

废胶粉改性沥青改性机理、制备及性能研究进展

韦万峰^{1,2,3}, 张洪刚^{2,3}, 张仰鹏^{2,3}, 杨帆⁴, 唐伯明⁵, 孔令云⁵

(1. 重庆交通大学 土木工程学院, 重庆 400074; 2. 广西交通科学研究院 广西道路结构与材料重点实验室, 南宁 530007; 3. 交通运输部 高等级公路建设与养护技术、材料及装备交通运输行业研发中心, 南宁 530007; 4. 同济大学 道路与交通工程教育部重点实验室, 上海 201804; 5. 重庆交通大学 交通土建工程材料国家地方联合工程实验室, 重庆 400074)

摘要: 为了进一步推广废胶粉改性沥青在道路工程中的应用, 系统梳理并分析了废胶粉的组成成分及特性, 认为废胶粉物理、化学性质对沥青的改性有重要影响, 活化可以大幅度提升废胶粉与沥青的相容性; 指出了废胶粉对沥青改性是物理-化学双改性的交互作用结果, 但废胶粉与沥青内在作用机制不明确; 梳理了影响废胶粉改性沥青性能的主要因素, 以及活化废胶粉改性沥青及高分子聚合物/废胶粉复合改性沥青性能等方面的研究现状。最后, 对废胶粉脱硫活化控制、多源废旧轮胎利用、废胶粉改性内在机理、高分子聚合物对废胶粉改性沥青进行性能补强等方面进行总结和展望, 建议包括: ①研究废胶粉的工厂化活化方式, 注重废胶粉改性沥青性能控制与胶粉适度活化之间的平衡问题; ②研究废胶粉-沥青间的相互作用过程及废胶粉改性沥青分子构效关系, 揭示废胶粉与沥青内在作用机制; ③进一步研究多类型废胶粉与沥青的配伍性; ④开发面向多场景应用的橡胶沥青系列产品; ⑤深入研究废胶粉改性沥青的老化行为。

关键词: 道路工程; 废胶粉; 沥青; 改性机理; 活化; 制备

中图分类号: U414 **文献标志码:** A **文章编号:** 1671-5497(2025)06-1834-20

DOI: 10.13229/j.cnki.jdxbgxb.20240796

Research progress on modification mechanism, preparation and performance of waste rubber powder modified asphalt

WEI Wan-feng^{1,2,3}, ZHANG Hong-gang^{2,3}, ZHANG Yang-peng^{2,3}, YANG Fan⁴,
TANG Bo-ming⁵, KONG Ling-yun⁵

(1. School of Civil Engineering, Chongqing Jiaotong University, Chongqing 400074, China; 2. Guangxi Key Laboratory of Road Structure and Materials, Guangxi Academy of Transportation Sciences, Nanning 530007, China; 3. Research and Development Center on Technologies, Materials and Equipment of High Grade Highway Construction and Maintenance, Ministry of Transport, Nanning 530007, China; 4. Key Laboratory of Road and Traffic Engineering of

收稿日期: 2024-07-17.

基金项目: 广西交通运输科技成果推广项目 (GXJT-ZDSYS-2023-03-01); 广西自然科学基金面上项目 (2025GXNSFAA069402); 国家自然科学基金项目 (51508062); 广西重点研发计划项目 (桂科 AB21220070).

作者简介: 韦万峰 (1992-), 男, 博士研究生. 研究方向: 道路结构与材料. E-mail: 953944409@qq.com

通信作者: 孔令云 (1976-), 女, 教授, 博士. 研究方向: 路面材料与结构. E-mail: konglingyun@cqjtu.edu.cn

Ministry of Education, Tongji University, Shanghai 201804, China; 5. National and Local Joint Engineering Laboratory of Transportation Civil Engineering Materials, Chongqing Jiaotong University, Chongqing 400074, China)

Abstract: In order to further promote the application of waste rubber powder modified asphalt in road engineering, the composition and characteristics of waste rubber powder were systematically sorted and analyzed. It is believed that the physical and chemical properties of waste rubber powder have a significant impact on the modification of asphalt, and activation can greatly improve the compatibility between waste rubber powder and asphalt. It is pointed out that the modification of asphalt by waste rubber powder is the result of physical-chemical dual modification interaction, but the internal mechanism of the interaction between waste rubber powder and asphalt is not clear. The current research status on the main influencing factors of the performance of waste rubber powder modified asphalt, and the performance of activated waste rubber powder modified asphalt and polymer/waste rubber powder composite modified asphalt is sorted out. Finally, a summary and outlook were provided on the desulfurization and activation control of waste rubber powder, the utilization of multi-source waste tires, the modification mechanism of waste rubber powder, and the composite modification of asphalt with polymer/waste rubber powder, suggestions include: ① research on the factory activation method of waste rubber powder, focusing on the balance between the performance of waste rubber powder modified asphalt and the activation of rubber powder; ② study the interaction process between waste rubber powder-asphalt, as well as the molecular structure-activity relationship of waste rubber powder modified asphalt, to reveal the intrinsic mechanism of the interaction between waste rubber powder and asphalt; ③ further research on the compatibility of various types of waste tire rubber powder with asphalt; ④ development of rubber asphalt series products for multi-scenario applications; ⑤ in-depth study on the aging behavior of waste rubber powder modified asphalt.

Key words: road engineering; waste rubber powder; asphalt; modification mechanism; activation; preparation

0 引言

近几十年来,汽车工业的快速扩张导致废弃轮胎数量大幅增加^[1]。我国每年废旧轮胎产生量约为4亿条,且每年以6%~8%的速度增长,巨量的废旧轮胎处理成为我国重大挑战^[2,3]。现阶段,我国废旧轮胎回收利用率较少,大量废旧轮胎通过堆积、掩埋甚至燃烧的方式处理。废旧轮胎是危险固体废弃物,不仅占用了大量的土地资源,而且造成火灾和环境污染的风险较高,其绿色处理难度较大^[4]。废旧轮胎的传统低价值处理加剧了橡胶资源的浪费,其回收和处理技术的发展成为全球关注的问题,如何高值化利用废旧轮胎也是我国亟须解决的问题。废旧轮胎中含有50%以上的橡胶成分,通过破碎废旧轮胎得到的废胶粉是一种良好的沥青改性剂^[5-7]。废胶粉改性沥青用于沥青路面的建设,不仅可以消耗大量的废胶粉^[8,9],而且可以有效提升沥青路面的路用性能和耐久性^[10,11]。废胶粉在道路工程的高值化循环利

用符合国家“碳中和、碳达峰”的产业发展战略,具有巨大的经济效益、社会效益和环境效益^[12-16]。

废胶粉改性沥青在我国的发展可分为3个阶段^[4]。第1阶段始于20世纪80年代,江西省建设了第1条废胶粉改性沥青试验路,由于缺乏相关施工设备和经验,废胶粉改性沥青路面施工效果较差。第2阶段大约始于2000年,从美国、欧洲引进了橡胶沥青技术,橡胶沥青的使用得到了快速发展^[17]。我国道路工程领域逐步掌握废旧轮胎破碎、废胶粉再生、废胶粉改性沥青加工及应用等技术,废胶粉改性沥青路面的里程逐年增长。该阶段废胶粉改性沥青制备技术的主要特征是废胶粉、高温基质沥青在纯搅拌或胶体磨剪切作用下混合,废胶粉改性沥青基本上是施工现场生产、现产现用,其黏度较高且储存稳定性较差,废胶粉在沥青中的掺量比较小。第3阶段大约始于2015年,废胶粉改性沥青的衍生系列产品(高掺量橡胶改性沥青^[18]、温拌抑烟橡胶沥青、复合改性橡胶沥青^[19]、高黏橡胶沥青等)开始发展起来^[20],废胶

粉改性沥青广泛应用于高性能道路和功能性路面。该阶段废胶粉改性沥青制备技术已得到大幅度改进,普通废胶粉或活化废胶粉和高温基质沥青经过高速剪切形成性能良好的废胶粉改性沥青,其生产已经实现了工厂化。

废胶粉改性沥青在道路行业的推广应用主要得益于其良好的低温抗裂性能、耐老化特性、经济性及环境效益,然而传统的废胶粉改性沥青在改性机理、制备及性能方面主要还存在以下问题^[1,21,22]。在改性机理方面,废胶粉高弹特性可以赋予沥青良好的综合性能^[23],但废胶粉、沥青相互作用机理尚未明晰^[24],无法指导废胶粉改性沥青的高质量生产。在制备方面,不同种类废胶粉对沥青改性作用需进一步研究,基质沥青与废胶粉的配伍性对废胶粉改性沥青最终的性能有重要影响^[25]。不同制备工艺及原材料将影响废胶粉-沥青的相互作用程度,得到不同性能的橡胶改性沥青^[25,26]。废胶粉改性沥青加工制备工艺仍有待改进,制备工艺的不匹配导致其结构、储存稳定性存在一定问题,直接影响其工厂化生产,且加工过程能耗高,易产生污染、异味。在性能方面,废胶粉改性沥青黏度依然较难控制,活化废胶粉可有效降低其黏度。现阶段,废胶粉活化的程度仍难以控制,造成废胶粉改性沥青部分性能劣化,因此需要在活化废胶粉改性沥青中掺入高分子聚合物,以补强其性能^[27]。因此,探明废胶粉改性沥青的内在改性机制,明确废胶粉物理化学性能、掺量等因素对其性能的影响,改进废胶粉改性沥青加工制备工艺,提升废胶粉改性沥青综合性能,对废胶粉改性沥青的生产应用及耐久性路面的研究发展具有重要意义。

本文充分梳理并分析了废胶粉组成成分及特性、废胶粉对沥青的改性机理、废胶粉改性沥青性能的主要影响因素、活化废胶粉改性沥青性能及高分子聚合物/废胶粉复合改性沥青性能等方面的研究进展,并针对废胶粉改性沥青改性机理、制备及性能等方面现阶段存在的问题,在废胶粉与沥青内在作用机制、多胎源路用废胶粉的利用、多场景应用的橡胶沥青系列产品、废胶粉改性沥青老化再生等方面提出建议和展望,以期解决橡胶改性沥青现阶段面临的问题,推动废胶粉改性沥青在道路工程中的应用,实现橡胶改性沥青路面的可持续发展。

1 废胶粉组成成分及特性

废胶粉是由废旧轮胎经过特殊破碎工艺得到的固体细颗粒,其组成较复杂。不同类型车辆的轮胎,其组成有一定的差异。现阶段,我国沥青改性用废胶粉多来源于载重卡车轮胎,其主要由天然橡胶(Natural rubber, NR)、顺丁橡胶(Butadiene rubber, BR)、丁苯橡胶(Styrene butadiene rubber, SBR)、丙酮抽出物、炭黑及其他成分组成^[1],其他成分主要包括铁粉、纤维、有机助剂、抗老化剂等杂质^[28],废胶粉成分大概占比如图1所示。

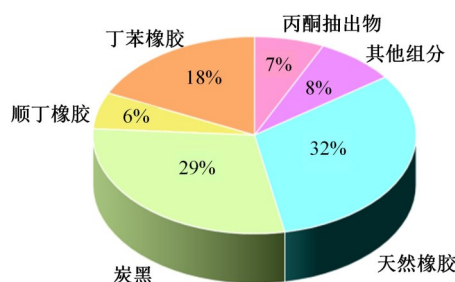


图1 废胶粉组成

Fig. 1 Composition of waste rubber powder

不同组成成分的废胶粉,其化学性质对沥青有重要影响。废胶粉中的NR、合成橡胶都通过硫化作用而形成三维交联网络结构,以提升橡胶的力学性能和耐久性^[29]。橡胶分子的热稳定性对沥青具有重要影响。NR从天然橡胶树中获取^[30],具有高强度、高弹性特点,载重卡车轮胎中的NR含量较高。NR分子结构单元上有供电子的甲基基团^[31],分子链在热作用下更容易断裂,溶胀程度及与沥青作用程度较高,NR反应活性较大,因此沥青改性用废胶粉多来源于载重卡车轮胎。SBR、BR属于人造合成橡胶,合成橡胶的特点是交联密度大、三维网状结构稳定,其抗老化能力较强^[32]。SBR、BR分子链上有共轭苯环,硫化之后的三维网状结构在热作用下不易被破坏,橡胶分子呈现惰性,同沥青的交互作用较弱,制备得到的废胶粉改性沥青存在稳定性差等问题。BR的玻璃态转变温度最低,具有较好的低温性能,在基质沥青中掺入BR含量更高的侧胎胶粉,更有利于提升废胶粉改性沥青的低温抗裂性。SBR是一种良好的沥青改性剂,可以有效改善沥青的延度和黏度。废胶粉三维网络结构中具有一定含量的丙酮抽出物及油分,油分主要用于改善橡胶的柔韧性及加工和易性。橡胶改性沥青制备温度达到180℃,废胶粉将吸收基质沥青轻组分发生溶胀,同时内部网络结

