

废旧橡胶改性沥青的老化研究现状

王 强¹,袁 野¹,欧阳春发^{1*},姚鸿儒²,王仕峰²

(1. 上海应用技术学院材料科学与工程学院,上海 201418;

2. 上海交通大学高分子材料研究所,上海 200240)

摘要:废旧橡胶改性沥青可显著延长路面寿命。本文综述了国内外废旧橡胶改性沥青的热氧老化、紫外老化和水老化行为,使用宏观性能和微观结构变化分析了橡胶改性沥青老化特点。橡胶改性沥青在热、氧、紫外、水的作用下发生老化,软化点升高,针入度降低,羰基含量增加。特别是光、氧老化对经过水老化后的橡胶改性沥青老化作用尤为明显,水溶解了部分老化产物促进了沥青的老化。目前对于橡胶改性沥青老化过程中胶粉、沥青的结构性能变化和其环境耦合因素对橡胶改性沥青的老化研究及分析手段还很少,在今后的研究中须引起重视。

关键词:废旧橡胶改性沥青;热氧老化;紫外老化;水老化

目前,废旧橡胶改性沥青所用橡胶粉主要来源于废轮胎中的卡车轮胎和轿车轮胎^[1],两者轮胎的配方不同,前者天然橡胶多,后者合成橡胶多。我国废胶胶粉与国外的最大区别是:国外的轮胎胶粉来自卡车轮胎和轿车轮胎,而我国基本上都来自卡车轮胎。载重卡车轮胎的主要成分包括天然橡胶(70%)、丁苯橡胶(20%)和顺丁橡胶(10%);轿车轮胎的主要成分包括天然橡胶(20%)和丁苯橡胶(80%)。因废旧轮胎胶粉优异的弹性和耐老化性能,以改性剂的形式加入到基质沥青中,制备成橡胶改性沥青应用在道路工程方面,可以明显改善路用性能。有研究表明^[2~5],沥青混凝土中掺加橡胶粉,沥青面层的厚度可减少 30 % 以上,寿命较传统沥青路面延长一倍。不仅造价成本下降,还解决了废旧轮胎带来的黑色污染问题,有效改善路面耐久性,延长道路使用寿命。

石油沥青在加工、贮存、施工及使用过程中由于经常暴露于空气中,在光、热、氧、水分等环境因素的作用下,发生挥发、氧化、分解和聚合等物理化学变化,导致沥青内部分子结构与化学组成发生变化,沥青会逐渐硬化,延展性降低,沥青路面易发生疲劳开裂破坏,寿命缩短。沥青的老化主要是热氧老化和光氧老化,其宏观表现为软化点升高,针入度下降,粘度升高,延度降低,其中氧化反应起着主要的作用^[6]。

橡胶粉主要由合成橡胶、天然橡胶、炭黑等组成。此外,还含有防老化剂包括抗氧化剂、热稳定剂、变价金属抑制剂、紫外吸收剂和对光屏蔽非常有效的炭黑,这些物质在橡胶沥青的加工使用过程中能够有效改善沥青混合料的抗老化性能^[7]。橡胶改性沥青路用寿命比普通沥青路面寿命长 5~10 年,耐老化时间也更长。

橡胶改性沥青的老化比基质沥青更为复杂,不仅需要考虑沥青的老化和胶粉的老化,还须考虑老化过程中胶粉与沥青的相互影响。目前橡胶改性沥青没有统一的评价标准和方法,在理论和应用中还存在一些问题。橡胶改性沥青分为以传统搅拌为主的溶胀型橡胶改性沥青和以溶解为主的稳定性工厂化橡胶改性沥青。近年来,稳定性工厂化橡胶改性沥青(国外称为 terminal blend)以其良好的施工性能、使用性能和较低的成本,在国内外获得了快速发展。这一改性沥青是采用对胶粉进行微细化处理的方法来改善橡胶沥青的相关性能,而对于该橡胶改性沥青的热氧老化、紫外老化方面仍少有研究。本文简要综述了橡胶改性沥青的老化研究现状,以便更好地认识橡胶改性沥青的老化机理,并对在环境因素组合作用下橡胶改性沥青的老化研究方面的不足,提出一些建议,以促使更好地利用废旧橡胶资源,延长路面寿命。

1 沥青的老化特征与评价方法

沥青的化学组成十分复杂,为研究方便根据极性大小可分为沥青质、胶质、芳香分及饱和分四个组分,组分含量不同,决定其不同的性能。在老化过程中,组分之间会发生相互转化^[8]。总体而言,4 种组分中沥青质的含量明显增加,相互转化关系如图 1 所示。

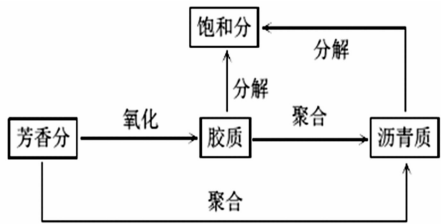


图 1 沥青老化过程中 4 种组分相互转化关系
Figure 1 The mutual transformation of four component in the process of the asphalt aging

