

• 研究论文 •

不同微观结构脱硫胶粉的制备及其对改性沥青性能影响

李纯¹, 钱军¹, 黄宏海¹, 时敬涛¹, 江宽², 董大伟², 梁智清¹, 王晓凤¹, 张立群^{3*}

(1. 中石油燃料油有限责任公司研究院, 北京 100195; 2. 北京路德永泰环保科技有限公司, 北京 101300;
3. 北京化工大学 材料科学与工程学院, 北京 100029)

摘要: 本文探索了采用力化学和热化学脱硫制备不同微观形态脱硫胶粉的可行性, 并研究了对改性沥青性能影响。结果表明, 两种手段均可制备不同微观形态的脱硫胶粉。由于脱硫机理不同, 两种方式制备的脱硫胶粉微观形态不同。随着反应温度升高, 脱硫胶粉的交联密度及硫含量降低、氧含量增加, 溶胶含量及 PDI 增加、 M_n 降低。脱硫胶粉改性沥青的加工和易性增强、高温性能及弹性降低, 储存稳定性先变弱后增强, 力化学脱硫胶粉改性沥青的低温性能先降低后升高, 热化学脱硫胶粉改性沥青的低温性能降低。随着胶粉粒径变细, 热化学脱硫胶粉的交联密度及硫含量降低, 氧含量增加, 溶胶含量及 PDI 增加, M_n 降低, 力化学脱硫胶粉的相反; 力化学脱硫胶粉改性沥青的高低温性能及弹性增强, 热化学脱硫胶粉改性沥青的相反; 两种脱硫胶粉改性沥青的储存稳定性增强。

关键词: 力化学脱硫; 热化学脱硫; 脱硫胶粉; 脱硫胶粉改性沥青; 路用性能

Preparation of Desulfurization Waste Rubber Powder with Different Micro-Structures and Its Effect on the Properties of Modified Asphalt

LI Chun¹, QIAN Jun¹, HUANG Hong-hai¹, SHI Jing-tao¹, JIANG Kuan², DONG Da-wei²,
LIANG Zhi-qing¹, WANG Xiao-feng¹, ZHANG Li-qun^{3*}

(1. Petro-China Fuel Oil Company Limited Research Institute, Beijing 100195, China; 2. Beijing Lude Yongtai Environmental Protection Technology Co., Ltd, Beijing 101300, China; 3. College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: This paper explores the feasibility of preparing different micro-structures of desulfurization waste rubber powder (WRP) by using mechanochemical and thermochemical, and its effect on the properties of modified asphalt. The results show that different micro-structures of desulfurization WRP can be prepared by the two methods. Due to the different desulfurization mechanism, the micro morphology of desulfurization WRP prepared by the two methods is different. With increasing reaction temperature, the crosslink density and sulfur content of desulfurization WRP decrease, and the oxygen content increases. The content and PDI of sol component in the desulfurization WRP increase, and the M_n decreases. With the reaction temperature increases, the processing workability of desulfurized WRP modified asphalt is enhanced with the reduced in its high-temperature performance and resilience. The storage stability of desulfurized WRP modified asphalt is weakened first and then enhanced. The low-temperature performance of mechanochemical desulfurized WRP modified asphalt is reduced first and then increased, while it is reduced for thermochemical desulfurized WRP modified asphalt. With the particle size of WRP decreases, the crosslink density and sulfur content of thermochemical desulfurized WRP decrease, and the oxygen content increases. The content and PDI of sol component increase, and the M_n

收稿: 2022-06-17; 修回: 2022-08-15

作者简介: 李纯(1991-), 女, 湖北仙桃, 工程师, 研究方向为废轮胎橡胶再生利用、道路石油沥青及特种沥青研发及评价

* 通讯联系人: 张立群, E-mail: zhanglq@mail.buct.edu.cn

doi:10.14028/j.cnki.1003-3726.2023.02.008

decreases. It is reversed for mechanochemical desulfurized WRP. With the particle size of WRP decreases, the storage stability of desulfurization WRP modified asphalt was enhanced. The high and low temperature properties and resilience of mechanochemical desulfurized WRP modified asphalt are enhanced, while these are reversed for thermochemical desulfurized WRP modified asphalt.

Keywords: Mechanochemical desulfurization; Thermochemical desulfurization; Desulfurization waste rubber powder; Desulfurization waste rubber powder modified asphalt; Pavement performance

改性沥青因其优异的高低温性能,是公认的优良路面材料,而废胶粉改性沥青是近年研究的热点之一。国内外用胶粉改性沥青铺设公路已有多年的历史,将废轮胎橡胶粉改性沥青应用于路面建设既可缓解日益严重的石油资源枯竭问题,又可消除废轮胎无序处置带来的“黑色污染”问题。实践表明:将废轮胎橡胶粉应用于沥青改性,制备的改性沥青路面材料具备优异的高低温性能、降噪、防湿滑、提高安全系数、耐老化性能优异、使用寿命长等特点^[1,2]。

以“湿法改性”为主的橡胶粉改性沥青^[3](橡胶沥青),是将橡胶粉与沥青在搅拌的作用下充分混合制备而成的均匀混合物。为提高橡胶粉在沥青中的分散效果,还会利用胶体磨/剪切机的高速剪切研磨作用,均化橡胶粉-沥青混合物。“湿法改性”橡胶沥青的橡胶粉添加量一般介于 15%~22%之间^[4,5],为改善橡胶粉的存储稳定性以及路用综合物理性能,还会添加适量的高分子聚合物,如苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物、乙烯-醋酸乙烯共聚物等^[6,7]。随着研究的深入,众多学者研究发现橡胶粉经活化/脱硫处理后应用于沥青改性,可一定程度上增加橡胶粉的添加量,改善橡胶粉与沥青的界面相容性,继而改善橡胶沥青的存储稳定性及路用综合物理性能等。就橡胶粉脱硫手段而言,一般可分为物理剪切脱硫、化学脱硫、微生物脱硫三类^[8]。王笑风等^[9]分别采用硫化橡胶粉、脱硫胶粉及 SBS 复合改性制备橡胶沥青,并考察了改性沥青的三大指标、力学指标及存储稳定性的变化。结果表明:硫化胶粉和脱硫胶粉改性沥青都会存在离析现象,脱硫橡胶粉改性沥青的离析更显著,SBS 能明显改善脱硫胶粉改性沥青的存储稳定性。关庆文等^[10]研究了高温热化学处理的脱硫胶粉和硫化橡胶粉对改性沥青的常规物理性能和微观结构性能的影响。结果表明:与硫化橡胶粉相比,脱硫胶粉改性沥青的布氏旋转粘度和软化点明显下降,贮存稳定性有较好的改善。脱硫胶粉改性沥青的显微结构表明胶粉颗粒状态

