

天然橡胶在基质沥青中的改性应用研究

林娟,许浩,陈新壮,黄乃昆,董大伟,李德新

(海南天然橡胶产业集团股份有限公司,海南 海口 570105)

摘要:研究天然橡胶(NR)在基质沥青中的改性应用。以NR为改性剂,经过预处理后与道路石油沥青进行混合,再经剪切、溶胀等加工,制备了一种高性能改性沥青材料。结果表明:在添加非极性有机增塑剂进行混合捏炼的情况下,NR与基质沥青具有良好的相容性,制备的改性沥青具有较好的感温性、高温稳定性、低温抗裂性和耐热性,满足改性沥青产品企业标准。在最佳油石比(6.6%)下,NR母料改性沥青性能为稳定度 7.3 kN,流值 23.0 mm,60℃动稳定度 8 442次,浸水马氏残留强度比 96%,冻融劈裂强度比 91%。

关键词:天然橡胶;改性剂;基质沥青;溶胀机理;沥青混合料

中图分类号:TQ332.1

文章编号:2095-5448(2022)01-0026-05

文献标志码:A

DOI:10.12137/j.issn.2095-5448.2022.01.0026



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

随着我国公路交通运输车辆的大型化和重型化,使得沥青路面在远未达到设计使用年限时便出现车辙、剥落、开裂、坑槽等早期病象,因此对沥青路面及其原材料的稳定性、抗裂性、耐久性等提出了更高的要求。为了解决沥青的性能问题,目前常用的方法是添加橡胶粉等来改进基质沥青的性能,国内外学者对此进行了许多相关研究。

M. A. MULL等^[1]的研究表明,橡胶沥青混合料的高温抗车辙、低温抗裂和耐疲劳性能优于普通基质沥青混合料。K. D. JEONG等^[2]在改变混合搅拌时间和温度及胶粉掺用量的条件下,对基质沥青和橡胶沥青进行了室内试验,结果表明胶粉掺用量对橡胶沥青的复数模量相位角有着显著影响。为了提高橡胶沥青性能,陈戈^[3]采用次氯酸钠活化橡胶粉,测试得出活化橡胶沥青的车辙因子略大于普通橡胶沥青,说明次氯酸钠活化对于橡胶沥青高温性能有一定的改善作用。周超^[4]针对目前常用的现场湿法和成品湿法橡胶沥青存在的

问题,采用废胶粉经过深度处理后制成一种新型胶粉改性剂,并添加至基质沥青中,再通过工艺改性得到橡胶沥青,更大范围地推动了橡胶沥青的应用。贾志新^[5]根据废旧轮胎对环境的影响,综合阐述了废轮胎胶粉的物理化学指标,分析废胶粉改性沥青的优点,结合目前道路中应用实例,利用橡胶粉作为改性剂不仅能改善沥青混合料性能、延长路面的使用寿命、降低全寿命周期成本,而且符合“生态优先、绿色发展”的理念。

以上橡胶沥青改性剂大多为苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物(SBS),这是一种成熟的聚合物沥青改性剂,约占改性剂总量的80%以上。SBS兼具橡胶和塑料的特征,由其制备的改性沥青具有良好的耐高低温性能及较好的形变恢复能力。但其存在成本高、石油依赖性强、产品不耐老化及离析性能差等劣势^[6-10]。因此,寻找一种更经济、性能更优异的沥青改性剂具有重要意义^[11]。

天然橡胶(NR)是重要的工业原料,具有优异的综合性能:高弹性、高强度、高伸长率、耐磨、抗撕裂、抗冲击、耐油、耐腐蚀以及绝缘性、密封性、柔韧性、粘合性优良等。与SBS相比,NR的相对分子质量更大,低温柔性更优异,在适当条件下能使

作者简介:林娟(1992—),女,海南万宁人,海南天然橡胶产业集团股份有限公司工程师,硕士,主要从事聚合物改性研究工作。

E-mail:18611762772@126.com

橡胶沥青具有更好的耐高温性能^[12-17]。因此,NR用于沥青改性具有先天的优势,可作为一种天然改性剂添加到沥青中。但NR为非极性聚合物,石油沥青为极性芳香基多组分有机混合物,根据聚合物“相似相容理论”可知,未经改性的NR直接投入沥青中,其分散和溶胀效果差,综合物理性能较低,不能发挥NR优异的改性效果。经胶乳凝固而成的NR多为块状,需要进行预处理,形成颗粒或半固态母体,若将NR直接添加到沥青中,较难与沥青熔融,容易析出,需要适当复配一些非极性有机增塑剂与沥青中的物质进行混合捏炼,对工艺及配方进行复合优化,促进NR快速溶解及稳定分散,这样才能充分发挥NR的低温柔性、弹性等优势^[15]。