1.1 沥青的老化机理

沥青老化的最主要特征是沥青中羧酸或含酮官能团化学组分的变化。在沥青老化过程中,沥青中的活性基团在温度或光照作用下与空气中的 O₂ 发生反应生成氢过氧化物(ROOH),分解出自由基 ROO·进一步裂解生成羰基,而羰基官能团能够加速沥青的氧化作用^[9]。沥青中的脂肪族硫化物在氢过氧化物作用下,转变为亚砷基官能团。

张倩等^[10]利用化学分析方法,探讨了沥青在光、热氧、臭氧等自然因素下可能发生的老化化学反应,并提出老化过程中的化学反应式,从化学反应角度揭示了沥青老化的化学机理。

1.1.1 沥青热氧老化 沥青热氧老化特点是自动催化氧化,属于游离基链式反应过程,包括链的引发、增加和终止三个阶段^[11,12]。

(1)链的引发

沥青中的高分子化合物受热或氧的作用后,首先是分子结构中的支链或双键形成游态。



(2)链的增加



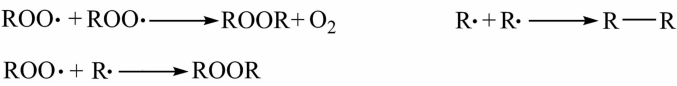
随着上述反应的进行,生成越来越多的氢过氧化物 ROOH,会进一步分解成新的游离基、参与链式反应,即所谓的歧化反应。



RO·也会经过歧化作用发生断裂,生成含有羰基的稳定产物及一些游离的烷基。

(3)链的终止

当上述反应形成的游离基,达到一定浓度时,彼此相碰而导致链终止。

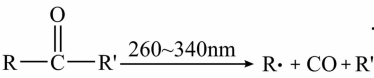


因此,游离基在分子上所处的位置不同,故最终得到的既有降解也有交联的稳定产物。

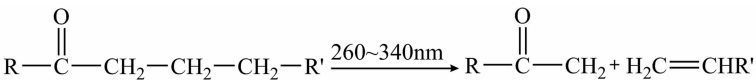
1.1.2 沥青光氧老化 沥青的光氧老化主要是指紫外辐射对沥青羰基的影响,为了解光对羰基的影响,有人曾经通过光老化试验,测定相对羰基指数,结果发现试验中采用的基质沥青和改性沥青的相对羰基指数均随沥青受光照时间延长而增加^[13]。从化学反应角度,通常含羰基化合物的光老化反应的过程有

两种类型,这两种类型光引发反应是含羰基化合物光老化反应的重要过程。

(1)Norrish I 型反应

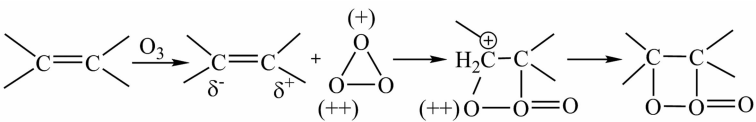


(2)Norrish II 型反应

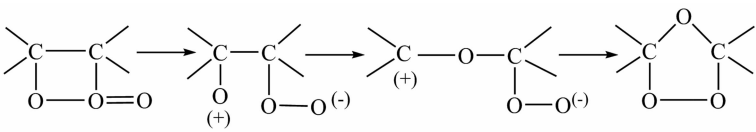


1.1.3 臭氧老化 大气中的臭氧会和沥青中含不饱和碳链的化合物反应,通常是臭氧与双键发生加成反应,其大致如下:

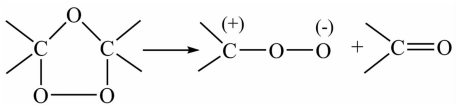
(1)在臭氧分子影响下,双键的 π 键极化,臭氧分子与双键作用,生成分子臭氧化物。



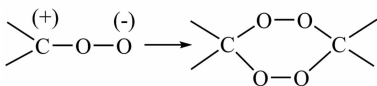
(2)异构化作用



(3)异臭氧化物极不稳定,它很快断裂,生成具有双电荷的过氧化离子和酮。

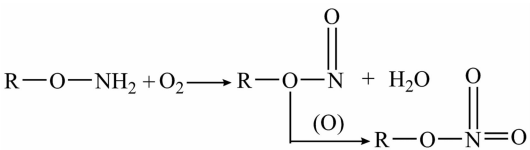


和

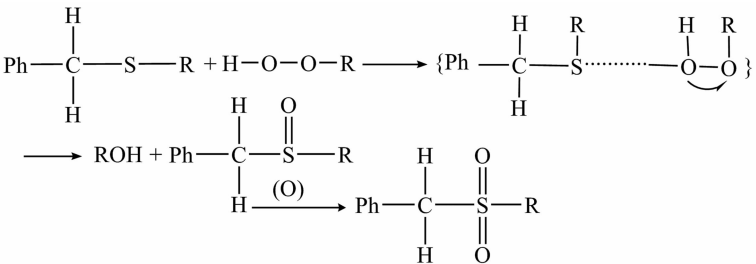


此外,秦丽萍^[14]在研究沥青中碳元素氧化老化的基础上,提出老化过程还包括了硫与氮元素的氧化老化,反应生成亚砷基团和亚硝酸酯,以及可能进一步氧化生成砷基团和硝酸酯。