构发生破坏,废胶粉中含有的炭黑、二氧化硅、油分、抗老化剂以及降解橡胶烃成分逐渐扩散到沥青中,可以有效补充沥青的轻质组分,增强沥青的韧性和耐老化性能^[33]。

2 废胶粉改性机理

道路行业关于废胶粉对沥青改性的机理尚未有统一的见解^[30]。有研究者认为,废胶粉对沥青起颗粒填充增强作用,只存在物理改性^[34,35];然而,部分研究者认为,废胶粉存在分子链断裂及降解,废胶粉与沥青间发生了一定程度的物质交换,废胶粉对沥青发生了化学改性^[33]。普通废胶粉改性沥青中的废胶粉掺量一般为15%~25%,废胶粉掺量、种类、化学组成、交联结构、废胶粉与沥青的相互作用及制备温度、制备时间等造成了废胶粉改性沥青的复杂性。下面将梳理关于废胶粉改性沥青机理的相关研究,分析废胶粉对沥青改性的作用规律,以期指导废胶粉改性沥青改性机理方面的研究。

2.1 废胶粉物理改性

现阶段,废胶粉对沥青的物理改性主要包括物理共混理论和网络填充理论。物理共混主要强调废胶粉在沥青中的溶胀作用;网络填充主要体现废胶粉的颗粒效应及增强作用。制备初始阶段,将废胶粉加入约180℃的高温沥青中搅拌,其在高温沥青体系中逐渐分布均匀。由于废胶粉本身具有微小的孔隙,随着搅拌时间的增加,沥青中的轻质油分逐步渗透进入废胶粉的表层,废胶粉表层的分子链、网络结构发生溶胀现象,表层部分废胶粉恢复了生胶性质,进而形成一层凝胶膜^[36]。废胶粉在该阶段会发生明显溶胀,溶胀后的废胶粉体积迅速增大,体积可增大近150%^[20],废胶粉之间的距离缩短,呈“岛”状的形式分布在沥青中。基质沥青中的轻质组分逐渐减少,基质沥青的胶体结构逐渐由溶胶结构转变为凝胶结构,进一步约束了废胶粉的移动,废胶粉在沥青中起到增强作用,废胶粉与沥青混合物逐渐形成稳定结构^[37],其整体稳定性得到极大提升。图2为废胶粉吸收、溶胀示意图。

由图2可知,废胶粉在沥青中存在吸收、溶胀过程,其表层将生成吸附凝胶层。溶胀后的废胶粉内部依然存在较大的弹性固体颗粒相,废胶粉颗粒的填充和增强作用就是由这些固体颗粒相提

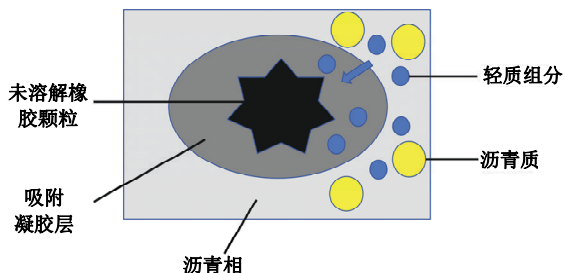


图2 废胶粉吸收、溶胀示意图

Fig. 2 Schematic diagram of absorption and swelling of waste rubber powder

供的^[38]。废胶粉颗粒对基质沥青填充不仅可以限制沥青的流动,增强了沥青的强度及高温稳定性,而且可以提升沥青的低温抗裂性。由于沥青、废胶粉两者之间模量差异较大,在应力作用下,两者的应变发生不一致,废胶粉容易发生应力集中,进而产生形变诱发表层银纹,银纹消耗并吸收了大部分应力,降低了沥青的损伤破坏,进而提升了废胶粉改性沥青的抗荷载能力及低温抗裂性。

2.2 废胶粉化学改性

在制备初始阶段,将废胶粉掺入180℃以上的高温沥青中搅拌,此时一般只发生溶胀过程;随着制备时间的延长,废胶粉与高温沥青需要经历剪切作用,废胶粉与沥青的作用程度加深,废胶粉橡胶分子长链的三维网状结构逐步被破坏,废胶粉在沥青中发生脱硫(解交联)、降解、再交联等一系列化学反应,同时还涉及废胶粉-沥青相间的物质交换^[4,39]。废胶粉对沥青的化学改性主要体现在:在高温及热机械力的作用下,废胶粉橡胶分子链逐步打开,废胶粉交联网络中多硫键、S-S双硫键、C-S单硫键、C-C碳碳键逐渐断裂。图3为废胶粉在沥青中的溶胀、降解示意图^[4]。橡胶表层分子由硫化三维稳定网络结构转变为具备黏性和可塑性分子结构的溶胶,溶胶是类沥青物质,其与沥青组分间存在化学键结合,与沥青的相容性较好^[40,41]。废胶粉弹性能力衰减的同时,其与沥青的融合性能也得到极大提升,胶粉逐步由填充向

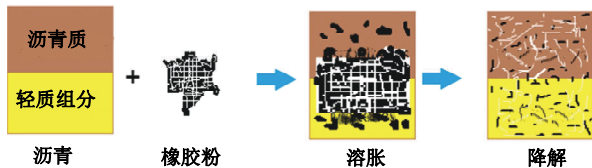


图3 废胶粉的溶胀、降解示意图

Fig. 3 Schematic diagram of swelling and degradation of waste rubber powder

黏结作用转变,废胶粉改性沥青的稳定性、均匀性得到较大改善。

在以上过程中,由于废胶粉硫化三维网络结构的打开,废胶粉呈现蓬松状态,废胶粉-沥青的物质交换作用程度明显提升。基质沥青中的芳香分、饱和分等轻质组分加速进入橡胶分子网络结构,废胶粉进一步溶胀、降解;废胶粉打开的三维网络结构,在基质沥青轻质油分的作用下,逐步向沥青中释放炭黑、抗老化剂、油分、增强剂等物质。图4为废胶粉中释放出的纳米结构炭黑^[42]。炭黑、油分、抗老化剂等物质占废胶粉质量的40%~50%,对基质沥青的性能具有较大的影响。据相关研究,废胶粉向沥青中释放的炭黑、油分等物质可以改善沥青的高温性能、柔韧性及抗老化性能等^[43]。

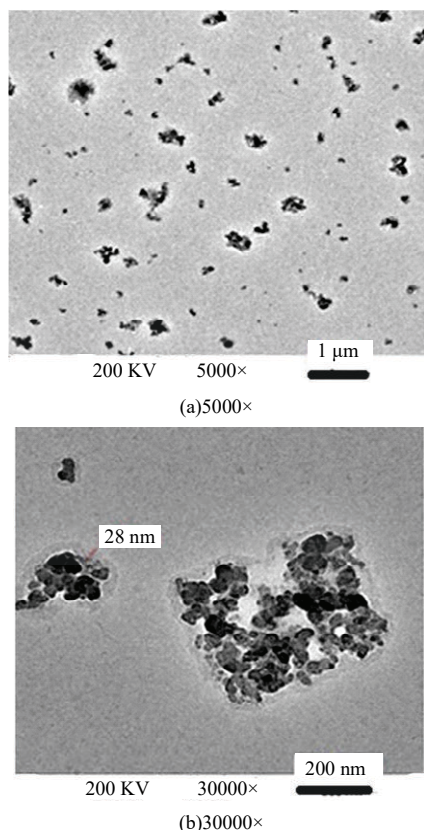


图4 废橡胶中释放出的纳米结构炭黑

Fig. 4 Nanostructured carbon black released from waste rubber powder

2.3 废胶粉-沥青相互作用过程分析

通过以上分析可知,废胶粉对沥青的改性过程存在物理改性;随着搅拌及剪切时间的增加,化学改性开始发生;废胶粉对沥青的作用程度主要取决于废胶粉改性沥青的制备工艺参数及废胶粉、沥青自身性质,如废胶粉粒径、废胶粉掺量、搅

拌时间、剪切时间、制备温度、剪切速率等^[44, 45]。温度、剪切速率对废胶粉在沥青中的状态影响较大。当制备温度、剪切速率较高时,废胶粉能较快达到溶胀平衡,从而进入化学改性阶段,此时废胶粉的物理溶胀依然存在。当废胶粉改性沥青的制备温度较低时,不具备高速剪切工艺,且橡胶粒径越大,废胶粉进入溶胀平衡的时间可能会延长较多,研究者可能观察不到废胶粉对沥青的化学改性作用,这也是相关研究者对废胶粉改性沥青的机理持不同见解的原因。为了分析废胶粉与沥青间的相互作用,相关研究者^[46]提出了评价废胶粉对基质沥青作用程度的2个指标,即废胶粉颗粒效应(Particle effect, PE)、废胶粉-沥青的交互效应(Interaction effect, IE)。这2个指标考虑了废胶粉对沥青的物理改性作用和化学改性作用,PE指标主要表征废胶粉的填充、增强效果,IE指标主要表征废胶粉和沥青间的交互作用对沥青性能的影响程度。Lv等^[46]研究了PE和IE对废胶粉改性沥青黏结性能的影响,认为废胶粉改性沥青性能的提升是由PE和IE的协同作用形成的,如图5所示,间接地说明废胶粉对沥青改性过程中物理改性、化学改性是并存的。

总结以上研究可知,在废胶粉改性沥青制备过程中,随着温度的升高、剪切及搅拌时间延长,废胶粉与沥青的相互作用过程可分为以下3个阶段,如图6所示^[4]。第1阶段,溶胀阶段。废胶粉与沥青发生初步混合,废胶粉与沥青存在油分上的溶度差,遵循菲克扩散定律,沥青的轻质组分逐步向废胶粉迁移,废胶粉逐步发生溶胀。此时,废胶粉表面疏松且内部网络空间完整,炭黑等物质依然聚集在一起。第2阶段,脱硫阶段。废胶粉分子网络结

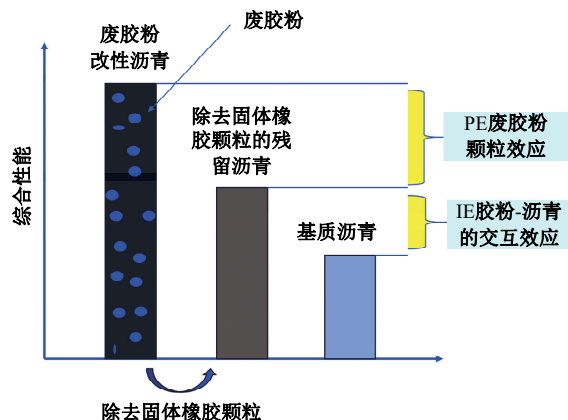


图5 PE、IE对沥青性能的提升

Fig. 5 Improvement of asphalt performance by PE and IE

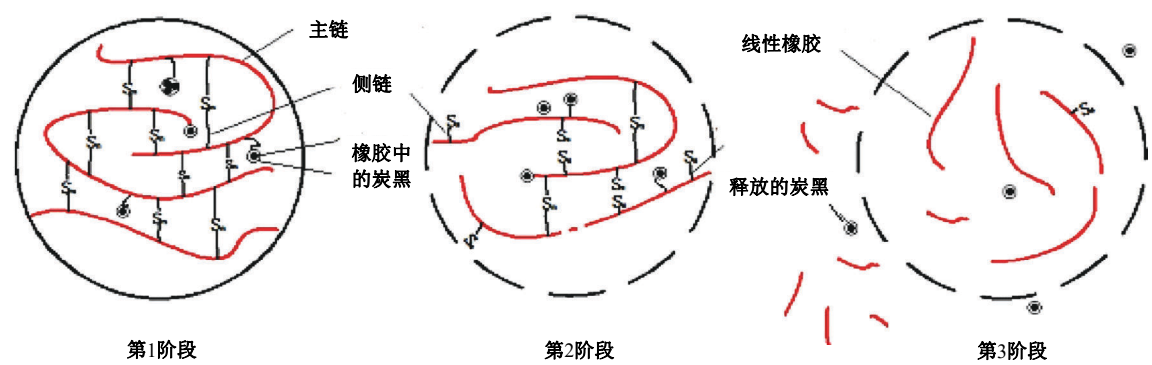


图 6 橡胶网络结构断裂过程

Fig. 6 Fracture process of rubber network structure

构发生破坏。在热机械力作用下,键能较小的S-S键、C-S键最先发生断裂,键能较大的C-C键部分断裂,但主链相对完整,此时废胶粉表层生成部分可溶解于沥青的链段聚合物,炭黑分散但仍包裹在胶粉内部。第3阶段,降解阶段。键能较大的C-C键断裂较多,大部分C-C主链断裂生成小分子溶胶,小分子溶胶不断增多,橡胶网络结构被破坏。橡胶网络结构基本呈打开状态,废胶粉内部小分子线性聚合物、炭黑等物质融入基质沥青。在废胶粉改性沥青制备过程中,废胶粉先发生物理改性进行溶胀,随着时间的延长,废胶粉在溶胀的过程中,逐渐发生化学改性,与沥青发生相互作用,进而改善基质沥青的胶体结构及性能。