尽管NR优异的综合物理性能在橡胶制品加工领域发挥得淋漓尽致,关于NR在道路沥青材料中改性的应用研究却寥寥无几。本工作为考察NR作为改性剂在沥青中的分散效果及其应用,通过测定180℃粘度、软化点、25℃针入度、5℃延度等指标,系统研究了特定配方下NR在基质沥青中的改性应用。

1 实验

1.1 原材料

70#沥青,茂名市富伟化工有限公司产品,密度 1.034 Mg·m⁻³,蜡质量分数(蒸馏法) 0.02,粘度 2.15 Pa·s,软化点 48℃,25℃针入度(0.1 mm) 66;NR全乳胶,海南天然橡胶产业集团金橡有限公司金隆橡胶加工分公司产品,灰分质量分数 0.002,杂质质量分数 0.000 1,氮质量分数 0.003,挥发分质量分数 0.006,塑性初值(P₀) 55,塑性保持率(PRI) 80,门尼粘度[ML(1+4)100℃] 65;氧化蜡、增稠剂、增韧剂A、活性橡胶粉和稳定剂等均为市售品。

1.2 配方

NR改性母料和母料改性沥青配方分别如表1和2所示。

1.3 主要设备和仪器

XK-150型开炼机,广东省湛江机械厂产品;WSY-026C-1型全自动沥青针入度测定仪,无锡市石油仪器设备有限公司产品;SYD-2806H型沥青智能软化点测定仪,上海雷韵试验仪器制造有

表1 NR改性母料基本配方 份

编号	NR	氧化蜡	增稠剂	增韧剂A	活性橡胶粉
D1	4	2	8	2	2
D2	4	2	8	2	4

表2 NR母料改性沥青配方 份

编号	70#沥青	改性母料	稳定剂	活性橡胶粉	增稠剂
N1	100	7(D1)	0.4	0	16
N2	100	12(D2)	0.4	0	13
N3	100	7(D1)	0.4	2	16

限公司产品;LYY-8型沥青延伸度测定仪,河北耀阳仪器设备有限公司产品;NDJ-5S型布氏旋转粘度计,广州鑫亿实验室设备有限公司产品。

1.4 试样制备

借助预混设备对NR进行预溶胀处理,在基本配方上调整添加剂种类及配比,考察材料性能的变化,以确定NR预分散工艺配比以及NR在沥青中分散的关键技术。

NR母料改性沥青制备:(1)将开炼机辊距调至最小,投入NR,包辊后塑炼约5 min;(2)适当调大辊距,将剩余原材料投入开炼机与NR初步混合至包辊;(3)将包辊后的混合物连续打5个三角包和5个平行卷,随后出2 mm的片材;(4)各配方NR改性母料与沥青在170℃下混合,按照相同改性工艺制备NR母料改性沥青。

NR改性沥青混合料制备:先采用NR改性沥青和6~11 mm开级配石子制作孔隙率约为28%的沥青混合料样块,然后采用浙江巍华新型建材有限公司的优砾科G30B超高性能砂浆灌注沥青混合料样块,直至填满孔隙。

1.5 测试分析

1.5.1 针入度

我国现行标准规定,在温度为25℃和5 s时间内,在100 g的荷载下,标准垂直穿入沥青试样的深度为针入度,以0.1 mm为单位。

1.5.2 软化点

软化点(环球法):将沥青试样注入规定尺寸的金属环,上置规定尺寸和质量的钢球,放于水(或甘油)中,以5℃·min⁻¹的速率升温,至沥青下垂量达规定距离(25.4 mm)时的温度。其中,圆环尺寸为:内径 15.9 mm,高度 6.4 mm;钢球:直径 9.53 mm,质量 3.5 g。

1.5.3 延度

延度是规定形状的试样在规定温度(5℃)下,以一定速率($5\text{ cm}\cdot\text{min}^{-1}$)受拉伸至断开时的长度(单位为cm),反映沥青低温延性及抗裂性。