发生较大改变,有部分炭黑从胶粉内部析出。曹支才等^[11]采用双螺杆挤出的高温力化学工艺对橡胶粉进行脱硫降解,并采用反应型三元共聚物与脱硫胶粉复合改性沥青,考察了改性沥青及沥青混合料的性能变化。结果表明双螺杆挤出制备的脱硫胶粉改性沥青避免了硫化橡胶粉改性沥青粘度大、易离析等弊端,是一种高低温性能及施工和易性兼顾的改性沥青产品,其沥青混合料有突出的高低温性能和水稳定性优势。柳力等^[12]采用硅烷偶联剂溶液对废胎胶粉进行表面处理,随后制备橡胶沥青并表征综合物理性能。结果表明,经过表面处理的橡胶粉可显著改善橡胶沥青的高温性能。上述创新性研究主要集中于硫化橡胶粉与脱硫胶粉应用于改性沥青的微观-宏观结构物理性能的区别。笔者调研发现,目前国内外技术成熟、具备绿色连续化生产脱硫胶粉的技术手段主要为化学脱硫中的高温常压螺旋输送连续脱硫制备脱硫胶粉(热化学)以及物理脱硫中的高温连续挤出制备脱硫胶粉(力化学),针对这两种技术方式制备的脱硫胶粉应用于改性沥青研究较少。

本文以橡胶沥青^[13,14]及废橡胶脱硫降解^[15]作用机理为基础,采用高温常压螺旋连续输送的热化学脱硫手段以及双螺杆高温连续挤出的力化学脱硫手段制备不同目数、不同微观结构形态的脱硫胶粉,通过凝胶-溶胶分离、NMR 固态核磁、凝胶渗透色谱(GPC)、示差扫描量热(DSC)、X 射线光电子能谱及扫描电镜等手段对脱硫胶粉微观形态进行详细表征并制备脱硫胶粉改性沥青,考察不同目数、不同微观结构形态的脱硫胶粉对改性沥青的性能影响,为规模化制备脱硫胶粉并应用于改性沥青提供技术支撑。

1 实验部分

1.1 原材料

基质沥青(AP):秦皇岛 70A,性能指标符合 JTG F40-2004《公路沥青路面施工技术规范》;橡胶粉(CR):30/40/60 目全钢子午胎胶粉,北京路

德永泰环保科技有限公司,性能指标符合 GBT 19208-2020《硫化橡胶粉》;废橡胶脱硫剂:环保型橡胶脱硫剂 590,北京路德永泰环保科技有限公司;橡胶软化剂:北京路德永泰环保科技有限公司。

1.2 脱硫胶粉样品制备

(1)热化学脱硫胶粉

将 100 份橡胶粉、1.5 份废橡胶脱硫剂及 5 份橡胶软化剂经高速搅拌混合 5 min,至混合物均匀混合。随后,混合物料由输送装置送入 5 阶桶式双螺旋加热脱硫装置中,设定螺旋转速至 30 r/min,调整每阶螺旋温度至设定温度,混合物料在机筒中均匀加热并发生脱硫反应,完成后的脱硫胶粉经出料口排出并迅速降温至常温,脱硫胶粉制备工艺如表 1 所示。

表 1 热化学脱硫胶粉制备工艺

Table 1 Preparation process of thermochemical desulfurization waste rubber powder (WRP)

Barrel temperature/℃	30 mesh	40 mesh	60 mesh
150	R30-150	R40-150	R60-150
220	R30-220	R40-220	R60-220
260	R30-260	R40-260	R60-260
320	R30-320	R40-320	R60-320

(2)力化学脱硫胶粉

将 100 份橡胶粉、1.5 份橡胶脱硫剂及 5 份橡胶软化剂经高速搅拌混合 5 min,至混合物均匀混合。混合物料由输送装置送入挤出机料斗,随后调整喂料、压紧、主机电机的转速分别至 30、118、70 r/min。混合物料进入螺杆直径 75 mm、长径比 28 : 1 的同向平行双螺杆挤出机中,调整机筒每阶加热温区至设定温度。混合物料在螺杆机筒内经压紧密实、升温继而发生物理-化学的脱硫反应形成脱硫胶粉,完成后的脱硫胶粉经出料口排出并迅速降温至常温,脱硫胶粉制备工艺如表 2 所示。

表 2 力化学脱硫胶粉制备工艺

Table 2 Preparation process of mechanochemical desulfurization WRP

Barrel temperature/℃	30 mesh	40 mesh	60 mesh
150	L30-150	L40-150	L60-150
220	L30-220	L40-220	L60-220
260	L30-260	L40-260	L60-260
320	L30-320	L40-320	L60-320

1.3 脱硫胶粉改性沥青样品制备

将 100 份基质沥青加热至 180 ℃,加入 20 份脱硫胶粉样品,保温搅拌 30 min,保温温度 180 ℃,搅拌转速 150 r/min,随后采用 FLUKE 高速剪切机保温剪切 5 min,剪切转速 5000 r/min,随后在 180 ℃、搅拌转速 150 r/min 的工况下保温搅拌 3 h 制备脱硫胶粉改性沥青样品。

1.4 分析与表征

1.4.1 脱硫胶粉的交联密度

本文采用 NMR 交联密度仪测试脱硫胶粉的交联密度^[16],方法如下:称取 50 g 橡胶沥青样品放入烧杯中,加入约 500 mL 甲苯试剂,使用磁力搅拌器搅拌溶液,直至橡胶沥青完全溶解在甲苯中;将滤纸安装在抽滤瓶上,启动抽滤装置,将上述试样通过玻璃棒引流缓慢地倒在滤纸上并用甲苯溶剂反复冲洗滤纸,滤纸上的残留物即为橡胶沥青中未彻底降解的脱硫胶粉;取下滤纸,置入真空干燥箱中,抽真空干燥,直至脱硫胶粉质量恒定;将脱硫胶粉塞入圆柱形玻璃管中,采用德国 Innovative 影像公司生产的 MR-CDS 3500 型 NMR 交联密度仪,在磁感应强度 3.5 A/m、频率 15 MHz、60 ℃下测定样品的交联密度。

1.4.2 脱硫胶粉的甲苯可溶物(溶胶)含量

在室温下将胶粉/脱硫胶粉(质量为 w_1)用甲苯作溶剂在索氏抽提器中抽提 96 h。结束后分离溶胶和凝胶组分。将溶胶在室温下真空干燥直至重量不变,质量为 w_2 。按照式(1)计算溶胶含量。

$$\text{溶胶含量}(\%) = w_2 / w_1 \times 100\% \quad (1)$$

1.4.3 溶胶分子量

采用美国 Waters 公司生产的凝胶渗透色谱(GPC515-2410 System)测定溶胶组分的数均分子量(M_n)及聚合物多分散系数(PDI)。采用四氢呋喃作为流动相,测试温度为 35 ℃。用聚苯乙烯作为标样。

1.4.4 脱硫胶粉的玻璃化转变温度(T_g)

胶粉/脱硫胶粉的 T_g 用瑞士 METTLER-TOLEDO 公司生产的 DSC 测定。测试温度 -80~100 ℃。在氮气氛围中,升温速率和降温速率均为 10 ℃/min。

1.4.5 脱硫胶粉的 X 射线光电子能谱

为考察硫化橡胶粉经脱硫处理后的化学元素含量变化情况,将胶粉/脱硫胶粉分别放入液氮中冷冻并做喷金处理。采用美国 Thermo Electron

公司生产的 ESCALAB 250 型仪器测试胶粉/脱硫胶粉的化学元素含量。

1.4.6 脱硫胶粉的扫描电镜能谱(SEM)

