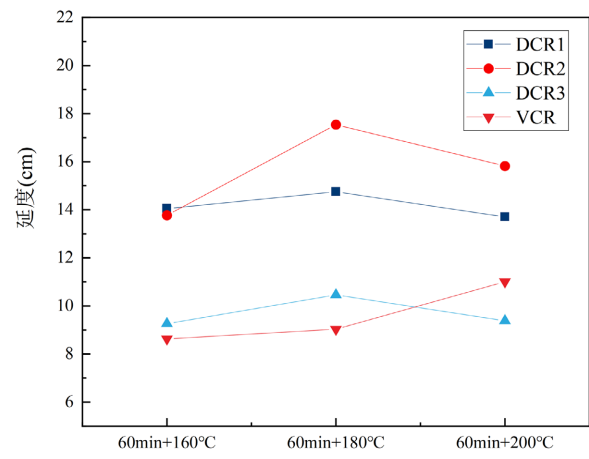
四种胶粉(DCR1、DCR2、DCR3、VCR)在不同时-温反应进程下制备的改性沥青的延度变化规律如图 5、图 6 所示。

根据图 5 中所示数据,得到四种胶粉(DCR1-3 和 VCR)改性沥青在不同剪切时间下延度随剪切温度变化的规律。对于 DCR 系列改性沥青,在固定剪切时间下,延度总体上随着剪切温度的增加呈现出先升高后降低的趋势,(剪切时间 90 min 时,DCR3 的延度表现为下降趋势)。在 180°C 的剪切温度下,DCR1、DCR2 和 DCR3 的延度达到最大值,表明该温度下低温性能最优。因此,可认为 180°C 是解交联胶粉改性沥青的最佳制备温度。

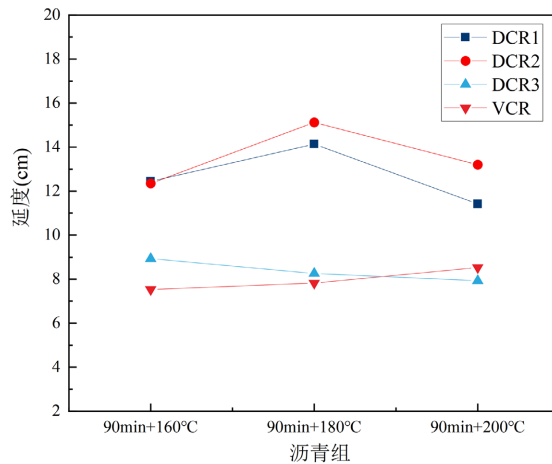
另一方面,硫化胶粉 VCR 改性沥青的延度随制备温度的升高持续上升,在 60 min 剪切时间和 200°C 制备温度下达到峰值,显示出较好的低温性能。这表明对于 VCR 改性沥青,60 min 的剪切时间和约 200°C 的剪切温度是比较适宜的制备工艺。在比较不同改性沥青的低温性能时,发现 DCR1、DCR2 改性沥青的性能更加突出。



(a) 45 min

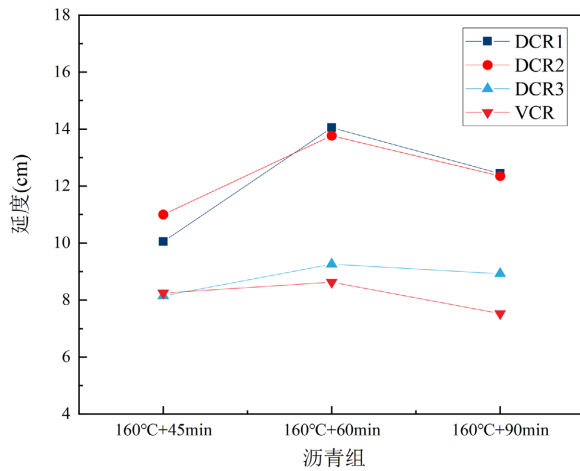


(b) 60 min

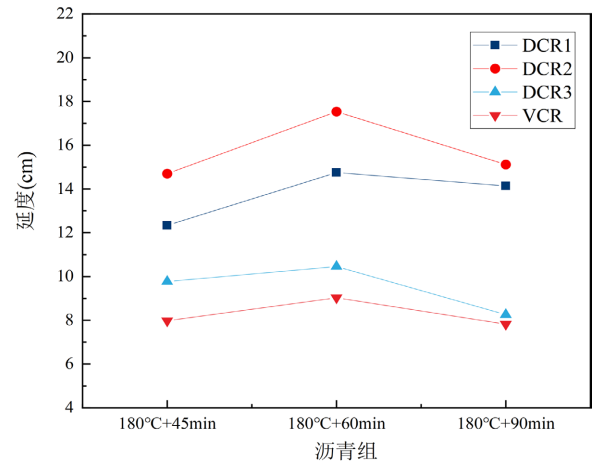


(c) 90 min

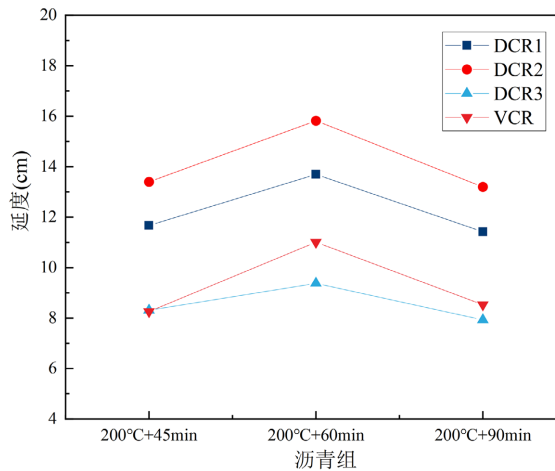
Figure 5. The schematic diagram of ductility variation with temperature
图 5. 延度随温度变化示意图