1.5.4 粘度

粘度测试是将转子(圆柱形)浸于被测液体中,使转子按一定速率旋转并测得由于液体的粘性而产生的液体粘性力矩。根据牛顿粘性定律,旋转粘度由淹没在沥青试样内转子的阻力力矩和转动的速率计算所得。

2 结果与讨论

2.1 NR改性沥青机理

当NR被加到热沥青中,在热和机械力的作用下,NR吸收软沥青并在沥青中溶胀。沥青与NR的混合并不总是均一的,有些NR是以微粒团形式分散在沥青中,另一些则彻底分散甚至深入到沥青中。当介质分子与橡胶分子间的分子作用力大于橡胶分子内部的作用力,沥青中的轻物质才能扩散进入橡胶内部,使NR发生溶胀。

通过在NR中加入有机增塑剂进行混合捏炼,能够帮助其余沥青产生较强的分子间作用力,使NR完全分散在沥青材料中,如图1和2所示。NR在沥青中形成弹性网络结构,这种网络具有理想的



图1 NR在沥青中于200℃下剪切搅拌状态

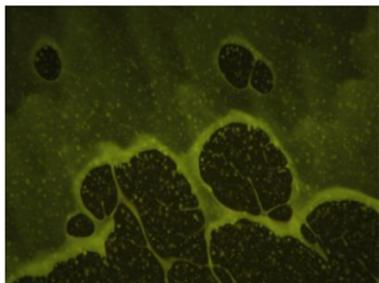


图2 NR在沥青中的分散情况

弹性、塑性和延伸性,发挥NR的粘性和可塑性,NR溶胀颗粒能较均匀地悬浮分散在沥青中,改变沥青的胶体结构,最终形成一个稳定的、不易产生离析的体系。这种NR改性母料在制备和施工温度下不会使沥青粘度增大而且具有良好的高温稳定性。

2.2 NR母料改性沥青性能

为研究NR改性沥青的综合性能,以更好地确定其适用条件,采用常规试验针入度、软化点、延度等指标,对不同配方的NR改性沥青进行研究,评价NR改性沥青的感温性、耐高低温性能等。

2.2.1 感温性

沥青针入度是沥青主要质量指标之一,是表示沥青软硬程度、稠度、抵抗剪切破坏的能力,反映在一定条件下沥青的相对粘度的指标。沥青混合料是一种温度敏感性材料,它对应力的反应取决于温度和承受荷载的时间,主要采用针入度试验测定。NR母料改性沥青N1,N2,N3的25℃针入度(0.1 mm)分别为43,48和49,均在标准值(40~60)范围内。这是因为NR改性母料加入有机增塑剂后,分子中的极性基团与基质沥青的极性基团互相吸引,材料呈现较好的稳定性。

初步认为NR改性母料的加入,可赋予改性沥青材料更好的感温性。

2.2.2 高温稳定性

软化点是沥青材料由固体状态变为具有一定流动态时滴落点与硬化点之间温度间隔的87.21%,反映了沥青的高温稳定性。软化点历来是被用作评价沥青材料高温稳定性的一项指标。NR母料改性沥青N1,N2,N3的软化点分别为70.1,69.7和72.2℃,均达到标准值($\geq 65^\circ\text{C}$)要求。这说明NR母料作为改性剂能够提高改性沥青的软化点,最大增幅约为11%。

一般来说,NR的耐高温性能较差,其生胶的玻璃化转变温度为 -72°C ,胶流温度为 130°C ,初始分解温度为 200°C ,激烈分解温度为 270°C 。高温时NR会发粘,而沥青高温老化后则会变硬变脆,NR正好可补充沥青因老化失去的软组分性能,延长沥青的使用寿命,在一定程度上提高NR改性沥青材料的高温稳定性。

2.2.3 低温抗裂性

沥青的延度是指其受到外力的拉伸作用时所能承受的塑性形变的总能力,是沥青内聚力的衡量,与沥青的流变特性、胶体结构和化学组成等密切相关。低温延度能很好地反映沥青的低温抗裂性,延度越大,塑性越好,柔性和抗裂性越好。在我国现行的沥青标准规范中,延度是评价沥青低温抗裂性的一项重要技术指标。NR母料改性沥青N1,N2,N3在5℃的延度分别为9.7,9.3和10.2 cm,接近标准值(10 cm)。