将胶粉/脱硫胶粉采用开炼机压片,采用日本日立公司的扫描电子显微镜 S4700 进行测试。将试样浸泡在液氮中约 10 min 后掰断,对断面进行喷金处理。在 SEM 照片中,随机选择 100 个粒子,采用 Nano Measurer 1.2 软件对试样的平均粒径进行统计计算。

1.4.7 脱硫胶粉改性沥青性能

脱硫胶粉改性沥青性能测试按照 JTG E20-2011《公路工程沥青及沥青混合料试验规程》进行。采用北京蓝航中科测控技术研究所的 LHDF-4 型电脑沥青软化点测定仪测试软化点;采用北京蓝航中科测控技术研究所的 LHZR-5A 型电脑沥青针入度测定仪测试 25 ℃ 针入度;采用北京蓝航中科测控技术研究所的 LHSY-1.5B 型低温液晶显示延伸度测定仪测试 5 ℃ 延度及 25 ℃ 弹性恢复;采用上海昌吉地质仪器有限公司的 NDJ-1C 型布洛克菲尔德旋转粘度仪测试 180 ℃ 旋转粘度。

2 结果与分析

2.1 脱硫胶粉微观结构

2.1.1 脱硫胶粉的交联密度及溶胶含量

从图 1 可以看出,随着反应温度升高,力化学和热化学脱硫胶粉的交联密度下降,溶胶含量上升;随着胶粉粒径变细,力化学脱硫胶粉的溶胶含量降低,交联密度升高,热化学脱硫胶粉相反;在同一反应温度及胶粉目数下,力化学脱硫胶粉的

溶胶含量高于热化学脱硫胶粉,交联密度低于热化学脱硫胶粉。热化学脱硫机理^[17]一般被认为是橡胶脱硫助剂在软化剂载体作用下,渗透进入橡胶粉内部并均匀分散,在热的作用下,橡胶脱硫助剂分解形成活性自由基,有选择性地与橡胶 C=C 双键上的 α -H 反应,断开 C—S/S—S 交联键形成“脱硫”。热化学脱硫效率与反应温度、反应时间及胶粉比表面积有关。随着胶粉粒径变小,反应温度升高,橡胶脱硫助剂渗透分散速率加快,分解形成的自由基活性更高,“脱硫”反应更剧烈,橡胶解交联的程度越大,制备的脱硫胶粉交联密度越小,形成的准线性化有机分子组分越多,溶胶含量越高。力化学脱硫机理^[18]一般被认为是在机械剪切力的作用下,橡胶粉的 C—C/C—S/S—S 键被无序破坏形成自由基,与热氧空气及废橡胶脱硫助剂耦合封端形成“脱硫”。力化学脱硫效率与机械剪切力强度、反应温度及胶粉的粒径有关。机械剪切力越大,反应温度越高,“脱硫”反应越剧烈,橡胶解交联的程度越大,制备的脱硫胶粉交联密度越小,形成的准线性化有机分子组分越多,溶胶含量越高。当双螺杆挤出机剪切强度及工艺参数不变时,橡胶粉的粒径越小,受到的摩擦剪切力越弱,“脱硫”反应越慢,橡胶解交联的程度越小,制备的脱硫胶粉交联密度越大,溶胶含量越低。

2.1.2 溶胶组分 M_n 及 PDI

从图 2 可以看出,随着反应温度升高,力化学和热化学脱硫胶粉溶胶组分的 M_n 降低,PDI 增大;随着胶粉粒径变细,力化学脱硫胶粉溶胶组分的 M_n 升高,PDI 减小,热化学脱硫胶粉相反;在同

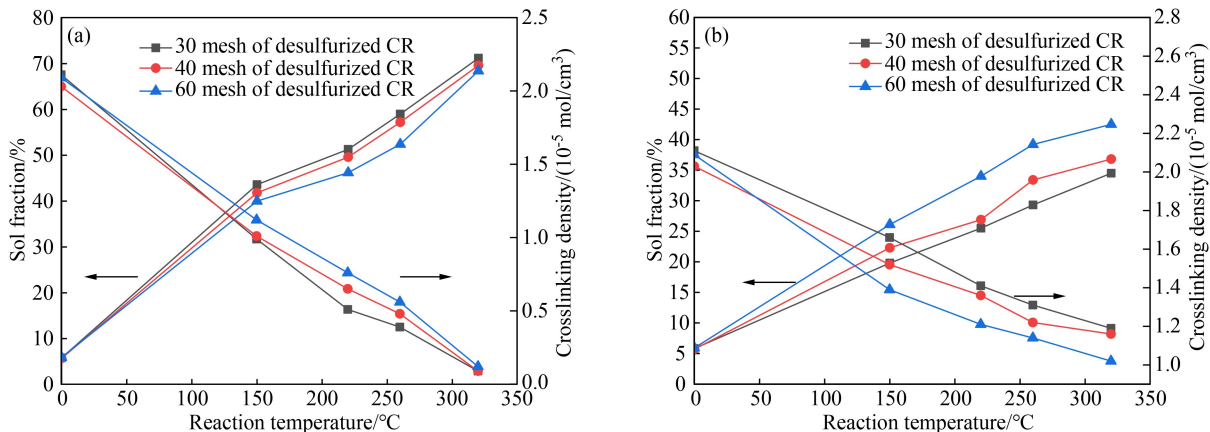


图 1 胶粉(0 ℃)/脱硫胶粉的交联密度及溶胶含量(a:力化学脱硫胶粉;b:热化学脱硫胶粉)

Figure 1 Crosslink density and sol component of WRP (0 ℃) and desulfurization WRP (a: mechanochemical desulfurization WRP; b: thermochemical desulfurization WRP)

一反应温度及胶粉粒径下,力化学脱硫胶粉溶胶组分的 M_n 及 PDI 均低于热化学脱硫胶粉。热化学脱硫效率与反应温度及胶粉的比表面积有关,反应温度越高,胶粉粒径越小,经脱硫反应形成的准线性化大分子的 PDI 越大, M_n 越小。力化学脱硫效率与机械剪切力强度、反应温度及胶粉的粒

径有关,机械剪切力越大、反应温度越高,经脱硫反应形成的准线性化大分子的 M_n 越小,PDI 越大。当双螺杆挤出机剪切强度及工艺参数不变时,胶粉的粒径越小,其受到的摩擦剪切力越弱,“脱硫”反应越慢,经脱硫反应形成的准线性化大分子的 M_n 越大,PDI 越小。

