

文章编号:1005-0523(2013)05-0008-05

废胶粉对橡胶沥青性能的影响

姚城熙, 于 新

(河海大学土木与交通学院, 江苏 南京 210098)

摘要:通过核磁共振的氢谱和碳谱试验对废胶粉(废旧轮胎粉)、基质沥青和橡胶沥青进行分析,对橡胶沥青微观作用机理进行了全面细致的研究,发现橡胶沥青中橡胶粉与基质沥青体现为物理上的相似相容,橡胶粉与基质沥青并没有发生复杂的化学反应。基于微观橡胶沥青的共溶机理,分析了在不同胶粉掺量和不同胶粉细度下橡胶沥青基本性能指标,给出橡胶沥青中胶粉的推荐指标。

关键词:胶粉;橡胶沥青;相似相容;推荐指标

中图分类号:U416.217

文献标志码:A

橡胶沥青是由废旧轮胎粉与基质沥青在高温剪切条件下发生溶胀反应而生成的一种改性沥青,是沥青、废旧轮胎粉以及某些添加剂组成的复合型胶结料。橡胶沥青具有如下优点:①废旧轮胎的循环利用,弥补了天然橡胶资源的不足^[1],有利于解决城市橡胶污染一系列问题;②橡胶粉作为沥青改性剂相对于其他热塑性弹性体(SBS,SEBS)、热塑性树脂(APP,PE,EVA)等改性材料成本低,由于传统的道路石油沥青无法满足现代交通的发展,其在路上运用十分广泛;③橡胶沥青路用性能十分优越^[2],其高低温性能以及抗击路面水破坏方面有着很好的性能,提高路面的耐久性,可以节省后期路面的修补费用,产生长期的经济效益。

橡胶粉和基质沥青之间的作用机理十分复杂,从微观的角度通过核磁共振试验分析对橡胶沥青分子结构,进而探究橡胶粉和基质沥青作用机理,了解橡胶沥青材料性能本质特点,因而对于选用合适的橡胶粉含量和橡胶目数非常有意义。

1 试验材料及分析方法

1.1 试验材料

1) 基质沥青:采用江阴泰富产的AH-70#道路石油沥青,按规范^[3]要求对基质沥青的基本性能指标进行了测试,试验结果如表1所示。

2) 橡胶粉:选用的是江苏常州生产的20,40,60目货车废轮胎胶粉,物理和化学技术指标如表2和表3所示。

3) 橡胶沥青的制备^[4]:选取不同掺量(16%,18%,20%,22%,24%)的橡胶粉(外掺)作为改性剂,往70号道路石油沥青中分别加入不同目数(20,40,60目)的橡胶粉。将烘干的橡胶粉缓缓加入基质沥青中,一边加一边搅拌,使其充分发生溶胀反应。先进行15 min手动搅拌,再高速剪切30 min,温度控制在180℃。

收稿日期:2013-06-10

作者简介:姚城熙(1989—),男,硕士研究生,研究方向为道路与铁道工程。

表 1 70#道路石油沥青试验结果
Tab.1 70 # road asphalt test results

测试项目		技术要求	测试结果
针入度(25℃,100 g,5 s)/0.1 mm		60~80	68.6
软化点/℃		≥46	49.5
延度(15℃,5 cm•min ⁻¹)/cm		≥50	>65
密度(15℃)/(g•cm ⁻³)		实测记录	1.048
溶解度(三氯乙烯)/%		≥99.5	99.8
闪点(开口)/℃		≥230	261
含蜡量/%		≤3	1.45
旋转薄膜老化试验 (163℃,75 min)	质量损失/%	≤0.8	0.2
	针入度比/%	≥58	80
	延度(15℃)/cm	≥15	41

表 2 橡胶粉的物理技术指标
Tab.2 Physical technical indicators of rubber powder

检测项目	相对密度	含水率/%	金属含量/%	纤维含量/%	筛余物/%
测试结果	1.18	0.6	0.01	0.6	7.9
技术要求	1.10~1.30	<1	<0.05	<1	<10

表 3 橡胶粉的化学技术指标
Tab.3 Chemical technical indicators of rubber powder

检测项目	灰分/%	丙酮抽出物/%	碳黑含量/%	橡胶烃含量/%
测试结果	7.5	5.9	30.3	56.2
技术要求	≤8	≤22	≥28	≥42

1.2 试验分析方法

1) 核磁共振图谱包括氢谱和碳谱,¹H核磁共振谱(¹H-NMR)也称为质子核磁共振^[5],研究化合物中¹H原子核(也即质子)的核磁共振,通过在谱图上谱峰的位置移动(化学位移)判断橡胶沥青内部的混溶机理。核磁共振碳谱(¹³C-NMR)用于研究化合物中¹³C核的核磁共振状况,研究橡胶沥青的“骨架”,用¹³C-NMR可补充在¹H谱中测不到的信息。