传统的观点认为,掺加树脂类改性剂会降低沥青的低温抗裂性,但试验结果显示,只要NR能够较充分地溶胀于基质沥青中,则NR母料改性沥青的低温抗裂性亦会有所改善。因此,适当增大NR改性剂用量,有利于提高改性沥青的低温抗裂性。

2.2.4 耐热性

沥青高温流动特性一直是道路工作者研究的热点,粘度因能直观反映材料在外力作用下抵抗变形的能力,在表征沥青耐高温性能和流动特性中得到了广泛的应用。通常沥青的粘度越大,稠度也越大,其耐热性就越好。在海南地区,夏季沥青路面的温度可达50~70℃,所以粘度是反映沥青耐热性的理想指标。NR母料改性沥青N1,N2,N3在180℃时的粘度分别为2.89,2.33和3.29 Pa·s,均保持在标准值(2~4 Pa·s)范围内。可初步认为加入NR母料后改性沥青耐热性保持良好。

2.3 改性沥青混合料的应用

结合海南高温多雨的气候类型,提出NR改性沥青混合料组成设计方法。通过车辙试验、冻融劈裂试验、浸水马歇尔试验及低温弯曲试验检验不同级配NR改性沥青混合料的路用性能,推荐适合NR改性沥青混合料的级配,提出适用于海南的NR改性沥青混合料路用性能指标。

2.3.1 矿料合成级配

海南处于热带和亚热带气候区,受海洋气候影响,年平均气温在22~26℃,不低于10℃的积温为8 200℃,降雨量充沛,年平均降雨量为1 639 mm,呈显著的高温多雨特点,因此减少车辙和水损害已经成为海南沥青路面质量控制的关键。根据海南的实际情况,初步形成的混合料(SMA-13)

合成级配如下(石料取自海南):0-3 16,矿粉 6,5-10 34,10-15 44。

2.3.2 最佳油石比下沥青混合料性能

根据海南的实际情况,测得的最佳油石比(沥青与矿料质量百分比)6.6%下沥青混合料性能对应如下:稳定度 7.3 kN,流值 23.0 mm,60℃动稳定度 8 442次,浸水马氏残留强度比 96%,冻融劈裂强度比 91%。由此可初步认为采用海南级配石料制备的NR改性沥青混合料的综合物理性能较好,满足设计要求。

3 结论

(1)本研究制备的NR改性母料不粘辊,韧性好,具备切粒、包装、运输的条件;

(2)NR作为基质沥青的改性剂,综合物理性能较好,可满足设计要求;

(3)采用海南级配石料制备的NR改性沥青混合料的综合物理性能较好,满足设计要求。

NR改性沥青采用物理共混和化学改性相结合的方法,通过特殊的加工工艺将NR完全分散在沥青材料中,从材料端改善传统沥青温度敏感性强、高温流淌、低温发脆、不能适应高等级公路的要求等问题,制成满足国家道路施工要求的改性沥青材料,提高路面使用性能,实现NR在沥青路面中的应用。

NR改性沥青在技术上可形成稳定配方,技术实施较为简单,成品性质稳定,资源端集中易得,且货源产量和库存稳定,因此NR在改性沥青领域具有较好的应用前景。

参考文献:

- [1] MULL M A, STUART K, YEHIA A. Fracture resistance characterization of chemically modified crumb rubber asphalt pavement[J]. Journal of Materials Science, 2002, 37(3): 557-566.
- [2] JEONG K D, JEE S J, AMIRKHANDANIAN S N, et al. Interaction effects of crumb rubber modified asphalt binders[J]. Construction and Building Materials, 2010, 24(5): 48-52.
- [3] 陈戈. 基于活化特性的橡胶沥青性能及其改性机理研究[J]. 中外公路, 2017, 37(1): 249-253.
- [4] 周超. 一种胶粉改性剂橡胶沥青改性机理研究[J]. 华东公路, 2018(2): 39-41.
- [5] 贾志新. 浅谈废旧橡胶粉改性沥青在道路中的应用[J]. 公路交通科技(应用技术版), 2020, 16(11): 117-119.