(1)氮的氧化



(2)硫的氧化



碳氧双键、硫氧双键和氮氧双键含量的增加是沥青老化的重要标志,它们受环境因素影响的共同特

点都是出现了羰基和亚砷基这两个特征基团。

1.2 沥青老化的评价方法

在我国沥青技术标准中,为评价沥青老化,按照不同阶段主要分为短期老化和长期老化试验方法。短期老化方法包括:薄膜烘箱(旋转)老化法、延时拌合法和微波加热法;长期老化包括:加压氧化处理、延时烘箱加热、压力老化容器(PAV)和红外或紫外处理^[15]。此外,老化模拟容器还包括压力氧气容器(POV)和长期 140 室(环境控制老化室)^[16]。

目前国际上对于沥青室内模拟老化试验中被国际材料试验学会(ASTM)和美国州公路和运输工作者协会(AASHTO)所采纳作为标准的试验方法,短期热老化薄膜烘箱(TFOT)或旋转薄膜烘箱(RTFOT)(ASTM D1754-97,1999)与(ASTM D2872-97)和长期老化压力容器(PAV)。TFOT 和 RTFOT 两种方法均是模拟温度为 150℃ 条件下厂拌热混合料阶段老化的试验方法^[17,18]。

沥青经老化后,其化学结构和流变性能等都发生了不同程度的变化,可通过不同的测试手段来分析研究。沥青老化的方法主要采用宏观指标和微观结构分析法。宏观指标如:残留针入度比、残留延度比和软化点增量^[19]、温度敏感性指标^[20]、延度、软化点、60℃ 动力粘度^[6]、四组分等分析方法。微观结构分析如:采用扫描电镜(SEM)和透射电镜(TEM)研究沥青及改性沥青的微观形态结构^[21];反射红外光谱(ATR-FTIR)分析沥青老化前后分子中羰基、亚砷官能团的变化,研究沥青的老化程度和老化速度^[22];Siddiqui 等^[23]采用高效凝胶色谱渗透法(HP-GPC)和核磁共振(NMR)来研究沥青在老化过程中化学结构的转变。

借鉴美国公路战略研究计划(SHRP)指标来考察沥青由于老化引起的流变性能的改变,如:用动态剪切流变(DSR)测试沥青老化后复数剪切模量(G^*)和相位角(δ)来评价不同老化方式的老化效果^[24], δ 越小, G^* 越大, $G^*/\sin\delta$ 表明其高温抗车辙能力越强;疲劳强度 $G^* \cdot \sin\delta$ 越大,表示损失能量越多,抗疲劳性能越差。用弯曲梁流变仪(BBR)测定沥青的弯曲蠕变劲度,来分析老化对其低温抗裂性能的影响,劲度值越小,低温抗开裂性能越好,m 值越大,说明对温度应力的消散能力越好^[25]。

2 橡胶改性沥青的老化研究

1997 年,美国 ASTM 将橡胶改性沥青定义为:由沥青、不少于 15% 的含量回收轮胎橡胶及一定量的添加剂组成的混合物料,在 180℃ 条件下,搅拌 45min,使胶粉颗粒在沥青中充分反应并膨胀形成的胶结料^[26]。目前,橡胶改性沥青的生产方法多采用湿法,即搅拌溶胀为主的 McDonald 法和高温剪切分散为主的 Terminal blend 法。

目前国内外对橡胶改性沥青的老化研究主要通过室内模拟来研究沥青在光、热、氧、水方面的热氧老化与光氧(主要是紫外老化)过程。

在研究橡胶改性沥青的老化过程中,也应该考虑胶粉的老化。所谓橡胶老化,是指橡胶在储存、运输,或加工、使用过程中,由于受到内外因素综合作用的影响,引起橡胶的组成、结构的破坏,使其逐步失去原有的优良性能。在不同的因素作用下,橡胶老化机理也不尽相同。其中热(光)氧老化是橡胶老化最普遍、最基本的形式。在热、氧、臭氧、光、水分及机械力等条件下对橡胶制品的老化起着加速作用,引起材料外观和性能的变化。目前在改善橡胶老化方面的措施是添加防老剂、纳米粒子、炭黑等物质^[27]。

因此,对国内外橡胶改性沥青在不同条件下的老化状况进行研究,以便更好地认识橡胶改性沥青的老化机理,找出改善老化的措施。

2.1 橡胶改性沥青的热老化研究

1988 年,亚利桑那州凤凰城成功铺设了橡胶改性沥青试验路,该路面至今仍显示优异性能,也标志着橡胶改性沥青应用技术全面趋于成熟。橡胶改性沥青的老化受环境因素的综合作用,其中橡胶改性沥青的热氧老化(主要发生在短期老化)是影响沥青路用性能最重要的老化作用,也是最早引起国外研究的