废胶粉在沥青中具有物理填充作用,限制了沥青的流动,在制备、储存、运输过程中发生了溶胀、溶解,涉及部分化学改性,废胶粉对基质沥青具有物理-化学双改性作用。现阶段,废胶粉-沥青相互作用机制及废胶粉释放的炭黑、加工油等物质对沥青性能影响尚不明确,这是废胶粉改性沥青改性机制未来研究的重点,可为高性能废胶粉改性沥青的制备提供指导依据。

3 废胶粉改性沥青性能主要影响因素

废胶粉性质、基质沥青性质、废胶粉粒径、废胶粉掺量、加工制备工艺等是影响废胶粉改性沥青性能的主要因素,通过梳理国内外关于废胶粉改性沥青性能影响因素的研究,总结分析废胶粉性质、基质沥青性质、废胶粉粒径、废胶粉掺量、加工制备工艺等因素对废胶粉改性沥青的影响机制及规律,以指导废胶粉改性沥青的制备、生产。

3.1 废胶粉

废胶粉的性质主要受组成、来源、破碎方法等因素影响,废胶粉改性沥青性能受废胶粉物化性质影响较大。交通运输行业标准《路用废胎胶废胶粉》(JT/T 797—2019)对用于沥青改性废胶粉的物理、化学性能作出了相关规定,如表 1 和表 2 所示。

表 1 路用废胶粉的物理指标要求

Table 1 Physical index requirements for road waste rubber powder

性能	筛余物/ %	相对 密度	含水率/ %	铁含量/ %	纤维含量/ %
指标要求	<10	1.10~1.3	<1	<0.03	<1

表 2 路用废胶粉的化学指标要求

Table 2 Chemical index requirements for road waste rubber powder

性能	灰分/%	丙酮抽 出油/%	炭黑含 量/%	橡胶烃 含量/%	溶解 度/%
指标要求	≤8	≤16	≥28	≥48	≥16

橡胶烃含量及含胶量是影响废胶粉在沥青中溶胀、融合的重要指标,一般要求路用废胶粉的橡胶烃含量≥48%,其含胶量建议>55%,一般认为橡胶烃含量越高,改性效果越好;而丙酮、灰分是有害物质,路用废胶粉应尽量减少其含量。货车轮胎物理磨损 1~2 年即换胎,新旧轮胎含胶量对比检测表明,旧轮胎含胶量略降低 2%~3%,含胶量变化不大,故废旧轮胎具有的“旧而不废”特点,是用于沥青改性的良好原材料。

不同破碎工艺的废胶粉,其微观结构及物理性质具有较大差异。废旧轮胎在不同的破碎工艺下可得到表面特性不同的废胶粉,而这将明显影响废胶粉与沥青的相互作用。废胶粉常用的破碎方法有低温破碎法和常温破碎法。低温破碎法制

备的废胶粉颗粒表面较为齐整光滑,比表面积小,不利于与沥青之间的交互反应;而常温破碎法制备的废胶粉表面粗糙,比表面积大,与沥青之间的交互反应程度更为剧烈,对沥青高温及低温性能提升明显,采用常温破碎法得到的废胶粉更适用于沥青改性。废橡胶尺寸的减小或废胶粉的活化可以显著加强废胶粉改性沥青加工过程中的废胶粉-沥青相互作用。

路用废胶粉对基质沥青的改性作用取决于其组成成分、表面物理结构、粒径、掺量等因素,其中废胶粉的组成成分影响最大,为了保障废胶粉对沥青的改性效果,很多国家对废胶粉中的 NR 含量、橡胶烃含量及化学指标等提出了要求。不同来源的废胶粉具有一定的组分差异,而这也对废旧轮胎的来源进行了一定的限定,目前国内外一般用载重汽车废旧轮胎加工路用废胶粉。废旧轮胎产量巨大且种类繁多,包括小车轮胎、客车轮胎、载重汽车轮胎等,沥青改性用废胶粉不应局限于载重汽车等特定废旧轮胎。现阶段,已有研究者分析了不同来源废胶粉对橡胶沥青性能的影响^[47,48],对废胶粉进行适当化学改性可提升废胶粉与沥青的配伍性^[49],但废胶粉与沥青的相互作用较复杂,废胶粉聚合物与沥青的相容性与基质沥青、废胶粉的组成有密切关系^[50],进一步研究多种类型废旧轮胎破碎得到的废胶粉与沥青的配伍性具有重要意义^[20],这有利于提升多种类型废旧轮胎高值化利用率,其中的关键点在于各类废胶粉与沥青适配性主动调控技术的发展。

3.2 基质沥青

基质沥青对废胶粉改性沥青的影响主要体现在配伍性方面,即基质沥青与废胶粉的适配性。在废胶粉掺量、性质及废胶粉加工工艺一致的情况下,不同基质沥青制备得到的废胶粉改性沥青具有不同性能,其软化点、针入度、黏度等指标具有一定差异性。一般通过四组分区分沥青的组成成分,不同种类基质沥青的四组分含量具有一定区别,这导致了基质沥青与废胶粉相互作用的差异性。由于废胶粉是惰性体,在沥青中将以“岛”状的形式存在,在重力、温度等作用下,废胶粉会发生竖向位移,对废胶粉改性沥青的综合性能造成影响,因此基质沥青与废胶粉的结合能力对废胶粉改性沥青性能有重要影响。胡松山等^[51]基于流变学研究了废胶粉与基质沥青间的配伍性,

采用灰色关联分析方法定量分析了沥青四组分对橡胶沥青黏弹特性、高温性能、弹性恢复能力等的影响,表明不同基质沥青制备得到的废胶粉改性沥青性能具有较大差异,其中胶质组分对橡胶沥青弹性贮能和耗散能影响最大。

3.3 废胶粉粒径

粒径是影响废胶粉对沥青改性效果的一个重要因素,粒径大小、级配将明显影响废胶粉在沥青中的溶胀、分散性及反应程度,进而对废胶粉改性沥青的黏弹特性、综合性能产生影响^[52]。在加热制备过程中,粒径较大的废胶粉溶胀程度低,仍然保留较完整的三维网络结构,表现出弹性大的特点,与沥青的相容性较差,导致废胶粉改性沥青储存稳定性差。小粒径废胶粉比表面积较大,与基质沥青接触更充分,能较快吸收沥青中的轻质组分发生溶胀。在热搅拌及热剪切作用下,小粒径废胶粉的交联网络结构更容易打开,其在沥青中逐渐发生由弹性填充到弹性黏结的转变,进而明显提升废胶粉改性沥青的性能。虽然废胶粉粒径的减小有助于提升废胶粉改性沥青的性能,但是废胶粉细度的提升也会增加加工成本及制备安全问题^[53]。交通运输行业标准《路用废胎橡胶粉》(JT/T 797—2019)按细度将废胶粉分为 3 种规格,即<30 目、30~80 目、80~200 目。徐安花等^[54]研究了废胶粉目数、废胶粉掺量、剪切时间、制备温度和剪切速率等因素对废胶粉改性沥青性能的影响,发现废胶粉的粒径对废胶粉改性沥青的 5℃延度、弹性恢复能力具有显著影响,采用 30 目废胶粉制备得到的废胶粉改性沥青性能较优。现阶段,考虑到加工成本、安全等因素,沥青改性路面用废胶粉尺寸一般为 30~80 目^[20]。

3.4 废胶粉掺量

掺量是影响废胶粉在沥青中溶胀程度、分散情况的重要因素。一般来说,废胶粉掺量越大,废胶粉同沥青的相互作用越弱,分散越不均匀,直接影响废胶粉改性沥青的均匀性、稳定性。交通运输行业标准《路用废胎橡胶粉》(JT/T 797—2019)规定普通废胶粉改性沥青的废胶粉掺量>20%,而活化废胶粉改性沥青的废胶粉掺量应达到 25%以上。现阶段,道路工程中废胶粉改性沥青的废胶粉掺量一般为 10%~25%。对于低掺量废胶粉改性沥青(废胶粉掺量在 15%以内),废胶粉的主要目的是改善沥青同集料的黏附性及高

温稳定性,一般用于低交通量的沥青面层;对于常规掺量废胶粉改性沥青(废胶粉掺量在15%~25%)及高掺量废胶粉改性沥青(废胶粉掺量在25%以上),此种废胶粉改性沥青具有黏度大的特性,具有良好的高温黏结性及黏弹特性,相应混合料的高温稳定性、低温抗裂性、抗疲劳性能、耐老化等性能显著提升,通常应用于高速公路的面层。虽然提高废胶粉掺量有利于大量消耗废胶粉、降低原材料成本,增强沥青的抗裂性、耐老化性,但高掺量废胶粉改性沥青加工难度大,其能耗高、施工气味大、混合料不易压实、质量难控制、储存运输难等缺点限制了其在工程中的应用。废胶粉的密度比沥青大(废胶粉的相对密度为1.1~1.3,而沥青的相对密度约为1.0),高掺量废胶粉增加了废胶粉改性沥青整体不均匀性,废胶粉在橡胶沥青运输、储存过程中容易下沉,造成废胶粉、沥青离析。由于高掺量废胶粉改性沥青黏度较大,对混合料的拌合温度、施工工艺要求较高,混合料出料温度一般为185~195℃,如此高的温度会加速沥青老化,并且施工过程中产生大量沥青烟,对施工人员的身体健康及施工环境造成危害。于晓晓等^[31]研究表明,高掺量废胶粉改性沥青中每单位质量的废胶粉接触的沥青量较低,废胶粉无法充分溶胀并完成断链脱硫,废胶粉的多重交联网络结构以及吸油和弹性特质得以保留,废胶粉与沥青的融合效果较差,表现为沥青结构不稳定。相关研究^[55,56]表明,通过高温降解、废胶粉预先解交联(脱硫降解)和添加助剂等方法,可以降低高掺量废胶粉改性沥青的黏度,并提升废胶粉与沥青的融合程度。

3.5 加工制备工艺

加工制备工艺对废胶粉的溶胀、溶解以及在沥青中的分布具有重要影响。废胶粉改性沥青是废胶粉通过特定搅拌、剪切工艺在高温沥青中溶胀、溶解而获得的,常规废胶粉改性沥青的制备工艺流程大致如图7所示,其中,沥青温度、搅拌剪切时间、剪切速率、发育时间等因素是废胶粉改性沥青加工制备的关键控制要点。

废胶粉改性沥青不同的制备工艺会导致废胶粉-沥青相互作用及废胶粉的结构发生显著性变化。广西交科集团有限公司在广西钦州建立了西南地区最大的橡胶沥青生产基地,基地橡胶沥青年产能30万吨,其在橡胶沥青研发、工程应用等