- [6] 黄卫东,吕伟民.国外聚合物改性沥青的研究与应用[J].国外公路,1999(4):44-49.
- [7] 曾三海,曾立,梁称.SBS改性沥青胶料性能的影响因素及原因分析[J].新型建筑材料,2019(5):134-136.
- [8] 徐思田,谢艳玲,朱亚琴,等.高胶改性沥青的性能及应用研究[J].石油沥青,2019(3):54-59.
- [9] 刘向东.活化橡胶改性沥青混合料路用性能研究[J].中外公路,2019,39(2):255-259.
- [10] 卢肖然.热塑性弹性体改性聚苯乙烯复合材料的制备及力学性能研究[J].塑料科技,2021,49(9):17-20.
- [11] 孙增智,王晓磊,况栋梁,等.不同橡胶粉对改性沥青路用性能的影响[J].筑路机械与施工机械化,2018,35(5):136-140.
- [12] 祁栋灵,王秀全,张志扬,等.中国天然橡胶产业现状及其发展建议[J].热带农业科学,2013,33(2):79-87.
- [13] 童长征.天然橡胶期货市场回顾及后市展望[J].橡胶科技,2020,18(2):69-76.
- [14] 于占昌.天然橡胶的化学改性[J].世界橡胶工业,2011,38(8):1-6.
- [15] 谢磊,李青山.天然橡胶的改性[J].世界橡胶工业,2008,35(10):1-4.
- [16] 李朋,贾雷雷,赵晓燕.天然橡胶剪切模量影响因素研究[J].橡胶工业,2020,67(9):660-663.
- [17] 张争奇,张登良,杨荣尚.改性沥青机理研究[J].西安公路交通大学学报,1998(4):21-25.

收稿日期:2021-10-04

Modification Application of Natural Rubber in Matrix Asphalt

LIN Juan, XU Hao, CHEN Xinzhuang, HUANG Naikun, DONG Dawei, LI Dexin

(China Hainan Rubber Industry Group Co., Ltd., Haikou 570105, China)

Abstract: The modification application of natural rubber in matrix asphalt was investigated and a high-performance modified asphalt material was prepared by mixing, shearing and swelling pretreated modifier natural rubber with petroleum asphalt. The results showed that when a non-polar organic plasticizer was added for mixing and kneading, natural rubber and matrix asphalt had good compatibility, the prepared modified asphalt had good temperature sensitivity, high temperature stability, low temperature crack resistance and heat resistance, and its performance met the requirements of the enterprise standards of modified asphalt products. Under the best bituminous/stone ratio (6.6%), the performance of the modified asphalt mixture was as follows: stability 7.3 kN, flow value 23.0 mm, dynamic stability at 60 °C 8 442 times, residual strength ratio of immersion Markov 96%, and the freeze-thaw splitting strength ratio 91%.

Key words: natural rubber; modifier; matrix asphalt; swelling mechanism; asphalt mixture

米其林轮胎销量稳步增长

米其林集团日前公布了2021年第3季度的业绩报告,2021年第3季度销售额同比增长8.6%至70亿美元;2021年1—9月销售额同比增长15.6%至203亿美元。米其林表示,尽管新冠肺炎疫情仍在持续,供应链中断,原材料和物流等成本上升,北美和欧洲的劳动力短缺情况有所恶化,但是得益于公司稳健的产品组合、严格的价格管理、汇率的积极影响以及同比增长5.8%(约2 600万美元)的非轮胎业务收入,公司销售额保持了稳步增长。

按产品类别分,2021年第3季度米其林消费型和商用型轮胎销售额分别同比增长18.9%和16.4%,工程机械轮胎、航空轮胎、摩托车轮胎等业

务销售额同比增长8.4%。

在需求方面,2021年第3季度米其林乘用车原配轮胎需求量同比下降21%,主要原因是汽车半导体芯片持续短缺;乘用车替换轮胎需求量则保持稳定;中国市场卡车轮胎需求量同比下降30%,其他地区市场卡车轮胎需求量同比增长7%;农业轮胎、航空轮胎、矿用轮胎和两轮车轮胎需求持续增长,其中原配农业轮胎的需求反弹尤为强劲。

2021年1—9月米其林轮胎销量同比增长8%,其中第3季度增长1.3%;由于轮胎价格的组合效应,1—9月轮胎销售额同比增长4.1%,这也反映出米其林在大轮辋尺寸轮胎领域的市场份额增大。

(朱永康)