重点。在热拌沥青混合料中,集料和填料混合时被沥青薄膜裹覆,拌合温度越高,薄膜越薄^[28],拌合过程中的热氧老化可使沥青针入度下降 20%~50%,是沥青老化的主要阶段之一。橡胶改性沥青混合料热拌时的结构与性能变化如何,许多学者进行了研究。

为了更直观地了解废胶粉改性沥青的老化过程,廖克俭等通过研究废胶粉改性沥青和基质沥青氧化过程中正戊烷沥青质的含量变化^[29],以此研究沥青的老化动力学并建立了老化动力学模型。此外,又以软化点^[30]为参数,建立老化动力学方程模型来反应两种沥青的老化状况。结果均表明,废胶粉改性沥青比基质沥青具有更好的耐老化性能。

橡胶改性沥青的热老化行为受环境因素(老化时间、温度等)和材料本身因素(胶粉掺量、目数等)的共同影响。

李欣睿等^[31]采用 TFOT 和 PAV 试验对橡胶改性沥青进行短期和长期热老化模拟。研究表明:增加胶粉掺量可改善短期老化后橡胶改性沥青的高低温性能;老化时间、温度的增加会加大沥青老化程度,使针入度、延度下降,软化点、黏度增加。又分别对 PAV 老化和 TFOT 老化后的橡胶改性沥青与基质沥青进行三大指标分析,得出长期老化比短期老化对两种沥青的影响更明显,橡胶改性沥青比基质沥青具有更好的长期老化性能。

王宝松等^[32]基于灰关联理论研究制备工艺对橡胶改性沥青老化的影响,在研究中也得到上述相似的结论。同时发现,橡胶粉细度关联度最大,其次为掺量和搅拌温度,是影响橡胶改性沥青老化性能的关键因素。齐亚妮等^[33]通过室内 RTFOT 试验,采用单一变量法研究橡胶改性沥青热老化过程中老化温度对其老化速率的影响。结果发现基本指标随老化温度呈规律性变化,且黏度可以考虑作为评价沥青老化的一个参数。

陈中^[34]采用热氧老化方法研究了老化对橡胶改性沥青粘弹性的影响规律,并添加再生剂对其基本性能进行恢复。结果表明:基质沥青和橡胶改性沥青基本指标变化符合上述老化规律。老化过程中,橡胶改性沥青的延度衰减率最大。加入再生剂后,橡胶改性沥青基本恢复初始性能,而在三个性能中延度的再生恢复率最高,其次是针入度、软化点。

王宝松等^[35]从微观角度对橡胶改性沥青的老化机理进行分析。结果表明:橡胶改性沥青中吸氧反应致使沥青质量增加,轻质组分的蒸发,饱和分和芳香分减少,胶质向沥青质转化等组分变化一直存在于橡胶改性沥青整个老化过程中。

齐亚妮等^[36]采用 RTFOT 和 PAV 试验对橡胶改性沥青进行老化模拟,并借助红外光谱(FTIR),分析橡胶改性沥青老化后的微观变化。结果表明:沥青老化产物的羟基和羧基中,只有羰基与氧化有关,并且所有高分子材料氧化后都会产生羰基,所以羰基在沥青的老化中还起着加速氧化的作用。 1700cm^{-1} 左右处羰基的出现,表示材料中羧酸或酮的形成,这是表征沥青材料老化的最主要特征。橡胶改性沥青经过不同方式的老化后,化学组分构成没有明显变化以及没有新的官能团出现和其含量的变化。

Ruan 等^[37]对 SBR、SBS 和废胶粉改性沥青进行长期老化研究后发现,由于老化破坏了聚合物网络,使得改性沥青老化后的温度敏感性降低、具有较宽的松弛谱。基质沥青老化后的活化能较老化前大可能是由于沥青组分间相互作用所致,而改性沥青则相反,老化后其活化能较低,可能是由于聚合物在老化过程中发生降解,使得沥青和聚合物的相互作用减弱。陈莉^[38]研究了胶粉/SBS 复合改性沥青的抗老化性能,从沥青的针入度比、软化点比、质量损失等指标进行分析,发现胶粉/SBS 复合改性沥青的抗老化性能要远优于基质沥青和单一 SBS 改性沥青。

Xiao 等^[39]采用(HP-GPC)研究沥青粘结剂的分子尺寸分布(MSD),通过判断其大、中和小分子尺寸百分含量判断沥青的老化特性。通过将橡胶改性沥青、原沥青、掺加 3% 的 SBS 改性沥青进行长期老化试验后进行 HP-GPC 分析。结果表明,HP-GPC 能够有效地描述沥青粘结剂的老化特性,添加胶粉能够改善沥青的抗老化性能。Ghavibazoo 等^[40]对橡胶改性沥青老化前后的试样进行胶粉的甲苯抽提,通过比较胶粉的不同活性、溶胀、降解对沥青老化过程的影响进行区分,采用车辙参数作为老化敏感性指标来

研究在短期老化过程中胶粉对沥青性能的影响。研究表明,改性沥青的车辙参数随胶粉溶解度增大而减小,提高温度能够引起胶粉颗粒降解程度的相对增加,进而改善其性能。含量高的胶粉改性沥青,老化敏感性低于未改性沥青,说明胶粉颗粒对沥青的老化敏感性有着重要的影响。