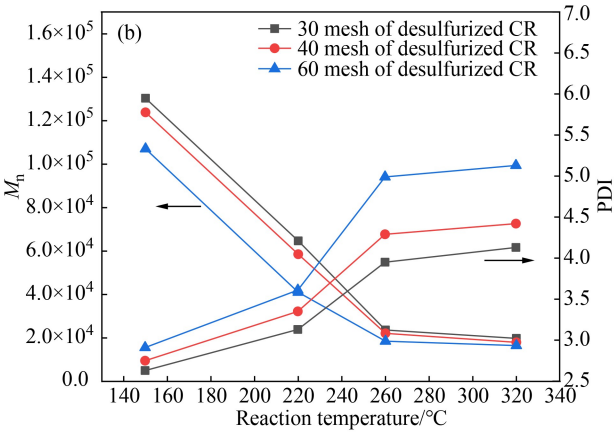
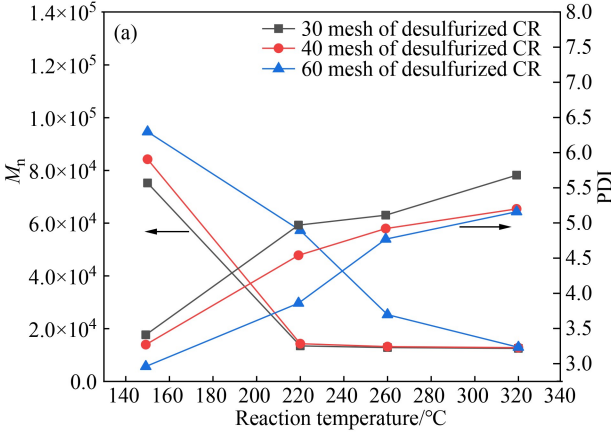


图 2 溶胶组分的 M_n 及 PDI: (a: 力化学脱硫胶粉; b: 热化学脱硫胶粉)

Figure 2 M_n and PDI of sol component (a: mechanochemical desulfurization WRP; b: thermochemical desulfurization WRP)

2.1.3 脱硫胶粉的 T_g

从图 3 可以看出,相比硫化橡胶粉,两种脱硫方式制备的脱硫胶粉的 T_g 均有小幅下降。随着反应温度升高,力化学和热化学制备的脱硫胶粉的 T_g 降低;随着胶粉粒径变小,力化学脱硫胶粉的 T_g 升高、热化学脱硫胶粉相反;在同一反应温度及胶粉粒径下,力化学脱硫胶粉的 T_g 低于热化学脱硫胶粉。 T_g 反映了聚合物的分子链热运动

能力,当橡胶经过硫化后,C—S/S—S 交联键在一定程度上限制了分子链热运动的能力,导致 T_g 升高。脱硫反应在一定程度上破坏了硫化交联键,使橡胶粉具备一定的塑性,增强了大分子链的自由热运动能力,降低了脱硫胶粉的 T_g 。随着脱硫程度加深,脱硫胶粉的交联密度下降程度增大,溶胶含量升高,橡胶大分子链的自由热运动能力增强,脱硫胶粉的 T_g 降低。

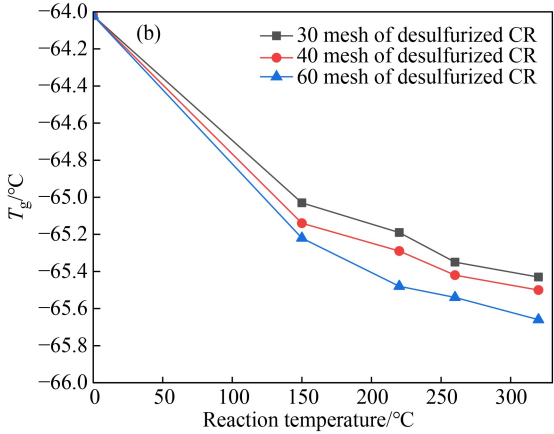
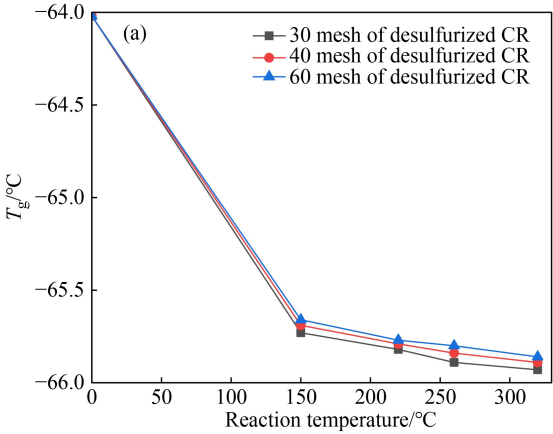


图 3 胶粉(0 °C)/脱硫胶粉的 T_g (a: 力化学脱硫胶粉; b: 热化学脱硫胶粉)

Figure 3 T_g of WRP (0 °C) and desulfurization WRP (a: mechanochemical desulfurization WRP; b: thermochemical desulfurization WRP)

2.1.4 脱硫胶粉的 X 射线光电子能谱

从图 4 和图 5 可以看出,随着反应温度升高,力化学/热化学脱硫胶粉中的 S 元素含量先升高后降低,O 元素则相反;随着胶粉粒径变小,力化学脱硫胶粉中的 S 元素含量升高,O 元素含量降低,热化学脱硫胶粉则相反。橡胶粉经脱硫反应,反应前后的混合物中的 S、O 元素含量发生了变化,一部分形成可挥发有机小分子,这部分在制备过程中导致混合物中 S、O 元素的损失;一部分残留在脱硫胶粉混合物的大分子链及未发生反应的橡胶脱硫助剂中,这部分不会导致 S、O 元素的损失。力化学/热化学脱硫反应是在废橡胶脱硫助

剂辅助下完成的,以二硫化物为主要成分的脱硫助剂的加入使得橡胶粉混合物中 S 含量升高,在较低的反应温度下,橡胶粉脱硫程度低,S 元素挥发量少,相比硫化胶粉,脱硫胶粉混合物中 S 元素含量增大,O 元素含量减小;随着反应温度升高,脱硫反应加剧,胶粉脱硫程度增大,形成的含硫有机挥发物增多,同时在空气热氧化的作用下,脱硫胶粉混合物中的 S 元素含量降低,O 元素含量升高。两种脱硫方式不同的作用机理昭示了在同一反应温度下,随着胶粉粒径的变细,力化学脱硫胶粉的脱硫程度降低,脱硫胶粉混合物中 S 元素含量升高,O 元素含量降低,热化学脱硫胶粉的则相反。

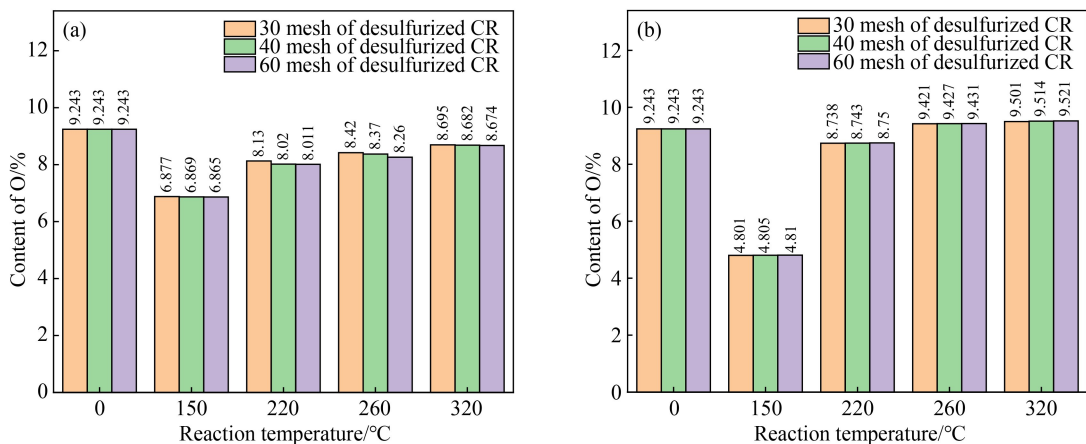


图 4 胶粉(0 °C)/脱硫胶粉中 O 元素含量 (a:力化学脱硫胶粉;b:热化学脱硫胶粉)