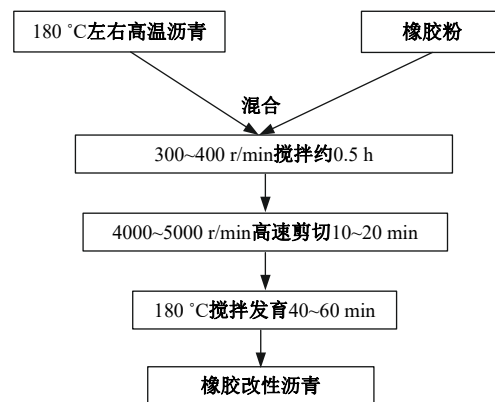


图7 常规废胶粉改性沥青的制备工艺流程

Fig. 7 Preparation process of conventional waste rubber powder modified asphalt

方面积累了15年的经验,其废胶粉改性沥青的技术发展是国内橡胶沥青进程的缩影。总结分析广西交科集团有限公司及其他相关科研院所废胶粉改性沥青制备技术的发展历程^[57],国内的废胶粉改性沥青制备技术发展大概分为3个阶段。第1阶段,普通废胶粉+高温基质沥青+纯搅拌或胶体磨剪切。该阶段的制备工艺基本属于纯搅拌,废胶粉吸收基质沥青中的轻质组分仅发生溶胀,表现为废胶粉颗粒的体积膨胀,在沥青中溶解度较低,废胶粉的掺量一般只能达到10%~15%。第2阶段,普通废胶粉+高温基质沥青+化学助剂+高效搅拌+高速剪切。相比第1阶段,第2阶段废胶粉与沥青的相互作用更强,废胶粉发生溶胀同时伴随着脱硫降解、物质交换作用,废胶粉中心还保留大部分弹性颗粒,废胶粉的掺量得以提升,基本达到18%~25%,废胶粉改性沥青的路用性能、储存稳定性得到提升,但该阶段的橡胶沥青黏度较高,对后期沥青混合料拌合温度要求高,拌合楼产能受限。第3阶段,普通废胶粉/活化废胶粉+高温基质沥青+化学助剂+高效搅拌+强剪切+SBS改性剂。该阶段制备工艺下的废胶粉三维网络结构发生破坏,其中的S-S键、C-S键发生断裂,废胶粉发生显著脱硫、降解反应,废胶粉、沥青间发生显著相互作用及物质交互,废胶粉掺量进一步提升,废胶粉掺量可达到30%以上;在强机械力-热-化学协同作用下,废胶粉发生显著脱硫、降解反应,橡胶沥青的黏度得以降低,但活化废胶粉改性沥青也出现高温稳定性下降的问题,通常以掺入SBS改性剂等方式改善高温稳定性。随着橡胶沥青工艺的发展,由于后续制备工艺引入了强剪切装备、升级的化学助

剂改性剂,相应的加工条件、流程也变得复杂,废胶粉改性沥青性能提高的同时,生产成本也有一定的提高。

Yao 等^[58]和 Ghavibazoo 等^[59]表示,在不同制备温度下,废胶粉的结构改变具有很大差别。当基质沥青温度达到 180 ℃时,废胶粉网络结构开始遭到破坏,NR 逐渐发生脱硫降解;当温度上升至 240 ℃时,废胶粉中的合成橡胶也开始发生分解,废胶粉发生显著脱硫降解反应,炭黑、填料等物质从废胶粉中剥落,大量链段聚合物也进入沥青相中,废胶粉与沥青相的相容性提高。然而,当加工温度达到 240 ℃以上时,会导致沥青的老化加快。

加工时长对橡胶沥青的制备也有重要影响。加工时长较短,废胶粉在沥青中的溶胀不充分,其与沥青相互作用程度较低,在沥青中分布不均匀,对沥青的改性作用较弱,制备得到的橡胶沥青性能较差。加工时间过长,废胶粉在沥青中过分溶胀、脱硫降解,其内部保留的弹性颗粒部分较少,利用废胶粉改性沥青的核心要义在于充分利用废胶粉的黏弹特性,加工时间过长会使废胶粉弹性迅速衰减,造成废胶粉对沥青的改性失效。常规废胶粉改性沥青制备时长一般在 80~120 min。

长安大学栗培龙等^[60]采用高速剪切和机械搅拌两种方式制备废胶粉改性沥青,分析了制备方法和工艺条件对废胶粉改性沥青黏度特性的影响。研究表明,在 165 ℃以下,剪切体系废胶粉改性沥青的黏度大于搅拌体系,而在 180 ℃以上,搅拌体系废胶粉改性沥青的黏度大于剪切体系,剪切体系废胶粉改性沥青的黏度主要归功于废胶粉和沥青的交互作用,而搅拌体系废胶粉改性沥青的黏度主要由废胶粉的位阻效应提供。Ghavibazoo 等^[61]研究制备工艺对废胶粉改性沥青黏度的影响,表明制备时间与制备温度对废胶粉改性沥青黏度的影响最大。相关研究^[62,63]表明,不同的搅拌、剪切工艺对废胶粉改性沥青的黏度及温度敏感性有重要影响。

因此,应根据废胶粉掺量、废胶粉改性沥青的目标性能及经济效益、环境效益综合考虑,选择合理的剪切速率、制备时间及加工温度等关键生产参数。

4 活化类型及其废胶粉改性沥青

为了提高废胶粉的掺量,改善废胶粉改性沥

青的运输、储存稳定性及施工和易性,路用活化废胶粉逐渐发展起来。活化实质上是废胶粉的脱硫降解,通过温度、微波、超声波等方法促使废胶粉中的多硫键-S_x-、S-S 键、C-S 键断裂,而尽量少破坏橡胶分子主链的 C-C 键。实现选择性断裂链段的主要依据是多硫键-S_x-、S-S 键、C-S 键、C-C 键的键能具有差异性,多硫键-S_x-、S-S 键、C-S 键、C-C 键的键能分别为 120、220、310、370 kJ/mol^[64],C-C 键的键能远高于含硫交联键,因此含硫交联键先断裂,实现脱硫。通过活化可以实现废胶粉反应活性、废胶粉掺量及废胶粉改性沥青性能的提升,脱硫活化将增加废胶粉的溶胶含量,降低其网络交联密度,增强废胶粉与沥青的融合能力,改善废胶粉-沥青体系的均匀性,降低废胶粉改性沥青的加工温度和加工时间。交通运输行业标准《路用废胎胶粉橡胶沥青》(JT/T 798—2019)规定活化废胶粉改性沥青中活化废胶粉的掺量一般为基质沥青质量的 25% 以上。

4.1 废胶粉活化机理

现阶段,相关研究采用物理、化学、生物等多种方法活化废胶粉,从而发展了不同角度的废胶粉活化机理。废胶粉活化改性机理主要包括:胶粉降解作用机理、界面活化增容作用机理、促进共交联作用机理、胶粉表面极性基团化作用机理。废胶粉活化主要是为了提升其与沥青的界面相互作用能力^[65]。

胶粉降解作用机理主要从废胶粉结构角度考虑,通过物理或化学方法破坏废胶粉中的硫键,打开废胶粉内部三维网络结构;废胶粉表面生成溶胶层,降低了废胶粉整体分子量,进而提升废胶粉与沥青的相容性、亲和性。界面活化增容作用机理、促进共交联作用机理、胶粉表面极性基团化作用机理主要从增强废胶粉界面活化性能出发,在废胶粉中加入非离子型表面活性剂、活性化学物质或极性混炼胶,增加废胶粉表面的不饱和键,将废胶粉表面进行极性处理,增强废胶粉表面活性,提升废胶粉与沥青交联的概率,改性废胶粉与沥青的相互作用程度。

4.2 活化方法

常用的废胶粉活化方法可以概括为物理法、化学法、生物法 3 类。

4.2.1 物理法

废胶粉的物理法活化主要方法有热处理、微

波法、超声波、红外法、 γ 射线法等,通过热能、机械力等外加能量打断废胶粉内部硫化交联键,破坏废胶粉内部三维网络结构,进而对废胶粉进行降解、活化^[66]。

热处理,即在160℃以上的高温环境下对废胶粉活化处理一定时间(一般要在30 min以上),利用热量促使废胶粉中的多硫键 $-S_x-$ 、 $S-S$ 键、 $C-S$ 键断裂,达到脱硫活化的效果。然而,对废胶粉进行热处理,难以选择性地破坏废胶粉中的含硫键,橡胶分子主链的大部分 $C-C$ 键也会被破坏,废胶粉的弹性损失程度较大,可能会降低活化废胶粉改性沥青的高温性能。红外法本质上也是对废胶粉进行热处理,利用红外光强大的穿透能力,直接对废胶粉进行加热,进而破坏废胶粉内部及表面的空间网络结构,其活化效果良好^[67]。微波法、超声法是指利用微波辐射或超声波,选择性地将废胶粉内部的多硫键 $-S_x-$ 、 $C-S$ 键和 $S-S$ 键断开,可以有效破坏废胶粉内部与表面的网络结构,这两种方法脱硫活化效果较好。但是微波法、超声法对生产设备要求较高,微波功率、超声功率难控制且生产效率较低,对废胶粉的活化基本停留在实验室阶段,还无法实现活化废胶粉大规模工厂生产。

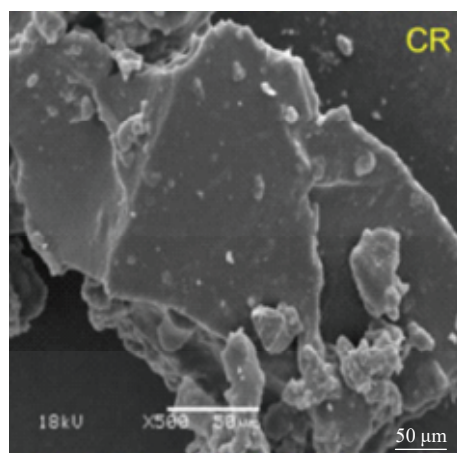
利用微波进行废胶粉活化,可以减少废胶粉的沉淀,提高废胶粉改性沥青的储存稳定性。微波活化废胶粉的主要影响参数是微波功率和激活时间,表3列举了近年来废胶粉活化研究中的典型微波功率和激活时间,可以发现微波功率与激活时间成反比。

表3 废胶粉活化研究中的典型微波功率和激活时间

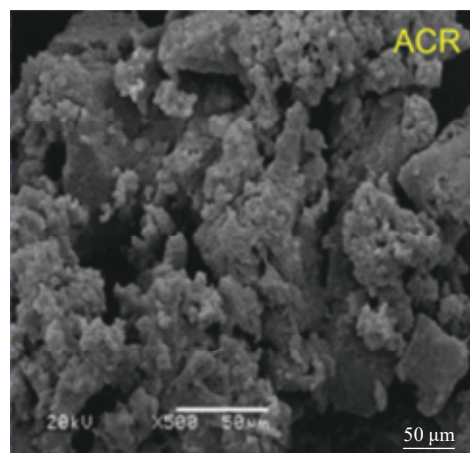
Table 3 Typical microwave power and activation time in the study of waste rubber powder activation

文献	微波功率/W	激活时间/s
Liang等 ^[68]	500	300
Xu等 ^[69]	1 200	12~15
Yin等 ^[70]	600	150
Li等 ^[71]	800	90

Yin等^[72]通过微波对废胶粉进行活化(微波功率和激活时间分别为800 W、90 s),并对微波活化废胶粉改性沥青热老化前后的力学性能和反应机理进行了研究,得到活化废胶粉表面微观形貌如图8所示^[72],表明微波活化可引起废胶粉表面形貌的明显变化。普通废胶粉表面光滑致密,而活化废胶粉表面疏松多孔,活化废胶粉的反应



(a)普通废胶粉的扫描电镜图像



(b)活化废胶粉的扫描电镜图像

图8 普通废胶粉和活化废胶粉的扫描电镜图像(500倍)

Fig. 8 Scanning electron microscopy images (500x) of ordinary waste rubber powder and activated waste rubber powder

区域比普通废胶粉更广泛,这表明活化废胶粉与沥青混合后可形成相对稳定的结构。

4.2.2 化学法

化学法是指将废胶粉与化学试剂在一定条件下共混,促使化学试剂与废胶粉中的交联键发生化学反应,破坏废胶粉内部网络结构的一种方法^[73],常见化学试剂包括金属有机络合物和有机二硫化物等。随着废胶粉化学活化的发展,研究者们^[74,75]发现采用密炼机将化学试剂与废胶粉在高温下混炼一定的时间,废胶粉可以达到较好的活化效果,这种加入机械力的活化方式称为机械力-化学处理法。

易星宇^[74]利用废食用油有效实现了废胶粉的活化,他将废胶粉以4:6的胶油比掺入常温废食用油中溶胀2 h,再把废胶粉、废食用油混合物

加热到 260 ℃ 搅拌 1 h, 可得到活化效果较好的废胶粉。Szerb 等^[75]利用脂肪酸和有机硅烷对废胶粉进行活化处理, 得到的活化废胶粉黏弹性良好, 与沥青的相容性得到大幅度提升。低共熔溶剂在橡胶粉脱硫方面具有较好效果, 氯化胆碱-尿素低共熔溶剂等化学物质可有效实现废胶粉的活化, 且活化废胶粉改性沥青具有良好的储存稳定性。

