

不同活化方式对橡胶沥青-集料黏附性的影响

谢娟*, 陈学儒, 罗浩宸, 赵勖丞, 贺文

(长沙理工大学 交通运输工程学院, 长沙 410004)

摘要: **目的** 通过对橡胶粉进行活化处理, 提升橡胶沥青-集料的黏附性。研究不同活化方式对橡胶沥青黏附性的影响, 探究橡胶沥青与集料的吸附方式。**方法** 用接枝活化和涂覆活化的方法对橡胶粉进行预处理, 通过扫描电子显微镜 (Scanning Electron Microscope, SEM) 对活化橡胶粉进行表征。分析了橡胶粉经过活化预处理对橡胶沥青黏附性产生影响的原因。通过接触角试验、表面能理论和水煮法试验, 分别评价了 3 种橡胶沥青的表面自由能 (Surface Free Energy, SFE)、能量比 (Energy Ratio, ER) 和黏附等级, 并通过红外光谱 (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FTIR) 对 3 种橡胶沥青与集料的吸附方式和黏附机理进行分析。**结果** 普通橡胶沥青 (Crumb Rubber Modified Asphalt, CRMA)、涂覆活化橡胶沥青 (Coating Activated Crumb Rubber Modified Asphalt, AC-CRMA) 和接枝活化橡胶沥青 (Grafting Activated Crumb Rubber Modified Asphalt, AM-CRMA) 表面自由能分别为: 13.28 mJ/m²、13.79 mJ/m² 和 15.77 mJ/m²; 涂覆活化橡胶沥青能量比相较于普通橡胶沥青提高了 4.0%, 接枝活化橡胶沥青能量比相较于普通橡胶沥青提高了 18.5%, 接枝活化橡胶沥青能量比相较于涂覆活化橡胶沥青提高了 13.9%; 普通橡胶沥青的黏附等级为 4 级, 接枝活化橡胶沥青和涂覆活化橡胶沥青的黏附等级均为 5 级。**结论** 对橡胶粉进行活化预处理可以有效改善橡胶沥青的黏附性, 同时, 接枝活化对橡胶沥青黏附性的提升要优于涂覆活化。

关键词: 活化方式; 表面能理论; 黏附功; 黏附性; 红外光谱; 水煮法

中图分类号: TG174 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2023)09-0322-09

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2023.09.028

Effect of Different Activation Methods on Adhesion Performance of Rubber Asphalt-aggregate

XIE Juan*, CHEN Xue-ru, LUO Hao-chen, ZHAO Xu-cheng, HE Wen

(School of Traffic and Transportation Engineering, Changsha University of Science & Technology, Changsha 410004, China)

ABSTRACT: Activated rubber powder modified asphalt can not only mitigate environmental pollution issues caused by waste rubber tire, but also ensure superior pavement performance. Currently, research works related to adhesion between activated rubber powder modified asphalt and aggregate are relatively limited. The weak adhesion between aggregate and asphalt is the main reason of asphalt pavement water damage. In order to promote the engineering application of rubber powder modified asphalt, the work aims to study the effect of adhesion of rubber asphalt with different activation methods based on the surface energy theory and assess the adsorption mode between rubber asphalt and aggregate. Firstly, the rubber powder was pretreated

收稿日期: 2022-07-29; 修订日期: 2023-01-06

Received: 2022-07-29; Revised: 2023-01-06

基金项目: 国家自然科学基金 (52178411); 湖南省教育厅科学研究项目 (22A0209); 湖南省自然科学基金项目 (2023JJ30042)

Fund: National Natural Science Foundation (52178411); Education Department of Hunan Province (22A0209); Natural Science Foundation of Hunan Province (2023JJ30042)

引文格式: 谢娟, 陈学儒, 罗浩宸, 等. 不同活化方式对橡胶沥青-集料黏附性的影响[J]. 表面技术, 2023, 52(9): 322-330.