Figure 4 Oxygen content in WRP (0 °C) and desulfurization WRP (a: mechanochemical desulfurization WRP; b: thermochemical desulfurization WRP)

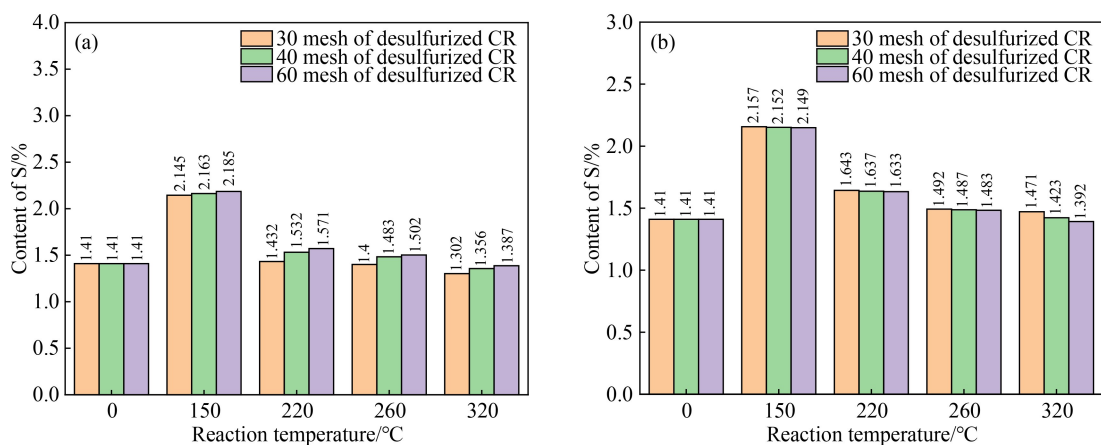


图 5 胶粉(0 °C)/脱硫胶粉中 S 元素含量 (a:力化学脱硫胶粉;b:热化学脱硫胶粉)

Figure 5 Sulfur content in WRP (0 °C) and desulfurization WRP (a: mechanochemical desulfurization WRP; b: thermochemical desulfurization WRP)

2.1.5 脱硫胶粉的 SEM

从图 6 和图 7 可以看出,在较低的反应温度下,脱硫胶粉的棱角明显,表面比较密实,力化学脱硫胶粉表面可见清晰的剪切、撕裂痕迹;随着反

应温度升高,脱硫胶粉的棱角变少,表面变得蓬松,孔洞增多,尤其是力化学脱硫胶粉,基本看不出棱角且有形成整体的趋势。脱硫胶粉表面形态的变化趋势说明在两种脱硫反应过程中,胶粉发

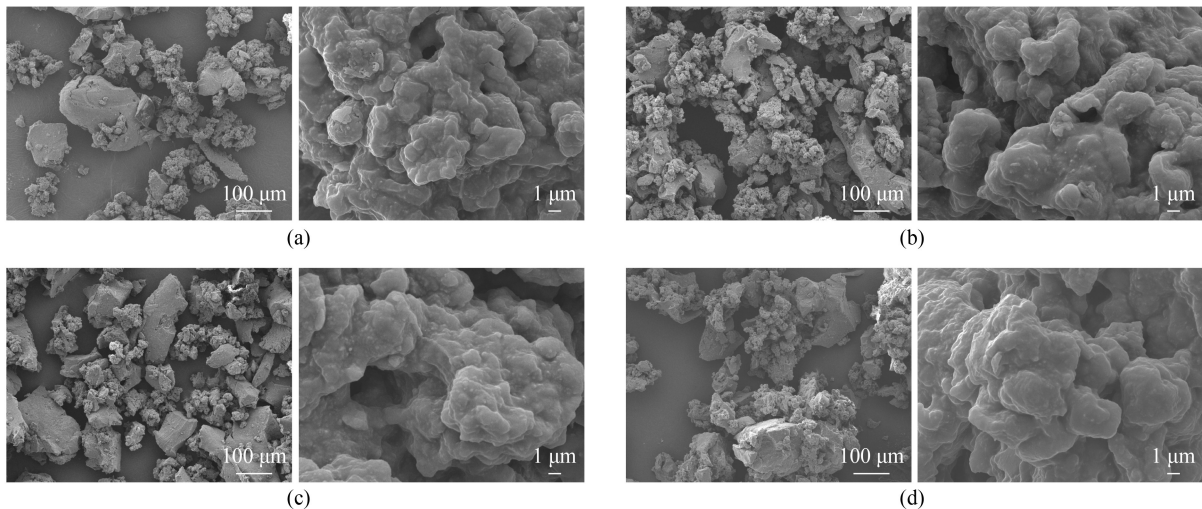


图 6 热化学脱硫胶粉 SEM 图 (a: 40 目-150 °C; b: 40 目-220 °C; c: 40 目-260 °C; d: 40 目-320 °C)

Figure 6 SEM images of thermochemical desulfurization WRP (a: 40 mesh -150 °C; b: 40 mesh -220 °C; c: 40 mesh -260 °C; d: 40 mesh -320 °C)

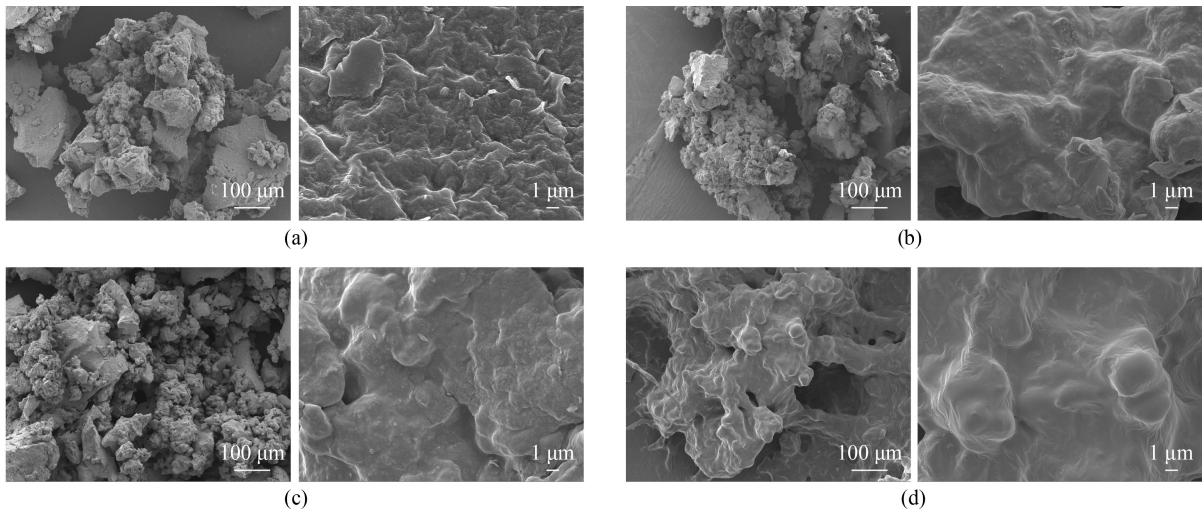


图 7 力化学脱硫胶粉 SEM 图 (a: 40 目-150 °C; b: 40 目-220 °C; c: 40 目-260 °C; d: 40 目-320 °C)