4.2.3 生物法

生物法是指借助微生物催化促使废胶粉中的硫化交联键发生断裂, 使废胶粉表面发生降解和活化。常见的用于废胶粉脱硫活化的微生物主要为嗜硫菌、戈登氏菌等^[74]。胡明翰^[76]的试验结果表明戈登氏菌可以使废胶粉表面硫化交联键发生断裂, 脱硫活化效果良好。生物法活化具有成本低, 且生产过程中无有害气体排放等优点, 但是采用生物法对废胶粉活化需要特定的环境, 且活化时间长, 废胶粉活化程度可控性差, 难以实现活化废胶粉的工厂化生产。生物法活化废胶粉的工厂化难度较大, 目前针对微生物活化废胶粉的研究还较少。

综上所述, 废胶粉的活化研究进展迅速, 研究者们使用各种方法进行了废胶粉活化的尝试, 但是目前的废胶粉活化工艺都存在一定的局限性, 基本上停留在实验室研究阶段, 几乎没有针对废胶粉活化工业化生产的研究和报道。因此, 开展适合工业化生产的废胶粉活化研究具有重要意义和价值。

4.3 活化废胶粉改性沥青性能

废胶粉活化之后, 表面会生成一层吸附凝胶层, 内部的网络结构被打开, 其比表面积、粗糙度、蓬松程度、表面活性更大, 同沥青的相互作用能力增强, 其中伴有大量化学结合, 进而与基质沥青发生更好的融合。相关研究者^[31]建立了溶胀模型分析废胶粉在基质沥青的存在状态, 结果表明普通废胶粉溶胀后在沥青内部仍具有较大的未溶解固体橡胶核心, 而活化废胶粉溶胀后在沥青内部只具有凝胶碎屑, 说明活化废胶粉在沥青中的溶解程度较好, 能与沥青形成整体结构, 有利于废胶粉改性沥青的稳定性。通过对活化废胶粉改性沥青的微观形貌进行观察, 发现活化后的废胶粉在沥青中分布更均匀, 其整体结构稳定性得到增强。

由于活化废胶粉在沥青中的溶解度大幅度提升, 活化废胶粉-沥青两者间的整体稳定性得到增强, 活化废胶粉改性沥青的黏度降低, 施工和易性、存储稳定性都得到提高, 有效解决了普通废胶

粉改性沥青难加工、难分散、废胶粉-沥青相互作用弱等问题^[77]。较低黏度的活化废胶粉改性沥青拌和、压实温度比普通废胶粉改性沥青低 10~20 ℃, 二氧化碳、氮氧化物等有害气体排放量减少, 活化废胶粉改性沥青具有一定的环保、经济优势。

活化废胶粉不仅与沥青相容性高, 同时改善了废胶粉改性沥青的储存稳定性, 一定程度上降低了废胶粉改性沥青的高温稳定性。活化废胶粉在沥青中溶解度增大造成废胶粉的颗粒作用效应降低, 废胶粉对基质沥青的固定作用减弱, 活化废胶粉改性沥青软化点降低, 其高温性能和耐老化性能变差。Zhang 等^[55,56]将 30 目废胶粉放置在 160 ℃ 以上高温中作用不同时间以进行热处理活化, 将经过热处理活化的废胶粉(外掺 25%)掺入基质沥青中得到活化废胶粉改性沥青, 并测试了活化废胶粉改性沥青与普通废胶粉改性沥青的性能指标, 分析两者的性能差异, 其软化点、延度、弹性恢复率等指标如图 9 所示(图中虚线代表普通废胶粉改性沥青的性能指标)。由图 9 可知, 较普通废胶粉改性沥青而言, 热处理活化废胶粉改性沥青的软化点、弹性恢复能力有一定程度降低, 5 ℃ 延度有一定程度增大, 说明活化废胶粉与沥青能更好地融合, 增强废胶粉改性沥青的低温韧性; 但热处理将损伤废胶粉的高弹特性, 降低活化废胶粉改性沥青的弹性恢复能力和高温稳定性。当废胶粉在 160 ℃ 作用 30、60 min, 废胶粉改性沥青的离析软化点差变小, 有助于增强废胶粉改性沥青的储存稳定性。值得注意的是, 随着热处理温度、时间的增加, 活化废胶粉改性沥青的离析软化点差变大, 这主要归结于当热处理时间、温度较大时, 废胶粉的 C-C 主链会被破坏, 部分废胶粉被碳化, 导致离析软化点差反而出现增大现象。

鉴于热处理活化较大地损伤了废胶粉的强度和黏弹特性, Zhang 等^[55]研发了基于热-力-化学协同可控的脱硫活化废胶粉技术, 通过扫描电子显微镜(Scanning electron microscope, SEM)观察普通废胶粉与活化废胶粉的表面微观形貌, 如图 10 所示。由图 10 可见, 热-力-化学协同活化废胶粉表面形貌发生了较大变化, 其表面极不规整、粗糙, 呈黏糊状, 说明经过活化之后废胶粉表面甚至内部的交联结构被破坏, 具有一定的可塑性; 通过傅里叶红外光谱发现, 热-力-化学协同技术破

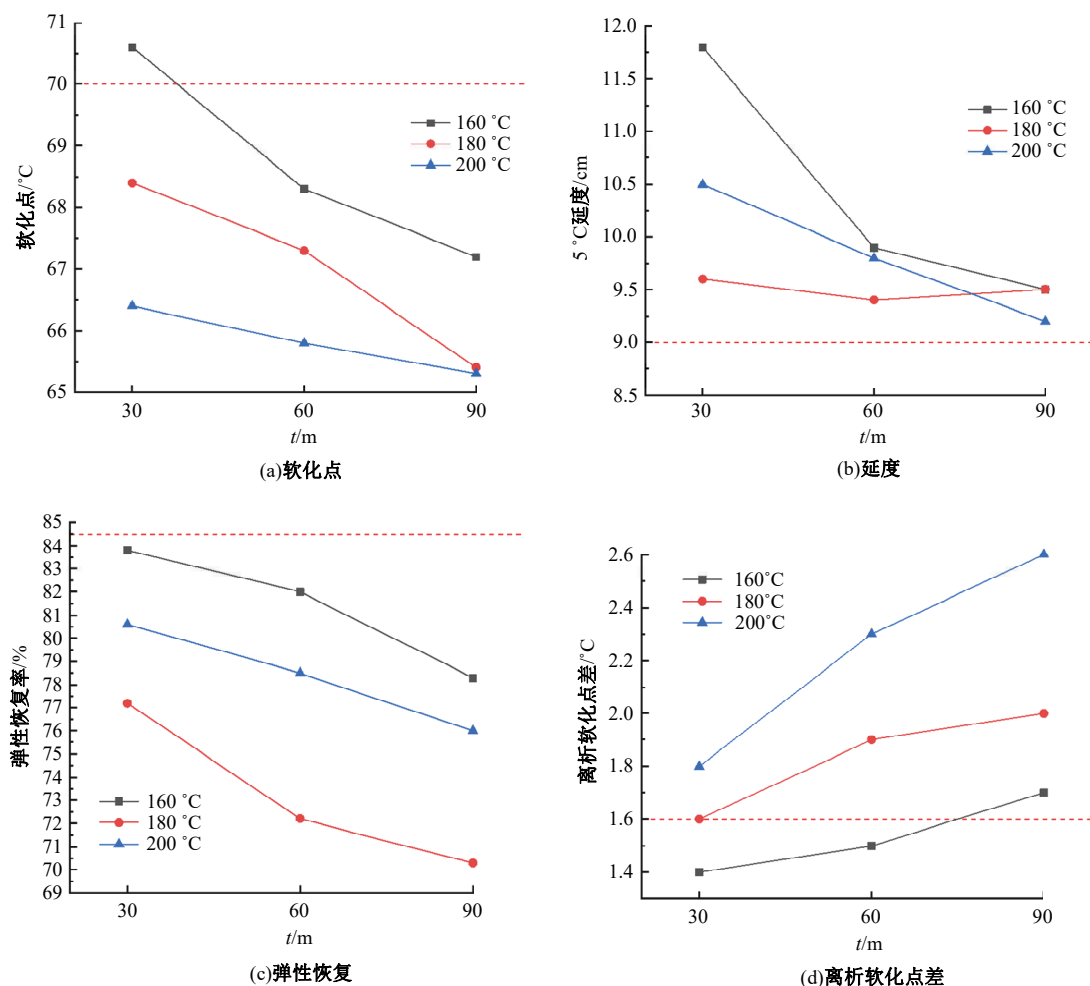


图9 热处理活化工艺对废胶粉改性沥青性能影响

Fig. 9 Effect of heat treatment activation process on the properties of waste rubber powder modified asphalt

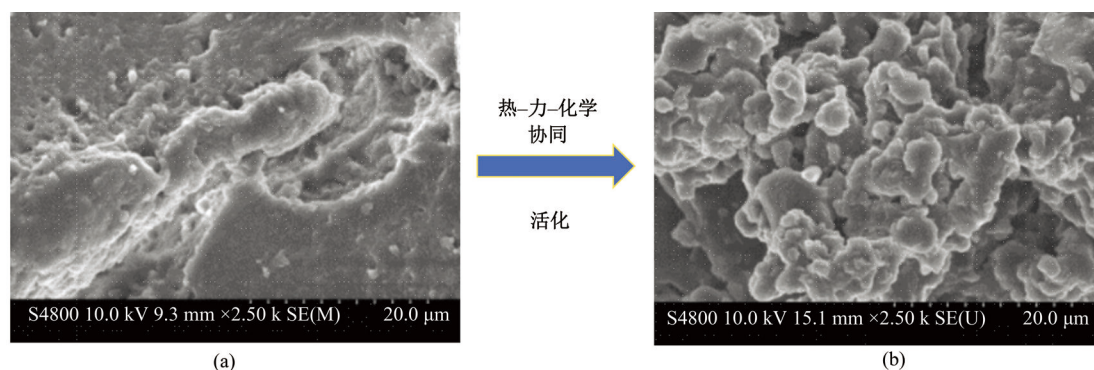


图10 热-力-化学协同活化废胶粉微观形貌(2 500倍)

Fig. 10 Micro-morphology of thermal-force-chemical synergistic activation of waste rubber powder (2 500×)

坏了废胶粉中的含S交联键,大分子主链保存完整,废胶粉本质属性未破坏;X射线能谱和元素含量试验表明,C-S键、SvS键发生断裂,S元素占比降低,揭示了废胶粉活化主要化学过程;较普通废胶粉改性沥青而言,热-力-化学协同可控脱硫活化废胶粉改性沥青的软化点降低较少,180 °C黏度降低了25%,离析软化点差降低了

50%,说明热-力-化学协同作用对废胶粉的脱硫效果较好,废胶粉的脱硫活化程度得到很好的控制。热-力-化学协同活化废胶粉改性沥青高温性能降低较小的同时,施工和易性、储存稳定性得到大幅提升,为废胶粉改性沥青的大规模工程化生产提供了指导。

4.4 高掺量废胶粉改性沥青性能

废胶粉脱硫活化技术有效降低了废胶粉改性沥青的黏度,可通过废胶粉活化的方式增加废胶粉在沥青中的掺量,得到高掺量废胶粉改性沥青(废胶粉掺量可达 25%~50%,传统废胶粉改性沥青废胶粉的掺量一般为 15%~20%),这有利于充分利用废旧轮胎资源,提高废胶粉改性沥青制备的经济效益(基质沥青的价格是废胶粉的 2 倍左右)和环境效益。

李丽丽^[78]、王歌^[79]通过对废胶粉进行活化处理,增强废胶粉表面化学键极性和反应活性,活化废胶粉在基质沥青中的掺量达到 33%~45%,高掺量废胶粉改性沥青各个性能指标均能满足规范要求。东南大学倪彬^[80]通过废机油对废胶粉进行溶胀活化,制备了 20%、35%、50% 掺量的废胶粉改性沥青,并对高掺量废胶粉改性沥青的改性机理进行了研究。首先,利用 SEM 观察高掺量废胶粉改性沥青微观表面结构,发现高掺量废胶粉改性沥青呈现“拉丝”和“团聚”的结构特征,溶胀的橡胶粉为基质沥青提供了加劲效果,如图 11(a)所示。然后,对高掺量废胶粉改性沥青进行红