XIE Juan, CHEN Xue-ru, LUO Hao-chen, et al. Effect of Different Activation Methods on Adhesion Performance of Rubber Asphalt-aggregate[J]. Surface Technology, 2023, 52(9): 322-330.

by two activation methods, namely grafting activation and coating activation. The affecting reasons of rubber asphalt adhesion performance after activation pretreatment of rubber powder were analyzed. Furthermore, the contact angle test, surface energy theory, and boiling test were conducted to comprehensively evaluate the contact angle, surface free energy (SFE), adhesion work, spalling work, energy ratio (ER), and adhesion grade. Additionally, the adsorption mode and adhesion mechanism between rubber asphalt and aggregate were evaluated by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). The results showed that the water contact angles of Crumb Rubber Modified Asphalt (CRMA), Coating Activated Crumb Rubber Modified Asphalt (AC-CRMA) and Grafting Activated Crumb Rubber Modified Asphalt (AM-CRMA) were 105.31° , 103.88° and 99.45° , respectively. The SFE of CRMA, AC-CRMA, and AM-CRMA were 13.28 mJ/m^2 , 13.79 mJ/m^2 , and 15.77 mJ/m^2 respectively, indicating that rubber powder with the process of activation pretreatment could promote the cohesion force of rubber asphalt. Accordingly, the adhesion work values related to CRMA, AC-CRMA, and AM-CRMA were 54.11 mJ/m^2 , 55.03 mJ/m^2 , and 58.27 mJ/m^2 , respectively. In the case of peeling work, the values were 7.68 mJ/m^2 , 7.52 mJ/m^2 and 6.99 mJ/m^2 , respectively. Compared to the ER of CRMA, the ER of AC-CRMA and AM-CRMA increased by 4.0% and 18.5%, respectively, while the ER of AM-CRMA increased by 13.9% compared with that of AC-CRMA. The boiling test showed that the adhesion grade of CRMA was 4, while the adhesion grades of AM-CRMA and AC-CRMA were in both cases equal to 5. Activation could increase the specific surface area of rubber powder, and enabled rubber powder to better develop and swell in the matrix asphalt. This fact made the rubber powder crosslink to form a stable three-dimensional network structure, so the more stable rubber asphalt was obtained. After activation treatment, the rubber powder absorbed more light components of the matrix asphalt, which could improve the viscosity of the rubber asphalt. At the same time, it also absorbed part of paraffin which had bad effect on the adhesion of rubber asphalt. Overall, activation pretreatment of rubber powder could effectively improve the adhesion of rubber asphalt, and grafting activation performed much better than coating activation in terms of adhesion performance of rubber asphalt. Moreover, the boiling method test in specification was simple and easy to observe, but it was greatly affected by human subjective factors and macroscopic factors, which was not conducive to obtaining more accurate division results. Finally, the FTIR results showed that the characteristic peaks of rubber asphalt and rubber asphalt-limestone mastics were consistent, indicating that physical adsorption was the main adsorption mode between rubber asphalt and aggregate.

KEY WORDS: activation method; surface energy theory; adhesion work; adhesion; FTIR; boiling method

橡胶粉作为一种高聚物改性剂,不仅能消耗大量的“黑色污染”,而且能显著提升沥青结合料及沥青混合料的路用性能^[1-2]。但是由于沥青与橡胶粉在分子质量、物理性质、化学性质和极性等方面存在较大的差异,橡胶粉与沥青的相容性较差,因此橡胶粉在沥青中难以形成三维网状结构,导致橡胶沥青存在质量分布不均匀、储存稳定性差等问题^[3-6]。目前,通过对橡胶粉进行活化预处理是改善橡胶沥青性能的有效方法之一^[7-8]。常用的活化方法有:物理方法^[9-10](聚合物涂覆法、物理辐射等)、化学方法(化学脱硫、接枝或互穿聚合物网络法等)^[11-13]。Ibrahim 等^[14]用射线对胶粉进行了预处理,研究结果发现,经过射线预处理的橡胶粉改性沥青相较于普通橡胶粉沥青在高温性能、低温性能、耐老化性以及耐疲劳性能上有明显提升。Liang 等^[15]采用微波活化的方法对橡胶粉进行处理,并在基质沥青中添加反式聚辛烯(Trans-polyoctenamer, TOR),使橡胶粉改性沥青的储存稳定性及抗老化性得到大幅度提升。