Figure 7 SEM images of mechanochemical desulfurization WRP (a: 40 mesh -150 °C; b: 40 mesh -220 °C; c: 40 mesh -260 °C; d: 40 mesh -320 °C)

生了化学反应,且随着反应温度升高,脱硫反应越剧烈。

上述两种不同脱硫方式制备的脱硫胶粉微观结构变化规律结果表明,热化学法和力化学法均可实现橡胶粉的脱硫降解,脱硫胶粉的 T_g 降低,分子热运动能力增强。因热化学/力化学脱硫的作用机理不同,随着反应温度升高,热化学及力化学脱硫胶粉的交联密度降低,脱硫胶粉混合物中的 S 含量降低, O 含量增加,溶胶的含量增加, M_n 降低, PDI 增大;随着胶粉粒径变小,热化学脱硫胶粉的交联密度降低,溶胶的含量增加, M_n 降低, PDI 增大,脱硫胶粉混合物中的 S 含量降低, O 含

量增加。力化学脱硫胶粉的则相反。

2.2 脱硫胶粉改性沥青

为考察两种脱硫方式制备的不同微观结构形态的脱硫胶粉对改性沥青的性能影响,设计实验如章节 1.3 所示,结果如图 8~11 所示。

从图 8 和图 9 可以看出,随着脱硫反应温度升高,力化学/热化学法脱硫胶粉改性沥青的 180 °C 布氏粘度、软化点及 25 °C 弹性恢复降低, 25 °C 针入度升高;随着胶粉粒径变小,力化学法脱硫胶粉改性沥青的 180 °C 布氏粘度、软化点及 25 °C 弹性恢复升高, 25 °C 针入度变小,热化学法脱硫胶粉改性沥青的趋势则相反;在脱硫反应温度及胶粉粒径

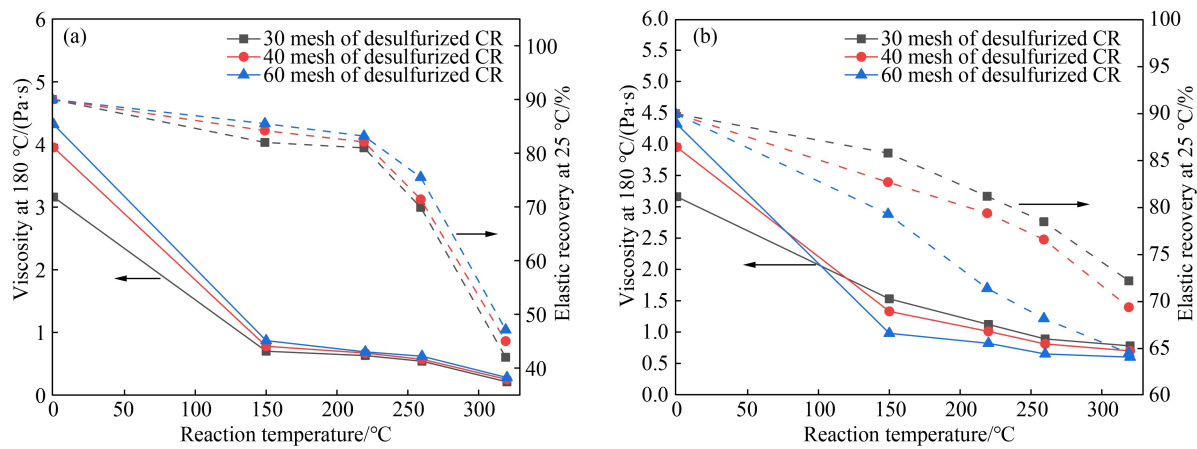


图 8 胶粉(0 °C)/脱硫胶粉改性沥青的 180 °C 布氏粘度及 25 °C 弹性恢复 (a: 力化学脱硫胶粉改性沥青; b: 热化学脱硫胶粉改性沥青)

Figure 8 Viscosity at 180 °C and elastic recovery at 25 °C of WRP (0 °C) and desulfurized WRP modified asphalt (a: mechanochemical desulfurization WRP; b: thermochemical desulfurization WRP)

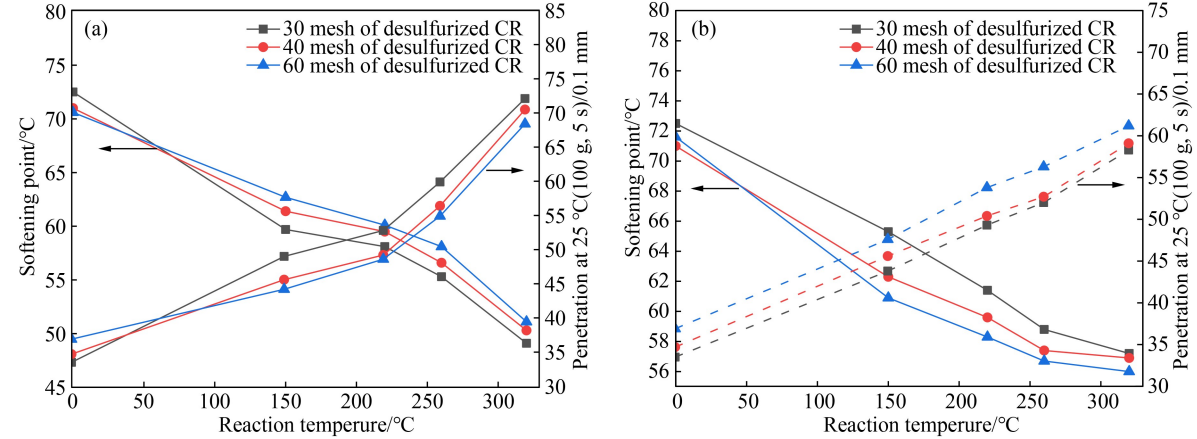


图 9 胶粉(0 °C)/脱硫胶粉改性沥青的软化点及 25 °C 针入度 (a: 力化学脱硫胶粉改性沥青; b: 热化学脱硫胶粉改性沥青)

Figure 9 Softening point and penetration at 25 °C of WRP (0 °C) and desulfurized WRP modified asphalt (a: mechanochemical desulfurization WRP; b: thermochemical desulfurization WRP)