沥青的氧化老化是路面长期破坏的基本起因,粘度硬化是由于氧气的存在使得极性芳香烃向沥青质转变,氧化表示着羰基的形成。Chippis 等^[41]通过 PAV 老化模拟实验,以及 SEC、FTIR、Gap-cure 测试和美国 Texas 设定的相关测试技术等测试发现,橡胶改性沥青(CRMA)表现出较好的老化性能、更低的氧化率和硬化率。而未改性沥青的老化屈服于一个常数,老化温度独立于硬化敏感性,在粘度变化与红外测试中羰基峰的增加之间存在关系。由于氧气的存在,CRMA 表现出的硬化敏感性,随老化温度而变化,说明在橡胶聚合物与沥青极性芳香烃之间,提高了其扩散阻力或动态竞争。CRMA 的老化特性主要取决于剪切方法、橡胶含量、以及沥青粘结剂的化学组成。

此外,也有研究表明因橡胶吸收了沥青中的油分,减缓了其老化和聚合,一定程度上缓解了路面的老化。

2.2 橡胶改性沥青的紫外老化研究

道路沥青暴露于外界环境中,很容易受到紫外光作用。根据光氧老化机理,沥青的光化学反应发生在表层,由于沥青混合料中沥青薄膜厚度通常在 $5\sim 15\mu\text{m}$,紫外辐射对沥青混合料的影响很大。在光-氧-热联合作用引起沥青老化的过程中,沥青中的轻质组分转化成了胶质,而胶质转化成了沥青质。

Cerni 等^[42]研究了一种加速老化的试验方法,对一系列沥青的试验结果分析发现,沥青经 RTFOT 后,再经 PAV 老化与沥青的光氧老化效果不同,尤其是对紫外老化敏感的沥青,需要将光氧老化与热氧老化技术结合起来,才能更好地模拟沥青的长期野外老化。Naskar 等^[43]通过室内模拟沥青 RTFOT 短期老化与短期曝光试样的紫外和辐射老化试验进行对比,研究老化机理对原沥青和改性沥青的热性能和流变性能的影响。对不同老化沥青的热行为采用等温和非等温热重(TGA)分析,评价粘结剂的热稳定性和活化能。结果表明,改性沥青对热和辐射具有较高的抵抗力,聚合物相降解对高温车辙与低温裂缝有着重要影响。用 DSR 动态剪切流变试验检测老化对沥青的氧化、对高温车辙及低温裂缝起着主要影响,也影响聚合物相降解。研究表明,弹性体改性剂保护沥青粘结剂的能力高于塑性改性剂或纳米填料。在标准 RTFOT 老化与辐射老化之间存在着一个公平的相关性。

齐亚妮^[44]采用压力老化容器模拟长期老化并与光老化试验进行对比,通过分析各项指标的变化程度,分析长期老化与光老化之间是否存在对应关系。研究表明,PAV 和光老化的老化方式有较大区别,光老化主要模拟野外太阳光照射中紫外线对橡胶改性沥青的影响,主要通过沥青的表面裂缝逐渐开裂加剧,而 PAV 老化试验主要模拟在实际温度和压力下对橡胶改性沥青性能的影响,通过气孔的破裂而进行深层次的老化。通过常规指标和红外微观结构发现,二者存在着对应的关系。

Ma 等^[45]采用红外(FTIR)和核磁(NMR)对 RTFOT 老化后的沥青以及自然老化试验进行测试分析。在自然老化前,先将沥青试样进行 RTFOT 老化,再将 $1250\mu\text{m}$ 厚的试样放置在屋顶,暴露在自然光照和环境条件,研究沥青在自然老化过程中的化学变化。研究表明,老化引起沥青的针入度下降,软化点升高,并对沥青的物理化学性能具有显著的影响。经紫外照射后,FTIR 测试发现,出现大量典型性的羰基和亚砷基官能团,且羰基和亚砷基指数随老化时间的增加而增加。NMR 测试结果表明,自然老化后,随着沥青老化时间的增加,芳香烃出现相对的损耗表明芳香结构变得更加浓缩和高取代。

肖鹏等^[46]对室内模拟橡胶改性沥青在热、氧、光环境因素组合作用下的老化性能进行测试分析,紫外老化温度从 40°C 到 60°C ,橡胶改性沥青软化点和粘度稍有升高,变化幅度较小,从 60°C 变化到 100°C ,其软化点和粘度变化显著,变化幅度大。说明紫外老化温度高度 60°C 时,橡胶改性沥青受紫外光老化和热氧老化共同作用,软化点与粘度增加较大,抗开裂与低温性能受到影响。通过灰关联分析可知,紫外老化温度与时间的延长对橡胶改性沥青性能有显著影响,且蠕变速率不适合作为评价沥青紫外光老化后性能变化的结论。齐亚妮等^[47]根据新疆地区的紫外强度,通过室内换算来模拟新疆地区橡胶改性沥青的