2) 通过选用不同的废旧轮胎胶粉掺量以及不同的胶粉目数,测定橡胶沥青的针入度、软化点、5℃延度、177℃粘度、弹性恢复一系列基本指标,探究橡胶沥青的性能,进而提出了胶粉的推荐指标。

2 试验结果分析

2.1 核磁共振氢谱和碳谱分析

选用20目胶粉、AH-70#基质沥青和胶粉掺量为18%橡胶沥青进行检测,运用核磁波谱仪^[6]测得核磁共振氢谱和碳谱如图1和图2。

核磁共振氢谱和碳谱横坐标 δ 为化学位移,纵坐标为吸收峰强度。

1) 由图1中胶粉、基质沥青和橡胶沥青的核磁共振氢谱图对比可知:在橡胶沥青氢谱中位移^[7]为0.874,1.681以及7.225附近均有明显的吸收峰,吸收峰的位置表示着不同化学状态下的H,如-CH-, -CH₂-,以及-CH₃-只是在吸收峰的强度上有所不同。所以可以认为基质沥青在加入胶粉后质子

(构成原子核一部分,如失去一个电子的H原子就是质子)没有发生化学变化,即胶粉与基质沥青没有发生复杂的化学反应,主要是物理上的相互混溶。

2) 由图2中胶粉、基质沥青和橡胶沥青的核磁共振碳谱图对比分析可知:橡胶沥青在位移为14.14, 19.72, 22.70, 27.10, 29.72, 31.94, 37.10以及77.01附近出现了较强的吸收峰,吸收峰的位置表示着不同状态下的C,例如 $-\text{CH}-$, $-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_3-$, $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}\equiv\text{N}$ 以及部分环烷烃中的 ^{13}C ,橡胶沥青、胶粉与基质沥青碳谱上的吸收峰的位置基本一致,只是由于溶剂效应、磁各向异性^[8]效应等各种原因,使 ^{13}C 的化学位移向高场或低场稍微有些偏移。

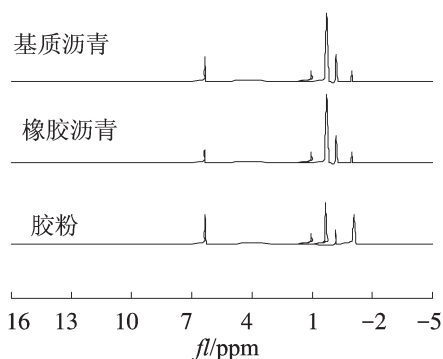


图1 核磁共振氢谱图

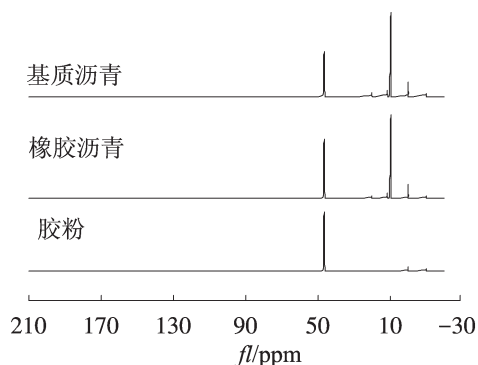


图2 核磁共振碳谱图

Fig.1 Nuclear magnetic resonance hydrogen spectrum

Fig.2 Carbon nuclear magnetic resonance (NMR) spectra

由以上胶粉、基质沥青以及橡胶沥青的核磁共振氢谱和碳谱分析表明:基质沥青与橡胶沥青的吸收峰的位置基本一致,只是在吸收峰强度上有所变化。说明其中的H和C的化学环境基本没有发生改变,所以胶粉加入基质沥青后并没有发生复杂的化学反应,主要为物理上的相似相溶^[9]。

2.2 不同掺量的废旧轮胎胶粉对橡胶沥青性能的影响

选用20目的橡胶粉,在70号的道路石油沥青中加入沥青质量16%, 18%, 20%, 22%, 24%五种不同剂量的橡胶粉,并测定沥青的针入度、软化点、5℃延度、177℃粘度、弹性恢复,试验结果见表4。