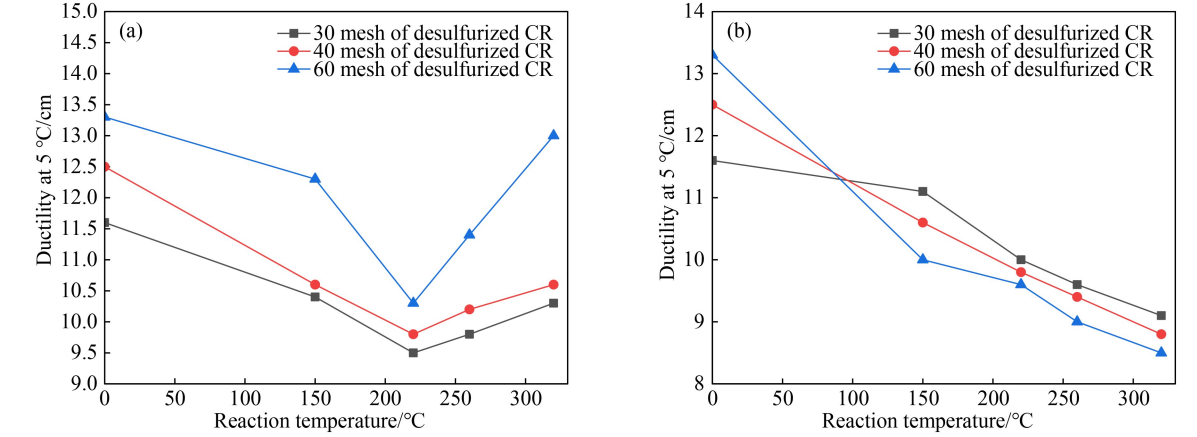


图 10 胶粉(0 °C)/脱硫胶粉改性沥青的 5 °C 延度(a: 力化学脱硫胶粉改性沥青; b: 热化学脱硫胶粉改性沥青)

Figure 10 Ductility at 5 °C of WRP (0 °C) and desulfurized WRP modified asphalt (a: mechanochemical desulfurization WRP; b: thermochemical desulfurization WRP)

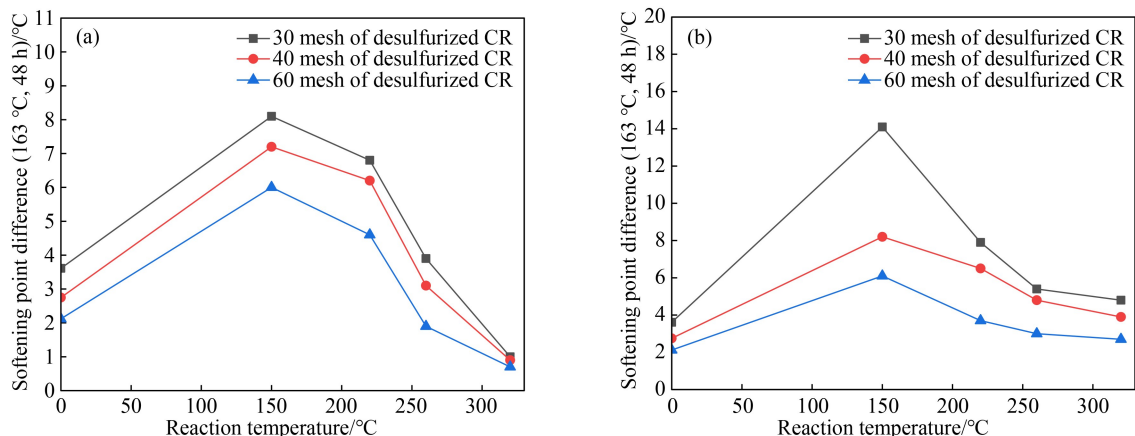


图 11 胶粉(0 °C)/脱硫胶粉改性沥青的 163 °C 软化点差(a:力化学脱硫胶粉改性沥青;b:热化学脱硫胶粉改性沥青)

Figure 11 Softening point difference at 163 °C of WRP (0 °C) and desulfurized WRP modified asphalt
(a: mechanochemical desulfurization WRP; b: thermochemical desulfurization WRP)

相同时,力化学法脱硫胶粉改性沥青的 180 °C 布氏粘度、软化点及 25 °C 弹性恢复低于热化学法脱硫胶粉改性沥青,25 °C 针入度高于热化学法脱硫胶粉改性沥青。在胶粉粒径相同时,随着反应温度升高,胶粉脱硫程度加深,脱硫胶粉的溶胶含量升高、交联密度降低、弹性减弱、塑性增强,其在沥青中吸收轻组分的能力变弱;脱硫胶粉溶胶的 PDI 变大,其中的有机小分子含量增加,对改性沥青的增塑作用增强。两者综合作用导致改性沥青的 180 °C 布氏粘度下降、25 °C 针入度升高、25 °C 弹性恢复下降、软化点下降。在脱硫反应温度不变时,随着胶粉的粒径变小,力化学法脱硫胶粉的交联密度升高、溶胶的含量降低、 M_n 增大、PDI 变小,热化学法脱硫胶粉则相反。由于硫化橡胶的交联密度与其溶胀能力密切相关^[19],交联密度越大,其在沥青中吸收轻组分的能力越强,橡胶沥青的高温粘度越大,25 °C 针入度越低,软化点越高;交联密度越大,橡胶的弹性越足,改性沥青的弹性恢复越高。

从图 10 和图 11 可以看出,随着脱硫反应温度升高,力化学法脱硫胶粉改性沥青的 5 °C 延度先减小后增大,高温储存稳定性(163 °C 软化点差)先减弱后增强,热化学法脱硫胶粉改性沥青的 5 °C 延度减小,高温储存稳定性先减弱后增强;随着脱硫胶粉粒径变小,力化学法脱硫胶粉改性沥青的 5 °C 延度增大,热化学法脱硫胶粉改性沥青的 5 °C 延度变小,热化学/力化学法脱硫胶粉改性沥青高温储存稳定性增强。

影响橡胶粉改性沥青高温存储稳定性的因

素,一般意义上由两部分组成:橡胶粉的重力及橡胶粉-沥青界面的物理/化学结合力,两者的协同作用使橡胶粉在沥青中相对稳定存在。从图 10 和图 11 中可以看出,在较低的脱硫反应温度下,脱硫胶粉改性沥青的储存稳定性弱于橡胶粉改性沥青。胶粉经过脱硫降解,其交联密度降低,改性沥青的 180 °C 粘度降低,脱硫胶粉在沥青中受到的粘滞阻力变小,在重力的作用下加速分离。经过脱硫降解,脱硫胶粉分子链末端接枝了部分极性官能团,其与沥青组分中极性组分界面结合能力强;经过脱硫降解,脱硫胶粉形态由颗粒态变为多支化“核壳”结构态,脱硫胶粉中“支化”准线性化大分子结构可在沥青中充分溶胀并增强胶粉-沥青界面结合力,胶粉分子链末端极性官能团及“支化”准线性化大分子结构的共同作用降低了脱硫胶粉在沥青中的分离速率。在较低的脱硫反应温度下,脱硫胶粉分子链末端极性官能团及“支化”准线性化大分子结构含量较低,橡胶粉-沥青界面作用力较弱,橡胶沥青粘滞阻力下降较快,制备的脱硫胶粉改性沥青的存储稳定性变差。随着胶粉脱硫反应温度升高,胶粉分子链末端极性官能团含量升高,“支化”准线性化大分子结构组分含量升高,多支化“核壳”结构更松散,甚至呈现微交联的准线性化结构态,胶粉-沥青界面结合作用力大幅增强;随着胶粉脱硫反应温度升高,脱硫胶粉改性沥青的 180 °C 粘度下降幅度变小,沥青体系的粘滞阻力趋于稳定,胶粉-沥青界面结合作用力显著增强,导致了脱硫胶粉改性沥青的存储稳定性变强。