光氧老化,探索老化时间对橡胶改性沥青路用性能的影响。结果表明:软化点相对于其他三大基本宏观指标,变化规律相对简单,可以选取用来评价橡胶改性沥青的紫外老化过程。

印佳等^[7]以软化点为指标和衰减全反射傅里叶变换红外测试来探索橡胶改性沥青紫外光老化过程中结构与性能的变化。试验发现软化点增长速率与羰基、亚砷基吸收峰的变化均小于基质沥青。结果表明:橡胶改性沥青与 SBS、SBR 改性沥青相比,可能由于胶粉中的炭黑和防老化剂,使得橡胶改性沥青相比基质及改性沥青具有较好的耐紫外老化性能。

张杰^[48]采用 SBS、橡胶粉、Sasobit 三种改性沥青在室内进行模拟紫外老化,来研究沥青在紫外光老化作用下性能的变化。实验发现,紫外老化降低了 3 种沥青的针入度、延度,一定程度上提高了沥青的软化点。而对于低温 BBR 和其他老化评价指标,其中橡胶改性沥青的粘度比及老化指数最小,表明橡胶改性沥青具有较好的抗老化性;低温 BBR 测试结果并不满足规范要求。结果表明:采用不同的试验方法和试验指标对沥青的抗老化性能评价结论不太一致。

周博等^[49]对沥青进行不同温度和紫外光强度条件下的光热耦合老化,研究光热耦合作用对沥青老化性能的影响。结果表明,热和紫外光对沥青具有耦合老化作用,但温度较低(40℃)时,光热耦合作用对沥青性能的影响不明显。而随着温度的升高,光热耦合作用对沥青性能的影响显著增大。在光热耦合过程中,紫外光强度对沥青软化点的影响较大,光强度越大,软化点增量越大,表现出更为明显的光热耦合作用,而对沥青粘度的影响则不敏感。

2.3 橡胶改性沥青的水老化研究

道路沥青在使用过程中经常遇到雨水及地下水的作用,该作用一般可贯穿整个沥青面层。因此,水分对沥青性能的影响不容忽视,在沥青的长期老化试验中应考虑水的影响以及与热、氧、光等的交互作用。Traxler 等^[50]列举了引起沥青老化的众多原因,指出水通过热、氧气及阳光等因素,在包括路表在内的沥青路面范围内,使沥青发生老化。

李海军等^[51]在室内沥青长期老化模拟试验(PAV)中,设计加入水分因子,利用相关联的高低温性能等指标,定量研究和表征水分等潮湿因素对沥青老化性能的影响。研究表明,在热、氧的共同作用下,水分的存在对沥青高温车辙因子的影响十分显著,水分的存在加速了沥青的老化。同时提出了在室内模拟沥青的长期老化过程中,应考虑加入水汽,使沥青前期老化加剧,更符合沥青路面的实际老化情况。

肖鹏等^[52]通过改变水分因素的相关参数值,模拟维他链接剂(TOR)橡胶改性沥青的热氧水老化试验,使用 DSR、BBR 测试分析,研究水对 TOR 橡胶改性沥青热氧老化特性的影响。并结合灰关联分析法,研究不同水的参数作用下橡胶改性沥青的老化性能。结果表明,水渗入沥青的空隙中,加速其老化。氯盐和硫酸会导致雨水的水质发生改变,致使沥青老化加剧。沥青老化后的性能受水的 pH 值和氯盐的质量分数影响;水的酸性越大,氯盐的质量分数越高,TOR 橡胶沥青老化程度越严重,热氧水老化后的 TOR 橡胶沥青的低温性能和对温度应力的消散能力越差;pH 值的改变对老化后 TOR 橡胶沥青对温度应力的消散能力影响最大;氯盐的质量分数变化对沥青的低温抗裂能力、高温稳定性能以及抗疲劳开裂能力有显著影响。

周鑫等^[53]以维他链接剂(TOR)橡胶改性沥青的热氧老化为基础,在此基础上考虑光与水的作用,划分为热氧光、热氧水和热氧水光三种组合。试验研究表明,随着紫外光老化时间的延长,TOR 橡胶改性沥青的基本性能指标变化规律与其它沥青的变化规律相似。紫外光老化时间越长,TOR 橡胶改性沥青抗疲劳性越差。水分加剧了沥青的老化,TOR 橡胶沥青的抵抗热氧水老化能力比橡胶沥青好,经热氧水老化后的 TOR 橡胶沥青高温性能、低温性能及感温性能均好于橡胶沥青。将几种不同组合老化后沥青指标进行对比发现,热氧水光共同作用时沥青各项指标衰减最为严重,说明热氧水光几种因素对沥青老化的影响都是不可忽略的。

康爱红等^[54]设计了热、氧、水、光四种环境因素组合(热氧、热氧水、热氧光、热氧水光)对 TOR 橡胶改性沥青进行老化试验,分析沥青在环境因素作用下性能的变化。通过一系列的测试分析,紫外、光和水