外光谱分析,如图 11(b)所示,分析得到高掺量废胶粉改性沥青中存在大量未溶解废胶粉,橡胶对沥青的改性主要是溶胀类物理改性,沥青组分和废胶粉也发生了部分化学反应。最后,基于分子动力学理论建立高掺量废胶粉改性沥青分子模型,如图 11(c)所示,从数值模拟角度解释了高掺量废胶粉对沥青的改性机理。

由于废胶粉只有表层能吸附沥青中的轻质油分发生溶胀,当废胶粉掺量较大时,大部分废胶粉颗粒将无法达到溶胀平衡,废胶粉改性沥青的存储稳定性通常较差。存储稳定性是影响高掺量废胶粉改性沥青工业化生产的主要因素,对其运输产生重要影响,因此高掺量废胶粉改性沥青必须解决其存储稳定性问题,通过低密度的 PE 等热塑性聚合物可有效稳定沥青中的废胶粉颗粒。热解活化废胶粉颗粒在沥青中较稳定,通过对废胶粉进行高温深度热裂解活化能制备得到储存稳定性优良的高掺量废胶粉改性沥青。如图 11(d)所示,重庆大学郑凯军^[81]基于高温热裂解的思路对废胶粉进行活化,通过将废胶粉放入 230℃ 以上的基质沥青中搅拌 1~2 h,得到 30% 高掺量的废

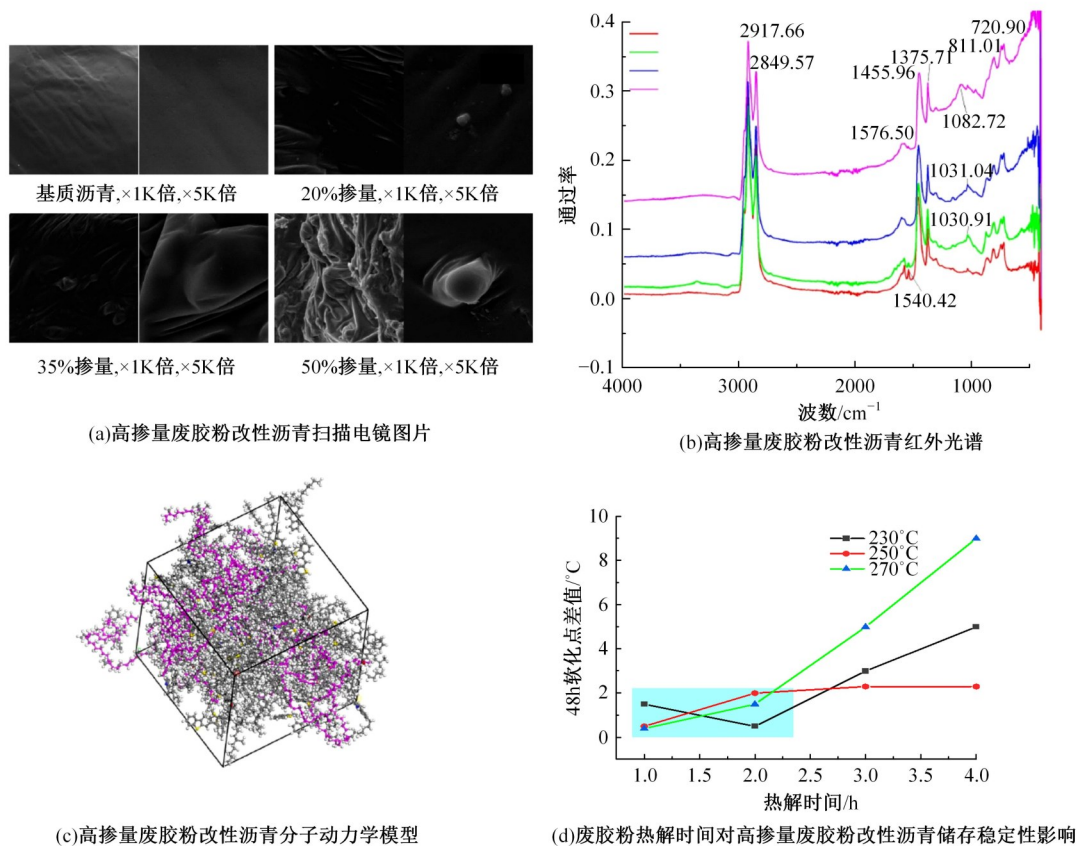


图 11 高掺量废胶粉改性沥青改性机理及性能

Fig. 11 Modification mechanism and performance of high content waste rubber powder modified asphalt

胶粉改性沥青,由于适度热解的废胶粉和沥青具有优异的相容性,高掺量废胶粉改性沥青抗离析能力较强,48 h离析软化点差 $<2^{\circ}\text{C}$,但深度热解的废胶粉反而会增大废胶粉改性沥青的48 h离析软化点差。

5 高分子聚合物/废胶粉复合改性沥青

较普通废胶粉改性沥青而言,活化废胶粉改性沥青的施工和易性和储存稳定性得到提升。由于废胶粉强度及黏弹特性的衰减,活化废胶粉改性沥青和高掺量废胶粉改性沥青面临高温稳定性、耐久性不足的问题,需要采用高分子聚合物对其进行性能补强^[82]。基于此背景下,道路研究者逐步开展利用高分子聚合物改善活化废胶粉改性沥青的研究,可根据活化废胶粉改性沥青的具体缺陷,采用具有互补性质的高分子聚合物改善活化废胶粉改性沥青的综合性能。高分子聚合物一般包括热塑性聚合物、热塑性弹性体聚合物、热固性聚合物,以上3种聚合物分子量及分子间作用力不同,对活化废胶粉改性沥青的作用效果也不一样^[83]。以聚乙烯、聚丙烯为代表的热塑性聚合物可以提升普通废胶粉改性沥青的储存稳定性,以苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物(Styrene-butadiene-styrene block copolymer, SBS)为代表的热塑性弹性体聚合物可以改善普通废胶粉改性沥青的弹性恢复能力、热稳定性^[82],热固性环氧树脂类聚合物在废胶粉改性沥青上应用较少。

SBS改性沥青(SBS掺量一般为4%~6%)是我国高速公路应用广泛的胶结料,其具有良好的高温、低温、水稳定性及成熟的施工工艺,但SBS热塑性弹性体聚合物价格昂贵。鉴于SBS热塑性弹性体聚合物良好的高温稳定性,可采用低掺量(1%~2%)的SBS改性剂弥补活化废胶粉改性沥青的高温性能和耐老化性能的缺陷。采用低掺量SBS/活化废胶粉对沥青进行复合改性,既降低了传统SBS改性沥青材料的成本,又得到了与传统SBS改性沥青材料综合性能相媲美的路用材料,因此低掺量SBS/活化废胶粉复合改性沥青在道路领域学术界、工程界都受到一定关注。

SBS热塑性弹性体聚合物在沥青中具有良好的溶解性,可均匀分布在沥青中,低掺量SBS/活化废胶粉复合改性沥青中活化废胶粉、SBS改性剂不存在明显相界面,活化废胶粉、SBS改性剂两者均匀分布在沥青中,与沥青互相交联形成致密的网络结构^[84,85],低掺量SBS/活化废胶粉复合改性沥青的高低温性能、耐老化性及施工和易性较优异。Zhao等^[86]研究了SBS改性剂对活化废胶粉改性沥青高温性能的影响,如图12所示,在活化废胶粉改性沥青中掺入2%左右的SBS改性剂,其软化点和车辙因子都得到大幅提升。SBS作为典型的弹性体,掺入SBS可以有效填补废胶粉脱硫活化造成的弹性成分缺失,大幅减小活化废胶粉改性沥青的相位角,改善其高温稳定性,大幅度提升活化废胶粉改性沥青的抗高温变形能力。

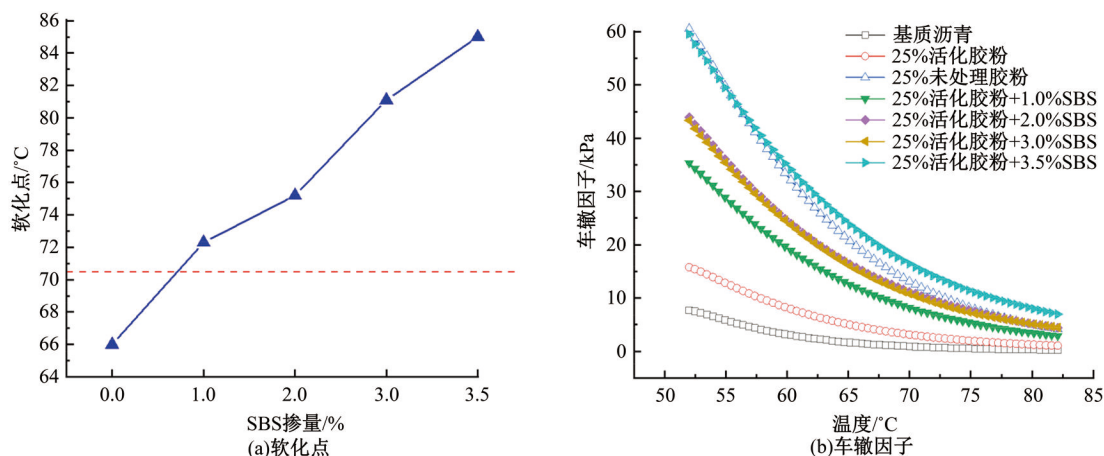


图12 SBS改性剂对活化废胶粉改性沥青性能影响

Fig. 12 Effect of SBS modifier on the performance of activated waste rubber powder modified asphalt

6 总 结

废旧轮胎用于沥青改性是一种高值化的利用方式,符合国家《交通强国建设纲要》关于“绿色发展节约集约、低碳环保”的规划和指示,有助于交通领域应尽早实现“碳中和、碳达峰”的目标,并加快推进交通建设绿色低碳发展。基于环境及经济等优势,废胶粉在道路工程领域具有广阔的应用市场。本文围绕废胶粉改性沥青改性机理、制备及性能等方面研究进行分析总结,得出以下结论。

(1)废胶粉的组成成分、表面微观结构、表面状态等对废胶粉改性沥青性能具有重要影响,通过脱硫活化,可以大幅度提升废胶粉与沥青的相容性,进而改善废胶粉改性沥青的结构稳定性及储存稳定性,解决废胶粉改性沥青的高掺量及工厂化生产问题,但现阶段还没有合适的工厂化废胶粉活化方式,且废胶粉的脱硫活化程度难以控制。

(2)废胶粉对沥青的改性过程包括物理改性、化学改性及相互作用,废胶粉在沥青中既有物理填充作用,又涉及溶胀、溶解、脱硫降解,废胶粉对沥青的改性是物理-化学双改性的交互作用结果。废胶粉、沥青间存在相互作用,废胶粉释放的炭黑、加工油等物质对沥青性能影响尚不明确,废胶粉、沥青相互作用机理也未明晰。

(3)废胶粉性质、基质沥青性质、废胶粉粒径、废胶粉掺量、加工制备工艺等是影响废胶粉改性沥青性能的主要因素,废胶粉改性沥青的性能影响因素及变化规律基本明确,可以根据废胶粉改性沥青的目标性能,对废胶粉种类、基质沥青种类、废胶粉粒径、废胶粉掺量、加工制备工艺等进行调配、组合。基质沥青与废胶粉具有一定的适配性,不同的基质沥青制备得到的废胶粉改性沥青具有不同的性能,载重汽车废旧轮胎一般用于生产路用废胶粉。

(4)活化将改变废胶粉的结构及表面形貌,增强废胶粉的界面活化性能,提升废胶粉与沥青的相容性,可以改善废胶粉改性沥青储存稳定性、施工和易性,并提高废胶粉掺量。活化废胶粉在沥青中溶解度增大造成废胶粉的颗粒作用效应降低,废胶粉对基质沥青的固定作用减弱,在降低废胶粉改性沥青的黏度的同时,其高温稳定性能、耐久性也有一定程度衰减,采用高分子聚合物可对其进行性能补强,低掺量 SBS/废胶粉复合改性沥青已有较好的工程应用效果。