表4 不同橡胶粉掺量下的橡胶沥青的指标

Tab.4 Rubber asphalt under different rubber powder contents of indicators

胶粉掺量/%	粘度(177℃)/(Pa·s ⁻¹)	针入度(25℃)/0.1 mm	延度(5℃)/cm	软化点/℃	弹性恢复/%
16	2.06	40.1	7.0	61.3	70.0
18	3.05	36.9	8.9	63.0	72.6
20	3.13	36.3	8.7	64.1	73.3
22	3.43	34.0	8.3	65.7	74.0
24	3.92	32.1	8.1	67.9	73.3

由表4可以看出:

1) 随着胶粉掺量的增加,橡胶沥青的177℃粘度和软化点单调增大,橡胶粉掺量越大,橡胶沥青的高温性能越好。橡胶粉掺量更多的是在橡胶沥青中起到填充作用,在原来基质沥青基础上增强了粘滞阻力和形成的骨架结构增强了结构整体的强度,故而粘度和软化点单调增大,高温性能良好^[10]。

2) 随着胶粉掺量的增加,橡胶沥青的25℃的针入度逐渐降低,橡胶沥青越来越硬。随着胶粉掺量的增大,橡胶沥青更多地呈现出废胶粉的骨架作用,橡胶沥青整体性能变强,导致在同样的实验条件下橡胶沥青的针入度减小。

3) 随着胶粉掺量的增加,橡胶沥青的5℃延度先增大后减少,在橡胶粉掺量为18%时,低温延度达到最大值。根据橡胶沥青溶胀机理分析,胶粉掺量对延度影响可能有一个平衡点^[11]。将胶粉加入基质沥青中

充分搅拌,胶粉吸附沥青中的轻质组分,结合非常紧密,所以延度呈现一定增长;当掺量超过一定的量,就会出现胶粉过剩,可能会阻碍原有的胶粉与沥青结合,进而导致延度下降,但在常规掺量范围内(22%~24%)其降低量十分有限。

4) 随着胶粉掺量的增加,橡胶沥青的弹性恢复先增大后减少。在胶粉掺量为16%~22%时,弹性恢复逐渐增大,当掺量大于22%后,弹性恢复下降,其原因可能为胶粉掺量对沥青弹性恢复有一个平衡点,在平衡点之下掺量的增加增强了橡胶沥青的整体弹性恢复模量,在平衡点之上由于掺量过大,出现胶粉过剩,破坏了橡胶沥青的原有的微观结构,抵消了原有橡胶沥青的弹性恢复,导致弹性恢复性能下降。

综合上述分析,推荐橡胶沥青的胶粉掺量范围宜为18%~25%,在道路工程中使用橡胶沥青的具体项目可根据混合料性能要求选用适当选择胶粉掺量。

2.3 不同掺量的废旧轮胎胶粉对橡胶沥青性能的影响

选取18%掺量的橡胶粉(外掺)作为改性剂,往70号道路石油沥青中分别加入20,40,60目三种不同目数的橡胶粉。分别测定沥青的针入度、软化点、5℃延度、177℃粘度、弹性恢复,试验结果如表5。

表5 不同橡胶粉目数下的橡胶沥青的指标
Tab.5 Rubber asphalt indicators with different mesh rubber powder

胶粉目数/目	粘度(177℃)	针入度(25℃)	延度(5℃)	软化点	弹性恢复/%
20	2.89	36.6	8.5	63.5	72.5
40	3.40	41.2	8.9	66.8	71.8
60	2.56	48.3	9.8	62.1	69.7

由表5看出:

1) 随着胶粉目数的增加,橡胶沥青的177℃粘度和软化点先增大后减小。40目橡胶粉是一个转折点,此时粘度与软化点较20目和60目胶粉大。当胶粉细度为40目以下时,胶粉颗粒较大,但是颗粒数目比较少,对基质沥青的改性还没有达到最佳;当胶粉细度为40目以上时,胶粉改性沥青的粘度及软化点等关键高温性能指标降低,结合胶粉改性沥青的混溶机理,当胶粉过细时不宜在基质沥青形成骨架结构,表现为胶粉在沥青中的框架作用下降,在性能上就体现为177℃粘度和软化点的降低。

2) 随着胶粉目数的增加,橡胶沥青的25℃的针入度和5℃延度表现出增大的趋势。胶粉越细比表面积越大与基质沥青接触面越大,在沥青中越容易发生溶胀,对提高橡胶沥青的低温性能有利;同样的胶粉掺量目数大的橡胶粉颗粒越多,在基质沥青中可以分布的更均匀,可以大幅度提高橡胶沥青的低温性能,但是这种影响从全局来看比较小。