都会加剧沥青的老化,特别是光、氧老化对经过水老化后沥青的老化作用尤为明显。红外光谱分析显示,有水参与的 TOR 橡胶改性沥青的羰基官能团增多,亚砷基官能团减少,水溶解了部分老化产物促进了沥青的老化。肖鹏等^[55]采用橡胶改性沥青和 TOR 橡胶改性胶沥青两种材料通过改变水作用阶段和用水量来研究水老化对橡胶改性沥青老化性能的影响。研究表明:选择在压力老化前三分之一时间进行加水压力试验,剩余部分进行无水压力老化试验的作用方式最具可行性。对比发现,水的存在促进了橡胶改性沥青的热氧老化;随水量增加,TOR 橡胶改性沥青高、低温性能下降,沥青老化加剧。

3 结论与展望

在橡胶改性沥青的老化过程中,发生氧化等物理化学反应,会导致沥青的流变性能、力学性能、化学成分方面产生影响,主要表现在:

(1)橡胶改性沥青在热氧、紫外光和水作用下均会发生老化,紫外光氧化作用最为明显,主要为吸氧反应,表现为轻质组分的挥发,芳香分向胶质转变,胶质向沥青质转变。软化点升高、粘度增加,针入度与延度下降;

(2)不同的老化时间、老化温度、胶粉掺量、目数等均对橡胶改性沥青的老化性能有着不同的影响;

(3)借助红外光谱(FTIR)对橡胶改性沥青进行微观结构分析,发现沥青老化后出现了羰基和亚砷基。橡胶改性沥青的老化这是由于橡胶改性沥青中的活性基团与氧气反应,使得沥青变硬化,胶粉也发生溶胀、降解共同作用的结果;

目前,橡胶改性沥青研究主要集中在热氧老化,而老化过程中胶粉与沥青的相互作用规律,胶粉颗粒细度到底如何影响橡胶改性沥青的老化性能还有待研究。有必要通过红外光谱分析、热重(TGA)分析、核磁分析(NMR)和凝胶色谱法(GPC)来研究老化前后胶粉中主要成分发生的变化;老化前后胶粉的溶解度情况,研究老化过程中胶粉与沥青的相互作用。对重要的紫外老化缺乏研究;水对橡胶改性沥青的老化研究不多,应综合考虑自然因素对热、氧、光、水的耦合作用对橡胶改性沥青的老化影响,探索其抗老化的途径,具有重要的现实意义。

参考文献:

- [1] 王旭东,李美江,路凯冀. 橡胶沥青及混凝土应用成套技术. 北京:人民交通出版社,2008,31~35.
- [2] W u SP, Zhu GJ, Liu G, Pang L. Journal of Thermal Analysis and Calorimetric, 2009, 95(2): 595~599.
- [3] Durrieu F, Farcas F, Mouillet V. Fuel, 2007, 86(10-11): 1446~1451.
- [4] Mouillet V, Lamontagne J, Durrieu F, Planche JP, Lapalu L. Fuel, 2008, 87(7): 1270~1280.
- [5] Mouillet V, Farcas F, Besson S. Fuel, 2008, 87(12): 2408~2419.
- [6] Petersen JC. Fuel Sci Technic, 1993, 11(1): 57~58.
- [7] 印佳,毛雨珺,李金亮,王仕峰. 合成材料老化与应用,2010,39(3):18~22.
- [8] 孔宪明,王向波. 流变学进展,1999,408~411.
- [9] 赵志军,陈明宇,吴少鹏,唐敏. 建材世界,2009,30(2):159~162.
- [10] 张倩,赵洁,史梦琪,童申家. 西安建筑科技大学学报(自然科学版),2004,36(4):457~460.
- [11] 韩哲文,张德振,杨全兴,王彬芳. 高分子科学教程. 武汉:华东理工大学出版社,2001,48~54.
- [12] 丘坤元. 高分子通报,2008,(7):15~28.
- [13] Sun L, Wang YY, Zhang YM. 2014, 70: 26~35.
- [14] 秦丽萍. 石油沥青,2011,25(4):55~59.
- [15] 徐小娟. 工程技术与产业经济,2012,(7):9~10.
- [16] Chipps JF. The Industrial Manufacture of Tire Rubber Modified Asphalts with Enhanced Rheological Performance and Improved Longevity. USA: Texas A& M University, 2001.
- [17] Chris AB, Dan S. SHRP-A-384, National research council Washington, DC. 1994: 9~63.
- [18] Bell CA, Alan J. Wielder M, Fellin J. SHRP-A-390, National Research Council Washington, DC. 1994: 3~12.
- [19] 汪莹. 北方交通,2014,(7):60~65.

[20] Lu XH, Isacsson Ulf. Fuel, 1998, 77(9/10): 961~972.

[21] Loeber L, Sutton O, Morel J, Valleton JM, Muller G. J Microscopy, 1996, 182(1): 32~39.

[22] Lamontagne J, Dumas P, Mouillet V, Kister J. Fuel, 2001, 80(4): 483~488.

[23] Siddiqui MN, Ali MF. Fuel, 1999, 78(12): 1407~1416.