7 未来展望

为推广废胶粉改性沥青在道路工程中的应用,本文就废胶粉改性沥青在研究、生产、应用等方面提出以下 5 点建议。

(1)探寻合适的废胶粉工厂化活化方式。建议研究工厂化、大规模化的废胶粉活化方式,并注重废胶粉改性沥青性能控制与废胶粉适度活化之间的平衡问题。

(2)揭示废胶粉与沥青内在的相互作用机制。建议基于分子动力学等模拟手段,研究废胶粉-沥青间的相互作用过程及废胶粉改性沥青分子构效关系,明确废胶粉改性沥青中废胶粉与沥青的作用规律,以指导废胶粉改性沥青的制备、生产、应用。

(3)进一步研究多类型废旧轮胎胶粉与沥青的配伍性。废胶粉与沥青的相互作用较复杂,建议进一步研究多类型废旧轮胎胶粉改性沥青性能,并发展各类废胶粉与沥青适配性主动调控技术,提升多类型废旧轮胎高值化利用率。

(4)进一步研究高分子聚合物/废胶粉复合改性沥青。建议开发面向多场景应用的橡胶沥青系列产品,采用具有互补性质的高分子聚合物以改善废胶粉改性沥青的综合性能,实现经济与性能的平衡。

(5)由于废胶粉改性沥青含有废胶粉、基质沥青两相结构,其组成及结构比较复杂,废胶粉改性沥青老化过程及机理还尚未明晰。建议深入研究老化过程中废胶粉-沥青间的物质交换对废胶粉、沥青相结构、组分等的影响,探究废胶粉弹性衰变对废胶粉改性沥青流变、黏弹等特性的影响规律,为废胶粉改性沥青的再生提供指导,实现废胶粉改性沥青路面的可持续发展。

参考文献:

- [1] Presti D L. Recycled tyre rubber modified bitumens for road asphalt mixtures: a literature review[J]. Construction and Building Materials, 2013, 49: 863-881.
- [2] Chen S T, Chen S Q, Jin J H, et al. Analyzing moisture diffusion in the interface between rubber-modified asphalt and aggregate: a 3D study considering multiple influencing factors[J]. Construction and Building Materials, 2024, 425: No. 136033.
- [3] Zhu J W, Li L H, Yin C E, et al. Study on viscosity reduction mechanism of warm-mixed rubber modified

- asphalt: a green sustainable perspective[J]. *Case Studies in Construction Materials*, 2024, 21: No. e03494.
- [4] Wang S F, Cheng D X, Xiao F P. Recent developments in the application of chemical approaches to rubberized asphalt[J]. *Construction and Building Materials*, 2017, 131: 101-113.
- [5] 徐光霁, 范剑伟, 马涛, 等. 高掺量废胎胶粉改性沥青性能研究[J]. *材料导报*, 2022, 36(16): 5-12.
Xu Guang-ji, Fan Jian-wei, Ma Tao, et al. Study on performances of asphalt modified by high content waste tire rubber powder[J]. *Materials Reports*, 2022, 36(16): 5-12.
- [6] 姚震, 张凌波, 梁鹏飞, 等. 多种湿法橡胶改性沥青的综合性能评价与改性机理研究[J]. *材料导报*, 2022, 36(16): 97-103.
Yao Zhen, Zhang Ling-bo, Liang Peng-fei, et al. Comprehensive performance evaluation and modification mechanism of various wet rubber modified asphalt [J]. *Materials Reports*, 2022, 36(16): 97-103.
- [7] Zhou H, Holikatti S, Vacura P. Caltrans use of scrap tires in asphalt rubber products: A comprehensive review[J]. *Journal of Traffic and Transportation Engineering (English Edition)*, 2014, 1(1): 39-48.
- [8] 朱月风, 姜鹏. 掺加国产TOR的橡胶沥青黏温特性及路用性能研究[J]. *材料导报*, 2016, 30(12): 134-139.
Zhu Yue-feng, Jiang Peng. Viscosity-temperature characteristics and pavement performance rubber-modified asphalt added with domestic TOR[J]. *Materials Reports*, 2016, 30(12): 134-139.
- [9] Li H B, Hu Y H, Shi X, et al. Influence of rubber powder movement on properties of asphalt rubber from the mesoscopic view[J]. *Journal of Wuhan University of Technology (Materials Science Edition)*, 2023, 38(2): 312-324.
- [10] Zhou Y X, Xu G, Wang H Z, et al. Investigation of the rheological properties of devulcanized rubber-modified asphalt with different rubber devulcanization degrees and rubber contents[J]. *Road Materials and Pavement Design*, 2024, 25(9): 1950-1963.
- [11] Li D N, Leng Z, Zhang S W, et al. Blending efficiency of reclaimed asphalt rubber pavement mixture and its correlation with cracking resistance[J]. *Resources Conservation and Recycling*, 2022, 185: No. 106506.
- [12] Lv Y, Wu S P, Li N, et al. Performance and VOCs emission inhibition of environmentally friendly rubber modified asphalt with UiO-66 MOFs[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2023, 385: No. 135633.
- [13] Mohajerani A, Burnett L, Smith J V, et al. Recycling waste rubber tyres in construction materials and associated environmental considerations: a review[J]. *Resources, Conservation and Recycling*, 2020, 155: No. 104679.
- [14] Wang Q Z, Wang N N, Tseng M L, et al. Waste tire recycling assessment: Road application potential and carbon emissions reduction analysis of crumb rubber modified asphalt in China[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 249: No. 119411.
- [15] Liu L L, Cai G J, Zhang J, et al. Evaluation of engineering properties and environmental effect of recycled waste tire-sand/soil in geotechnical engineering: a compressive review[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2020, 126: No. 109831.
- [16] 朱洪洲, 苏春力, 唐乃鹏, 等. 胶粉改性沥青排放物采样及定量分析方法[J]. *吉林大学学报: 工学版*, 2024, 54(10): 2922-2929.
Zhu Hong-zhou, Su Chun-li, Tang Nai-peng, et al. Sampling and quantitative analysis method of emissions from crumb rubber modified asphalt[J]. *Journal of Jilin University (Engineering and Technology Edition)*, 2024, 54(10): 2922-2929.
- [17] Cong P L, Xun P J, Xing M L, et al. Investigation of asphalt binder containing various crumb rubbers and asphalts[J]. *Construction and Building Materials*, 2013, 40: 632-641.
- [18] Yu B, Jiao L Y, Ni F J, et al. Evaluation of plastic - rubber asphalt: Engineering property and environmental concern[J]. *Construction and Building Materials*, 2014, 71: 416-424.
- [19] 郑睢宁, 何锐, 路天宇, 等. RET/胶粉复合改性沥青制备及其混合料性能评价[J]. *吉林大学学报: 工学版*, 2023, 53(5): 1381-1389.
Zheng Sui-ning, He Rui, Lu Tian-yu, et al. Preparation and evaluation of RET/rubber composite modified asphalt and asphalt mixture[J]. *Journal of Jilin University (Engineering and Technology Edition)*, 2023, 53(5): 1381-1389.
- [20] 马涛, 陈葱琳, 张阳, 等. 胶粉应用于沥青改性技术的发展综述[J]. *中国公路学报*, 2021, 34(10): 1-16.
Ma Tao, Chen Cong-lin, Zhang Yang, et al. Development of using crumb rubber in asphalt modification: a review[J]. *China Journal of Highway and Transport*, 2021, 34(10): 1-16.
- [21] Bocci E, Prosperi E. Recyclability of reclaimed asphalt rubber pavement[J]. *Construction and Building*

- Materials, 2023, 403: No. 133040.
- [22] Baqersad M, Ali H. Rheological and chemical characteristics of asphalt binders recycled using different recycling agents[J]. Construction and Building Materials, 2019, 228: No. 116738.
- [23] Qiu Y K, Gao Y, Zhang X, et al. Conventional properties, rheological properties, and storage stability of crumb rubber modified asphalt with WCO and ABS [J]. Construction and Building Materials, 2023, 392: No. 131987.
- [24] Zhao X, Li F, Zhang X, et al. Rheological properties and viscosity reduction mechanism of aromatic/naphthenic oil pre-swelling crumb rubber modified asphalt [J]. Construction and Building Materials, 2023, 398: No. 132545.
- [25] Yan Y, Huan H Y, Guo R X, et al. Effect of vulcanisation on the properties of natural rubber-modified asphalt[J]. Industrial Crops and Products, 2024, 214: No. 118588.
- [26] Gao Z W, Fu H, Chen Q, et al. Rheological properties and viscosity reduction mechanism of SBS warm-mix modified asphalt[J]. Petroleum Science and Technology, 2020, 38(6): 556-564.
- [27] 邓国香. 胶粉/SBS 复合改性沥青储存稳定性研究[D]. 武汉: 武汉工程大学化工与制药学院, 2016.
- Deng Guo-xiang. Research on storage stability of crumb rubber/SBS composite modified asphalt binder [D]. Wuhan: School of Chemical and Pharmaceutical Engineering, Wuhan Institute of Technology, 2016.
- [28] Nanjagowda V H, Biligiri K P. Recyclability of rubber in asphalt roadway systems: a review of applied research and advancement in technology[J]. Resources Conservation and Recycling, 2020, 155: No. 104655.
- [29] Mark J E. The science and Technology of Rubber [M]. Waltham, Massachusetts, USA: Academic Press, 2013.
- [30] 陈瑞璞. 橡胶改性沥青热氧老化机理与性能评价[D]. 重庆: 重庆交通大学交通运输学院, 2023.
- Chen Rui-pu. Crumb rubber modified asphalt binder thermal-oxygen aging mechanism and performance evaluation[D]. Chongqing: School of Transportation, Chongqing Tiaotong University, 2023.
- [31] 于晓晓, 李彦伟, 蔡斌, 等. 胶粉改性沥青研究进展: 从分子到工程[J]. 合成橡胶工业, 2022, 45(1): 2-12.
- Yu Xiao-xiao, Li Yan-wei, Cai Bin, et al. Advance in crumb rubber modified asphalt: From molecule to engineering[J]. China Synthetic Rubber Industry, 2022, 45(1): 2-12.
- [32] Milad A, Ahmeda A, Taib A M, et al. A review of the feasibility of using crumb rubber derived from end-of-life tire as asphalt binder modifier[J]. Journal of Rubber Research, 2020, 23(3): 203-216.
- [33] Zhang L, Zhang C P, Zhang Z, et al. Characterization, properties and mixing mechanism of rubber asphalt colloid for sustainable infrastructure[J]. Polymers, 2022, 14(20): No. 4429.
- [34] Xiang Y, Xie Y, Long G, et al. Ultraviolet irradiation of crumb rubber on mechanical performance and mechanism of rubberised asphalt[J]. Road Materials and Pavement Design, 2019, 20(7): 1624-1637.
- [35] Liu S J, Zhou S B, Peng A H, et al. Analysis of the performance and mechanism of desulfurized rubber and low-density polyethylene compound-modified asphalt[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2019, 136(45): No. 48194.
- [36] 黄明, 汪翔, 黄卫东. 橡胶沥青混合料疲劳性能的自愈合影响因素分析[J]. 中国公路学报, 2013, 26(4): 16-22.
- Huang Ming, Wang Xiang, Huang Wei-dong. Analysis of influencing factors for self healing of fatigue performance of asphalt rubber mixture[J]. China Journal of Highway and Transport, 2013, 26(4): 16-22.
- [37] Wang T, Xiao F P, Amirkhanian S, et al. A review on low temperature performances of rubberized asphalt materials[J]. Construction and Building Materials, 2017, 145: 483-505.
- [38] 唐乃鹏, 薛晨阳, 刘少鹏, 等. 胶粉改性沥青老化机理及表征评价研究综述[J]. 吉林大学学报: 工学版, 2024, 54(1): 22-43.
- Tang Nai-peng, Xue Chen-yang, Liu Shao-peng, et al. Review on aging mechanism, characterization and evaluation of crumb rubber modified asphalt[J]. Journal of Jilin University (Engineering and Technology Edition), 2024, 54(1): 22-43.
- [39] 邱延峻, 丁海波. 基于热分析与低温光谱的沥青热可逆老化机理[J]. 中国公路学报, 2022, 35(6): 221-229.
- Qiu Yan-jun, Ding Hai-bo. Mechanisms of thermoreversible aging of asphalt binders based on thermal analysis and low-temperature fourier-transform infrared spectroscopy[J]. China Journal of Highway and Transport, 2022, 35(6): 221-229.
- [40] Wang H P, Liu X Y, Apostolidis P, et al. Numerical investigation of rubber swelling in bitumen[J]. Construction and Building Materials, 2019, 214:

- 506-515.
- [41] Li S, Wan C Y, Wu X Y, et al. Core-shell structured carbon nanoparticles derived from light pyrolysis of waste tires[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2016, 129: 192-198.
- [42] Yao H R, Zhou S, Wang S F. Structural evolution of recycled tire rubber in asphalt[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2016, 133(6): No. 42954.
- [43] 叶奋, 杨思远, 吴晓羽, 等. 深度降解橡胶改性沥青的流变性能[J]. *建筑材料学报*, 2016, 19(5): 945-949.
- Ye Fen, Yang Si-yuan, Wu Xiao-yu, et al. Rheological property of highly degraded rubber modified asphalt[J]. *Journal of Building Materials*, 2016, 19(5): 945-949.
- [44] Li D N, Leng Z, Wang H P, et al. Structural and mechanical evolution of the multiphase asphalt rubber during aging based on micromechanical back-calculation and experimental methods[J]. *Materials & Design*, 2022, 215: No. 110421.
- [45] Yu X X, Li D N, Leng Z, et al. Weathering characteristics of asphalt modified by hybrid of micro-nano tire rubber and SBS[J]. *Construction and Building Materials*, 2023, 389: No. 131785.
- [46] Lv Q, Huang W D, Zheng M, et al. Understanding the particle effects and interaction effects of crumb rubber modified asphalt regarding bonding properties[J]. *Construction and Building Materials*, 2022, 348: No. 128716.
- [47] 张晓亮, 陈华鑫, 张奔, 等. 不同来源橡胶粉对橡胶沥青性能影响[J]. *长安大学学报: 自然科学版*, 2018, 38(5): 1-8.
- Zhang Xiao-liang, Chen Hua-xin, Zhang Ben, et al. Performance of asphalt binders modified by different crumb rubbers[J]. *Journal of Chang'an University (Natural Science Edition)*, 2018, 38(5): 1-8.
- [48] Ma T, Wang H, He L, et al. Property characterization of asphalt binders and mixtures modified by different crumb rubbers[J]. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 2017, 29(7): No. 04017036.
- [49] 李丹阳, 刘志华, 李鑫, 等. 硫醇化合物/月桂酸对废胶粉精准脱硫的影响及机理[J]. *高分子材料科学与工程*, 2022, 38(10): 103-109.
- Li Dan-yang, Liu Zhi-hua, Li Xin, et al. Role and mechanism of thiol compound A/lauric acid for accurate desulphurisation of waste rubber powder[J]. *Polymer Materials Science and Engineering*, 2022, 38(10): 103-109.
- [50] 刘斌清, 胡松山, 谭华, 等. 沥青四组分与橡胶沥青性能指标的相关性分析[J]. *中外公路*, 2015, 35(6): 321-326.
- Liu Bin-qing, Hu Song-shan, Tan Hua, et al. Asphalt and rubber asphalt four components performance index of correlation analysis[J]. *Journal of China & Foreign Highway*, 2015, 35(6): 321-326.
- [51] 胡松山, 谭华, 覃润浦, 等. 基于流变学的橡胶粉与基质沥青配伍性试验[J]. *复合材料学报*, 2018, 35(12): 3487-3499.
- Hu Song-shan, Tan Hua, Qin Run-pu, et al. Compatibility test of rubber powder and matrix asphalt based on rheology[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2018, 35(12): 3487-3499.
- [52] Pettinari M, Simone A. Effect of crumb rubber gradation on a rubberized cold recycled mixture for road pavements[J]. *Materials & Design*, 2015, 85: 598-606.
- [53] Venudharan V, Biligiri K P. Effect of crumb rubber gradation on asphalt binder modification: rheological evaluation, optimization and selection[J]. *Materials and Structures*, 2017, 50: 1-14.
- [54] 徐安花, 王小雯, 熊锐, 等. 橡胶粉改性沥青制备及性能试验研究[J]. *硅酸盐通报*, 2017, 36(4): 1326-1332.
- Xu An-hua, Wang Xiao-wen, Xiong Rui, et al. Experimental investigation on preparation technology and performance of rubber powder modified asphalt [J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2017, 36(4): 1326-1332.
- [55] Zhang H G, Zhang Y P, Chen J, et al. Effect of activation modes on the property characterization of crumb rubber powder from waste tires and performance analysis of activated rubber-modified asphalt binder[J]. *Polymers*, 2022, 14(12): No. 2490.
- [56] Zhang H G, Zhang Y P, Chen J, et al. Effect of desulfurization process variables on the properties of crumb rubber modified asphalt[J]. *Polymers*, 2022, 14(7): No. 1365.
- [57] 张洪刚, 谭华, 王彬, 等. 橡胶沥青的性能评价、改性机理与应用研究进展[J]. *应用化工*, 2021, 50(增刊2): 299-303.
- Zhang Hong-gang, Tan Hua, Wang Bin, et al. Performance evaluation, modification mechanism and application research progress of rubber asphalt[J]. *Applied Chemical Industry*, 2021, 50(Sup. 2): 299-303.
- [58] Yao H R, Zhou S, Wang S F. Structural evolution of recycled tire rubber in asphalt[J]. *Journal Of Ap-*

- plied Polymer Science, 2016, 133(6): No. 42954.
- [59] Ghavibazoo A, Abdelrahman M, Ragab M. Mechanism of crumb rubber modifier dissolution into asphalt matrix and its effect on final physical properties of crumb rubber-modified binder[J]. Transportation Research Record, 2013(2370): 92-101.
- [60] 栗培龙, 王霄, 孙胜飞, 等. 不同制备方法的橡胶沥青黏度特性对比分析[J]. 硅酸盐通报, 2021, 40(9): 3159-3167.
- Li Pei-long, Wang Xiao, Sun Sheng-fei, et al. Comparative analysis of viscosity characteristic of rubber asphalt with different preparation methods[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2021, 40(9): 3159-3167.
- [61] Ghavibazoo A, Abdelrahman M. Composition analysis of crumb rubber during interaction with asphalt and effect on properties of binder[J]. International Journal of Pavement Engineering, 2013, 14(5): 517-530.
- [62] Lei Y, Wang H, Fini E H, et al. Evaluation of the effect of bio-oil on the high-temperature performance of rubber modified asphalt[J]. Construction and Building Materials, 2018, 191: 692-701.
- [63] Li Y M, Abdelmagid A A A, Qiu Y J, et al. Study on the aging mechanism and microstructure analysis of rice-husk-ash- and crumb-rubber-powder-modified asphalt[J]. Polymers, 2022, 14(10): No. 1969.
- [64] 谢艳玲. 轮胎橡胶的绿色再生及其路用特性研究[D]. 上海: 上海交通大学化学化工学院, 2020.
- Xie Yan-ling. Study on the green reclamation of tire rubber and its application in road[D]. Shanghai: School of Chemistry and Chemical Engineering, Shanghai Jiao Tong University, 2020.
- [65] 侯德华. 微波活化胶粉及其改性沥青性能研究[D]. 西安: 长安大学材料学院, 2018.
- Hou De-hua. Study on properties of microwave activated crumb rubber modified asphalt[D]. Xi'an: School of Materials Science, Chang'an University, 2018.
- [66] Liu W H, Xu Y S, Wang H J. Enhanced storage stability and rheological properties of asphalt modified by activated waste rubber powder[J]. Materials, 2021, 14(10): No. 2693.
- [67] Zhang R, Wang H X, Ji J, et al. Influences of different modification methods on surface activation of waste tire rubber powder applied in cement-based materials[J]. Construction and Building Materials, 2022, 314: No. 125191.
- [68] Liang M, Xin X, Fan W Y, et al. Thermo-stability and aging performance of modified asphalt with crumb rubber activated by microwave and TOR[J]. Materials & Design, 2017, 127: 84-96.
- [69] Xu M Z, Liu J, Li W Z, et al. Novel method to prepare activated crumb rubber used for synthesis of activated crumb rubber modified asphalt[J]. Journal of Materials in Civil Engineering, 2015, 27(5): No. 04014173.
- [70] Yin J M, Wang S Y, Lv F R. Improving the short-term aging resistance of asphalt by addition of crumb rubber radiated by microwave and impregnated in epoxidized soybean oil[J]. Construction and Building Materials, 2013, 49: 712-719.
- [71] Li B, Zhou J N, Zhang Z H, et al. Effect of short-term aging on asphalt modified using microwave activation crumb rubber[J]. Materials, 2019, 12(7): No. 1039.
- [72] Yin L, Yang X L, Shen A Q, et al. Mechanical properties and reaction mechanism of microwave-activated crumb rubber-modified asphalt before and after thermal aging[J]. Construction and Building Materials, 2021, 267: No. 120773.
- [73] Liu H L, Wang X, Jia D M. Recycling of waste rubber powder by mechano-chemical modification[J]. Journal of Cleaner Production, 2020, 245: No. 118716.
- [74] 易星宇. 废食用油脱硫胶粉沥青再生剂及性能初探[D]. 重庆: 重庆大学交通运输学院, 2019.
- Yi Xing-yu. Properties investigation of a desulfurized rubber rejuvenator contained waste cooking oil[D]. Chongqing: School of Transportation, Chongqing University, 2019.
- [75] Szerb E I, Nicotera I, Teltayev B, et al. Highly stable surfactant-crumb rubber-modified bitumen: NMR and rheological investigation[J]. Road Materials and Pavement Design, 2018, 19(5): 1192-1202.
- [76] 胡明翰. 废旧橡胶微生物脱硫再生利用[D]. 北京: 北京化工大学材料学院, 2014.
- Hu Ming-han. Technology and application of recycling waste rubber by microorganisms[D]. Beijing: School of Materials Science, Beijing University of Chemical Technology, 2014.
- [77] Chen S Y, Gong F Y, Ge D D, et al. Use of reacted and activated rubber in ultra-thin hot mixture asphalt overlay for wet-freeze climates[J]. Journal of Cleaner Production, 2019, 232: 369-378.
- [78] 李丽丽. 高掺量橡胶沥青技术研究[D]. 重庆: 重庆大学土木工程学院, 2011.

- Li Li-li. Research on high dosage of crumb rubber modified asphalt[D]. Chongqing: College of Civil Engineering, Chongqing University, 2011.
- [79] 王歌. 基于活化技术的高掺量橡胶沥青性能[D]. 重庆: 重庆大学土木工程学院, 2013.
- Wang Ge. The performance of high content asphalt rubber based on activation technique[D]. Chongqing: College of Civil Engineering, Chongqing University, 2013.
- [80] 倪彬. 大胶粉掺量橡胶沥青老化与再生机理研究[D]. 南京: 东南大学交通运输学院, 2022.
- Ni Bin. The study on aging and regeneration mechanism of asphalt with high dosage of rubber[D]. Nanjing: School of Transportation, Southeast University, 2022.
- [81] 郑凯军. 热解高掺量废胶粉改性沥青存储稳定性研究[D]. 重庆: 重庆大学土木工程学院, 2017.
- Zheng Kai-jun. Research on storage stability of pyrolytic high volume crumb rubber modified asphalt[D]. Chongqing: College of Civil Engineering, Chongqing University, 2017.
- [82] Liu B Q, Li J, Han M Z. Properties of polystyrene grafted activated waste rubber powder (PS-ARP) composite SBS modified asphalt[J]. Construction and Building Materials, 2020, 238: No. 117737.
- [83] Ranieri M, Costa L M, Oliveira J R, et al. Asphalt surface mixtures with improved performance using waste polymers via dry and wet processes[J]. Journal of Materials in Civil Engineering, 2017, 29(10): No. 04017169.
- [84] Meng Y J, Yan T Y, Muhammad Y, et al. Study on the performance and sustainability of modified waste crumb rubber and steel slag powder/SBS composite modified asphalt mastic[J]. Journal of Cleaner Production, 2022, 338: No. 130563.
- [85] K k B V, Yilmaz M, Ge kil A. Laboratory comparison of the crumb-rubber and SBS modified bitumen and hot mix asphalt[J]. Construction and Building Materials, 2011, 25(8): 3204-3212.
- [86] Zhao Z Z, Wang L L, Wang W S, et al. Experimental investigation of the high-temperature rheological and aging resistance properties of activated crumb rubber powder/SBS composite-modified asphalt[J]. Polymers, 2022, 14(9): No. 1905.