橡胶粉进行活化处理可以提高改性沥青的性能,但是对沥青与集料黏附性的研究较少,沥青与集料黏附性不足是导致沥青混合料水损害的根本原因^[16]。沥

青-集料界面黏附性好的沥青路面不仅能够抵抗重载下的变形,还能减少车辙、松散、剥落和坑槽等路面病害的发生^[17-18]。

沥青-集料界面黏附性的评价方法主要有水煮法和动态冲刷水浸法等。该类方法受人为主观因素影响较大,试验结果不能对沥青与集料的黏附性进行定量分析^[19-21]。该类方法也不能分析集料与沥青之间的黏附机理^[22-23]。光电比色法、溶剂洗脱法和 SHRP 静吸附法存在操作复杂、耗时长、试验环境和操作规程难以统一等缺点^[24-25]。图像处理计算的方法虽然能够减少人为误差,但是不能获得集料的全貌,不具有代表性,另外,采集系统的差异性也难以对结果做到统一评价^[18]。基于流变学对界面的黏附性进行评价(拉伸试验和动态剪切试验),该类试验方法模拟的受力情况与实际不符,并且所需要的仪器设备价格昂贵,不利于在工程实际中进行推广应用^[25]。近年来,以经典湿润理论为基础的表面能理论^[26]受到国内外学者的广泛关注,用表面能理论能够定量分析沥青-集料之间的黏附性,也能够揭示沥青与集料之间的黏附机理^[27-30]。如 Liu 等^[31]基于表面能理论评价了草木灰对沥青与集料黏附性的影响,并用扫描电子显微镜

(Scanning Electron Microscope, SEM)进行了黏附机理的研究。Howson 等^[32]用表面能理论研究了聚合物改性剂对沥青混合料抗水损害能力的影响,结果表明聚合物改性沥青混合料的抗水损害能力明显优于未改性沥青。豆莹莹等^[33]基于表面能理论探究了不同种类的再生剂对沥青与集料黏附性的影响,结果表明,对老化后沥青掺加再生剂可以提升再生沥青-集料界面的黏附性。

本课题组在前期研究中,对橡胶粉分别进行了涂覆活化和接枝活化,有效提升了橡胶沥青的储存稳定性^[34-35],但未对橡胶粉改性沥青与集料间的黏附性开展研究。因此,本文基于表面能理论研究了橡胶沥青-集料的黏附性,客观评价了不同活化方式对沥青-集料黏附性的影响以及作用机理,为橡胶沥青在工程实际中的进一步推广使用提供一定的理论依据。

1 原材料与活化改性沥青的制备

1.1 试验原材料

试验选用茂名市维龙石化有限公司的 70#基质沥青作为原样沥青,其主要技术性能指标见表 1。

1.2 活化橡胶粉的制备

1.2.1 橡胶粉的除杂

首先将橡胶粉进行除杂处理:使用丙酮通过索氏抽提仪对橡胶粉抽提 2 h,在 80 ℃烘箱内烘至完全干燥;将橡胶粉放置在 5 %NaOH 溶液中浸泡 1 h,清洗后放置在 10 %盐酸溶液中浸泡 1 h,接着清洗干燥后用丙酮再次抽提 2 h,烘干备用。

1.2.2 涂覆活化橡胶粉的制备

涂覆活化橡胶粉的制备过程如下:按照质量比 1:10 制备聚酰胺 6-甲酸溶液,常温放置 24 h,使聚酰胺 6 充分溶解,然后加入除杂后的橡胶粉,其中聚酰胺 6 和橡胶粉的质量比为 1:10,浸泡 1 h,最后在 105 ℃烘箱内干燥得到涂覆活化橡胶粉。

1.2.3 接枝活化橡胶粉的制备

将除杂后的橡胶粉、丙烯酰胺和过硫酸钾按照质量比 100:40:2.5 加入 1 000 mL 的纯净水中,随后放置在水浴恒温磁力搅拌器中 65 ℃搅拌 4 h。其中,过硫酸钾是接枝反应的引发剂。最后清洗并在 105 ℃烘箱内干燥得到接枝活化橡胶粉。