[24] Ruan YH, Davison RR, Glover CJ. Fuel, 2003, 82(14): 1763~1773.

[25] 张争奇, 梁晓莉, 李平. 交通运输工程学报, 2005, 5(1): 1~5.

[26] 王旭东, 李美江, 路凯冀. 橡胶沥青及混凝土应用成套技术. 北京: 人民交通出版社, 2008: 6~7.

[27] 王思静, 熊金平, 左禹. 2009, 38(3): 41~46.

[28] 沈金安. 沥青及沥青混合料路用性能. 北京: 人民交通出版社, 2003, 185~187.

[29] 石洪波, 廖克俭. 合成橡胶工业, 2007, 30(1): 26~29.

[30] 袁德明, 康蕾, 廖克俭, 丛玉凤, 闫峰. 化学工业与工程, 2008, 25(1): 44~47.

[31] 李欣睿, 叶奋, 文思源. 上海公路, 2014, (1): 56~60.

[32] 王宝松, 叶奋. 公路交通技术, 2012, (6): 29~33.

[33] 齐亚妮, 张广泰. 中外公路, 2013, 33(2): 221~223.

[34] 陈中. 山东科学, 2014, 27(1): 92~97.

[35] 王宝松, 金峰, 叶奋. 公路交通技术, 2013, (6): 29~32.

[36] 齐亚妮. 新型建筑材料, 2013, (3): 47~49.

[37] Ruan YH, Davison RR, Glover CJ. Fuel, 2003, 17(4): 991~998.

[38] 陈莉. 北方交通, 2008, 5(8): 29~31.

[39] Xiao FP, Ph D, PE, Serji N A, Ph D. Road Pavem Mater Charact Rehabili, 2009, (191): 42~48.

[40] Ghavibazoo A, Abdelrehman M. Inter J Pavem Res Technol, 2014, 7(4): 297~304.

[41] Chipps JF. The Industrial Manufacture of Tire Rubber Modified Asphalts with Enhanced Rheological Performance and Improved Longevity. USA: Texas A & M University, 2001.

[42] Bocci M, Cerni G. Proc. 2nd Euro asphalt & Euro bitumen Congress, Session 1: Performance Testing and Specification for Binder and Mixture, (Barcelona), 2000, 49~58.

[43] Naskar M, Reddy KS, Chaki TK, Divya MK, Deshpande AP. Mater and Struc, 2013, 46(7): 1227~1241.

[44] 齐亚妮. 新疆强紫外线地区橡胶沥青室内模拟老化试验研究. 新疆: 新疆大学硕士学位论文, 2011.

[45] Ma LX, Li ZD, Huang JF. Pavem Mater, 2011, 212: 150~157.

[46] 肖鹏, 吴美平, 蒋德安. 南京航空航天大学学报, 2013, 45(1): 152~156.

[47] 齐亚妮, 王晓飞, 张广泰, 叶奋. 公路, 2010, (11): 175~178.

[48] 张杰. 公路工程, 2014, 39(2): 295~298.

[49] 周博, 冯振刚, 余剑英. 石油沥青, 2012, 26(6): 1~4.

[50] Traxler RN. New York: Reinhold Public Co, 1961.

[51] 李海军, 黄晓明, 王宏畅. 石油学报, 2005, 21(4): 75~78.

[52] Xiao P, Jiang DA, Wu MP. Nanjing Daxue Xuebao, 2012, 23(6): 1065~1069.

[53] 周鑫. TOR 橡胶沥青老化特性及机理研究. 江苏: 扬州大学硕士学位论文, 2011.

[54] 康爱红, 周鑫, 吴美平, 孙立军. 南京理工大学学报, 2012, 36(4): 724~728.

[55] 肖鹏, 史杉杉, 吴美平, 王颖倩. 四川大学学报(工程科学版), 2014, 46(1): 183~186.

Research on Aging of Waste Rubber Modified Asphalt

WANG Qiang¹, YUAN Ye¹, OUYANG Chun-fa^{1*}, YAO Hong-ru², WANG Shi-feng²

(1. *Department of Material Science and Engineering, Shanghai Institute of Technology, Shanghai 201418, China;*

2. *Research Institute of Polymer Material, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China*)

Abstract:Waste rubber modified asphalt can significantly prolong the service life of road. The research process in hot oxygen, ultraviolet and water aging behaviors of waste rubber modified asphalt in domestic and abroad were summarized in this paper. The aging characteristics of rubber modified asphalt were analyzed through characterizing the performance and microstructure changes. Under the action of heat and oxygen, ultraviolet radiation and water, the aging take place in the rubber modified asphalt, the softening point increase, the penetration decreases and the carbonyl content increases. Especially, the ultraviolet light and oxidation aging deeply affects the aging performance of the rubber modified asphalt after water aging, which was aggravated coupled with water. The water dissolves part of the aging products and promotes the aging of asphalt rubber. At present, there is little research and analytical method on the change of structure performance of rubber and the environmental coupling factors on the aging process of the rubber modified asphalt, which need more attention in future studies.

Key words:Rubber modified asphalt; Ultraviolet aging; Thermal aging; Water aging