(a) 160°C



(b) 180°C



(c) 200°C

Figure 6. The schematic diagram of ductility variation with time
图 6. 延度随时间变化示意图

图 6 是四种胶粉改性沥青的延度在 3 个剪切温度下随着剪切时间的变化规律。由图 6 可知, 剪切时间 45~90 min 时, DCR1、DCR2、DCR3、VCR 改性沥青的延度均随着剪切时间的延长先增大后减小, 在剪切时间为 60 min 时, 四组改性沥青的延度达到最大, 说明剪切时间 60 min 比较适宜, 此时各改性沥青的低温性能最好, 其中, DCR1、DCR2 的低温性能更加优异。

5. 结论

本文对不同时-温反应进程下的解交联胶粉 DCR 和普通硫化胶粉 VCR 改性沥青的基本性能进行了评价分析, 得出以下结论:

(1) 在剪切时间固定的条件下, DCR 改性沥青的性能总体上随着剪切温度的升高呈现先上升后下降的趋势, 在 180℃时表现最优。相反, VCR 改性沥青的性能随着温度的增加而持续增强, 在 200℃时表现最优。

(2) 在剪切温度固定的条件下, DCR 改性沥青的性能总体上随剪切时间增长先升后降, 在 60 min 时达到最优。VCR 改性沥青也呈现类似趋势, 60 min 时性能最优。基于节能减排的原则, 剪切时间选择 60 min 较为合适。

(3) 综上所述, 解交联胶粉 DCR 改性沥青的制备工艺推荐温度 180℃、剪切时间 60 min; 硫化胶粉 VCR 改性沥青的工艺为 200℃、剪切时间 60 min。因此, 与常规的硫化胶粉改性沥青相比, 胶粉解交联后再改性沥青则可使制备温度降低约 20℃, 这可有效降低改性沥青制备过程中的能耗与排放。

参考文献

- [1] 王志刚, 杜英, 向丽, 程健. 废橡胶粉/SBS 复合改性沥青制备研究[J]. 石油炼制与化工, 2010, 41(4): 27-30.
- [2] 刘朝晖, 柳力, 史进, 李盛. SBS/胶粉复合改性沥青制备工艺及路用性能[J]. 中国科技论文, 2012, 7(11): 853-856.
- [3] 肖飞鹏, 王涛, 王嘉宇, 等. 橡胶沥青路面降噪技术原理与研究进展[J]. 中国公路学报, 2019, 32(4): 73-91. <https://doi.org/10.19721/j.cnki.1001-7372.2019.04.005>
- [4] Li, B., Shen, J.-N. and Xie, Z.-X. (2014) Influence of Transpolyoctenamer on Rheological Properties of Rubberised Asphalt Binders after Short Term Aging Procedures. *Materials Research Innovations*, **18**, 39-41. <https://doi.org/10.1179/1432891714Z.000000000911>
- [5] 曹荣吉, 陈荣生. 橡胶沥青工艺参数对其性能影响的试验研究[J]. 东南大学学报(自然科学版), 2008(2): 269-273.
- [6] 何立平, 申爱琴, 谢成, 等. 橡胶沥青结合料性能正交试验[J]. 长安大学学报: 自然科学版, 2014, 34(1): 7-12.
- [7] 邹进忠, 范春华, 彭斌, 等. CR/SBS 复合改性沥青优化性能研究[J]. 交通科技, 2017(4): 125-127+141.
- [8] 熊剑平, 刘聪, 张明月, 等. 基于聚辛烯/硫磺的橡胶沥青性能提升技术[J]. 长安大学学报(自然科学版), 2020, 40(1): 77-86. <https://doi.org/10.19721/j.cnki.1671-8879.2020.01.008>
- [9] 曹卫东, 刘树堂, 房建果, 等. 硅烷偶联剂对橡胶沥青性能的影响[J]. 建筑材料学报, 2009, 12(4): 497-500.
- [10] 李波, 王静, 曹贵, 等. 废旧胶粉特性对橡胶沥青高温性能的影响机理[J]. 应用基础与工程科学学报, 2017, 25(2): 347-355. <https://doi.org/10.16058/j.issn.1005-0930.2017.02.013>
- [11] 欧阳旻奇, 范萌萌, 柯卉, 等. 基于响应曲面法的胶粉改性沥青生产工艺优化研究[J]. 湖南交通科技, 2023, 49(3): 64-69.