3) 随着胶粉目数的增加,橡胶沥青的弹性恢复性能不断降低,橡胶粉颗粒越细,不容易在基质沥青中形成框架,框架作用不明显,所以橡胶沥青弹性恢复会有所减小,在胶粉目数为20目时弹性恢复最大,弹性恢复越大越能体现橡胶沥青优良的弹性性能。

综上所述,掺40目的橡胶粉对基质沥青的改性效果最好,但是综合考虑橡胶沥青生产与应用的技术和经济因素,用20目的胶粉对沥青进行改性,其性能指标与40目橡胶粉改性的橡胶沥青相比相差不大,而工程技术操作性能更好;再加上相较于更细的40目胶粉,20目胶粉的生产费用较低,可以节省成本,有利于橡胶沥青在工程中的推广与应用。

3 结论

1) 基于核磁共振图谱分析可知,橡胶沥青中橡胶粉与基质沥青是物理上的相似相容,橡胶粉与基质沥青并没有发生复杂的化学反应,制备后的橡胶溶胀颗粒能均匀的悬浮在基质沥青溶液中^[12],橡胶粉只是在橡胶沥青中充当固相增强材料,橡胶粉的加入引起部分组分浓度变化,可以大幅度改善沥青的性能。

2) 核磁共振氢谱及碳谱中由于沥青溶剂CDCl₃作用以及磁各向异性效应等原因,使¹H和¹³C的化学位

移向高场或低场移动,导致化学位移略有偏差,但是这种偏差不明显,所以横向的微小位移偏差并不是橡胶沥青本身引起的。

3) 基于橡胶沥青以物理反应为主、化学反应为辅的混溶机理,通过对不同橡胶粉掺量和掺加不同细度的橡胶粉的橡胶沥青基本性能对比分析,考虑到一系列经济和施工可操作性因素,提出橡胶沥青中的胶粉掺量推荐范围宜为18%~25%,推荐掺加的橡胶粉宜为20目的废旧轮胎橡胶粉。

参考文献:

- [1] 曹运刚,胡苗,杜武刚. 橡胶沥青作用机理及性能影响因素试验研究[J]. 内蒙古科技与经济,2012,273(14):25-30.
- [2] 杨毅文,袁浩,马涛. 脱硫橡胶沥青溶胀原理及路用性能[J]. 公路交通科技,2012,29(2):35-39.
- [3] 中华人民共和国行业标准. 公路工程沥青及沥青混合料试验规程(JTG E20-2011)[S]. 北京:人民交通出版社,2011.
- [4] 石洪波,王洪国,廖克俭,等. 废胶粉改性沥青配方与工艺条件研究[J]. 石化技术与应用,2002,3(4):274-276.
- [5] 王新兵,薛梅,顾承志,等. 氮杂嘧啶中苯环¹³C-NMR图谱分析[J]. 数理医药学杂志,2009,22(5):564-566.
- [6] 王金山. 核磁共振波谱仪与实验技术[M]. 北京:机械工业出版社,1982:1169-1791.
- [7] 郭朝阳. 废胎胶粉橡胶沥青应用技术研究[D]. 重庆:重庆交通大学,2008.
- [8] 周家宏,颜雪明,冯玉英,等. 核磁共振实验图谱解析方法[J]. 南京晓庄学院学报,2005,21(5):113-115.
- [9] 张文武. 废胎胶粉及改性机理研究[D]. 重庆:重庆交通大学,2009.
- [10] 张春昱,王伟,孟庆营,张红兵. 特殊条件下PE-Y改性沥青混合料的高温性能试验研究[J]. 华东交通大学学报,2011,28(6):38-41.
- [11] 王新宽. 橡胶沥青室内制作及性能研究[D]. 陕西:长安大学,2010.
- [12] 李韶华,陆原恩,岳爱军. 橡胶沥青性能影响因素的试验研究[J]. 西部交通科技. 2011(5):174-177.

The Performance of Waste Rubber Powder in Rubber Asphalt

Yao Chengxi, Yu Xin

(College of Civil and Transportation Engineering, Hohai University, Nanjing 210098, China)

Abstract: Through hydrogen and carbon spectrum of NMR, this paper probes into the waste powder, asphalt and rubber asphalt, then studies the microcosmic mechanism of rubber asphalt comprehensively. The results find that the waste rubber and asphalt in asphalt rubber are featured by physical similar compatibility without any chemical reaction. Based on the microscopic eutectic mechanism of rubber asphalt, the paper finally discusses basic performance indicators under different wasted-powder fineness and dosage in asphalt rubber to obtain the recommended indexes of rubber powder.

Key words: waste powder; rubber asphalt; similar compatibility; recommended indexes