改性沥青的 5℃延度的大小反映沥青体系抵抗外力破坏作用的能力。在较低的脱硫反应温度下,脱硫胶粉改性沥青的 5℃延度低于橡胶粉改性沥青。胶粉经过脱硫降解,脱硫胶粉形态由颗粒态变为支化“核壳”结构态,改性沥青体系中应力集中点变小、胶粉-沥青界面作用力增强,改性沥青抵抗外力作用增强;胶粉经过脱硫降解,溶胶的 PDI 增大,改性沥青体系的分子链末端增多,减弱了改性沥青体系抵抗外力破坏能力。此时,胶粉-沥青界面作用力增加幅度低于分子链末端增多导致的体系抵抗外力破坏弱化幅度,改性沥青 5℃延度降低。随着脱硫反应温度升高,脱硫胶粉的支化“核壳”结构更松散,改性沥青体系的应力集中点大幅减少,胶粉-沥青界面结合作用力大幅增强,与此同时,脱硫胶粉溶胶的 PDI 增长幅度变小,沥青体系的分子链末端增加幅度变小,改性沥青 5℃延度下降幅度变小;当脱硫反应温度继续升高,尤其是力化学脱硫,脱硫胶粉的交联密度更低,溶胶含量更高,脱硫胶粉呈高度微交联的准线性化结构态,改性沥青体系的应力集中点大幅减少,胶粉-沥青界面结合作用力大幅增强,继而导致改性沥青 5℃延度上升。

从上述不同微观结构形态的脱硫胶粉改性沥青的性能结果可知,由于两种脱硫方式制备的脱硫胶粉微观结构性能不同,脱硫胶粉改性沥青的综合物理性能不同。随着脱硫反应温度升高,两种脱硫胶粉改性沥青的加工和易性增强、高温性能及弹性降低,储存稳定性先变弱后增强,力化学法脱硫胶粉改性沥青的低温性能先降低后升高,热化学法脱硫胶粉改性沥青的低温性能降低;随着脱硫胶粉粒径变小,力化学法脱硫胶粉改性沥青的高低温性能及弹性增强,热化学法脱硫胶粉改性沥青则相反;两种脱硫胶粉改性沥青的储存稳定性增强。

3 结论

热化学和力化学法均可实现橡胶粉的脱硫降解,经脱硫降解,胶粉表面蓬松、孔洞增多,表面接枝上部分含氧官能团,脱硫胶粉 T_g 降低,分子热运动能力增强。由于脱硫作用机理不同,两种脱硫方式制备的脱硫胶粉微观结构性能不同。随着反应温度升高,两种脱硫胶粉的交联密度及 S 含量降低、O 含量增加,溶胶的含量及 PDI 增加、 M_n 降低。随着胶粉粒径变小,热化学脱硫胶粉的交

联密度及 S 含量降低、O 含量增加,溶胶的含量及 PDI 增加、 M_n 降低,力化学脱硫胶粉的相反。

由于两种脱硫方式制备的脱硫胶粉微观结构性能不同,制备的脱硫胶粉改性沥青的综合物理性能不同。随着脱硫反应温度升高,采用两种脱硫方式制备的脱硫胶粉改性沥青的生产加工和易性增强、高温性能及弹性降低,储存稳定性先变弱后增强,力化学法脱硫胶粉改性沥青的低温性能先降低后升高,热化学法脱硫胶粉改性沥青的低温性能降低;随着脱硫胶粉粒径变小,力化学法脱硫胶粉改性沥青的高低温性能及弹性增强,热化学法脱硫胶粉改性沥青相反;两种脱硫胶粉改性沥青的储存稳定性增强。

参考文献:

- [1] Xie, Z. X.; Shen, J. N. Effect of weathering on rubberized porous European mixture. *J. Mater. Civ. Eng.*, **2016**, 28(8), 04016043.
- [2] Xie, Z. X.; Shen, J. N. Fatigue performance of rubberized stone matrix asphalt by a simplified viscoelastic continuum damage model. *J. Mater. Civ. Eng.*, **2015**, 28(4), 04015162.
- [3] 杨志峰, 李美江, 王旭东. 废旧橡胶粉在道路工程中应用的历史和现状. *公路交通科技*, **2005**, 22(7), 19-22.
- [4] Shenoy, A. Nonrecovered compliance from dynamic oscillatory test vis-à-vis nonrecovered compliance from multiple stress creep recovery test in the dynamic shear rheometer. *Int. J. Pavement Eng.*, **2008**, 9(5), 329-341.
- [5] 王新强, 王国清, 王庆凯, 高占华, 李浩天. 高掺量胶粉改性沥青混合料动态粘弹性分析. *硅酸盐通报*, **2018**, 37(10), 3303-3309.
- [6] 姚鸿儒, 王仕峰, 张勇. SBS/胶粉复合改性中海沥青的热储存稳定性. *高分子材料科学与工程*, **2015**, 31(6), 102-106.
- [7] 董大伟. 废胶粉改性道路沥青机理与性能研究. 北京:北京化工大学, **2011**.
- [8] Adhikari, B.; De, D.; Maiti, S. Reclamation and recycling of waste rubber. *Prog. Polym. Sci.*, **2000**, 25(7), 909-948.
- [9] 王笑风, 吕小武, 褚付克, 冯明林, 胡光胜. 不同类型橡胶粉与 SBS 复合改性沥青的性能特征分析. *硅酸盐通报*, **2019**, 38(11), 3695-3702.
- [10] 关庆文, 王仕峰, 张勇, 张隐西. 脱硫胶粉改性沥青的研究. *特种橡胶制品*, **2009**, 30(1), 28-30.
- [11] 曹支才, 张宏亮. 双螺杆挤出胶粉与 RET 复合改

- 性沥青及其混合料性能研究. 公路工程, **2020**, 45(2), 156-162.
- [12] 柳力, 刘朝晖, 向宇, 李盛. 偶联表面改性橡胶沥青性能及其机理研究. 建筑材料学报, **2017**, 20(1), 150-155.
- [13] Navarro, F. J.; Partal, P.; Martínez-Boza, F.; Gallegos, C. Influence of crumb rubber concentration on the rheological behavior of a crumb rubber modified bitumen. *Energy Fuels*, **2005**, 19(5), 1984-1990.
- [14] Gawel, I.; Stepkowski, R.; Czechowski, F. Molecular interactions between rubber and asphalt. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2006**, 45(9), 3044-3049.
- [15] Schnecko, H. Rubber recycling. *Kautschuk Gummi Kunststoffe*, **1994**, 47(3), 885-890.
- [16] de Gennes, P. G. Reptation of a polymer chain in the presence of fixed obstacles. *J. Chem. Phys.*, **1971**, 55(2), 572-579.
- [17] Jiang, K.; Shi, J. W.; Ge, Y. Y.; Zou, R.; Yao, P. J.; Li, X. L.; Zhang, L. Q. Complete devulcanization of sulfur-cured butyl rubber by using supercritical carbon dioxide. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2013**, 127(4), 2397-2406.
- [18] Feng, W. L.; Isayev, A. I. High-power ultrasonic treatment of butyl rubber gum: structure and properties. *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.*, **2005**, 43(3), 334-344.
- [19] Mullins, L. Determination of degree of crosslinking in natural rubber vulcanization. Part I. *J. Polym. Sci.*, **1956**, 19(92), 225-236.