1.3 活化橡胶粉的微观结构

普通橡胶粉、涂覆活化橡胶粉和接枝活化橡胶粉在扫描电子显微镜下放大 500 倍的结果分别如图 1a-c 所示。普通橡胶粉的表面光滑、平整,没有明显的附着物,这种结构不利于橡胶粉与基质沥青相容。而经过涂覆活化和接枝活化的橡胶粉表面粗糙,且有许多凸起和沟槽部分,粗糙的表面具有较大的比表面积,增加了橡胶粉与基质沥青的接触面积,提升了橡胶粉改性沥青的储存稳定性。未活化的橡胶粉表面无微小附着物,而经过涂覆活化和接枝活化的橡胶粉表面有许多微小的附着物,且附着物分布均匀,说明涂覆活化和接枝活化对橡胶粉进行了有效的改性。

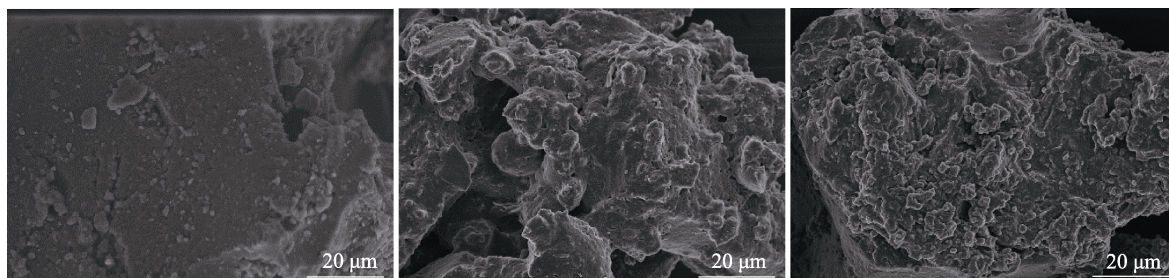
1.4 橡胶沥青的制备

将基质沥青在 165 ℃烘箱中加热至熔融状态,并恒温 1 h,再将质量为基质沥青 20%的普通橡胶粉在 80 ℃烘箱中进行干燥,在 185 ℃的环境下,将普

表 1 橡胶沥青性能指标

Tab.1 Performance index of rubber modified asphalt

Asphalt samples	Penetration(25 ℃、100 g、5 s)/0.1 mm	Ductility(5 ℃)/cm	Softening point/℃	180 ℃ Bush rotation viscosity/mPa·S
Asphalt	64.0	31.0	48.1	101.0
CRMA	39.6	8.0	60.5	766.3
AC-CRMA	38.9	8.3	62.4	1 003.8
AM-CRMA	37.1	8.7	65.6	1 124.0



a 普通橡胶粉

b 涂覆活化橡胶粉

c 接枝活化橡胶粉

图 1 活化橡胶粉 SEM 图像: a 普通橡胶粉; b 涂覆活化橡胶粉; c 接枝活化橡胶粉

Fig.1 SEM of activated rubber powder: a) CR; b) AC-CR; c) AM-CR

通橡胶粉少量多次地加入 5 000 r/min 的高速剪切仪中剪切 60 min, 随后在 165 ℃烘箱中保温发育 1 h 得到普通橡胶沥青 (Crumb Rubber Modified Asphalt, CRMA)。采用同样的方法分别制备涂覆活化橡胶粉 (Coating Activated Crumb Rubber Modified Asphalt, AC-CRMA) 和接枝活化橡胶粉 (Grafting Activated Crumb Rubber Modified Asphalt, AM-CRMA), 橡胶沥青的主要性能指标见表 1。

2 研究理论与试验方法

2.1 表面能理论

表面能理论 (Surface Energy Theory, SET) 是指在一定的温度和压力作用下, 液体与固体接触生成新界面所需要的功。在表面能理论中, 对于固-液界面, 其界面能^[36]为:

$$\gamma_{ls} = \gamma_s + \gamma_l - 2\sqrt{\gamma_s^{LW} \gamma_l^{LW}} - 2\sqrt{\gamma_s^{AB} \gamma_l^{AB}} \quad (1)$$

$$\gamma_s = \gamma_s^{LW} + \gamma_s^{AB} \quad (2)$$

$$\gamma_l = \gamma_l^{LW} + \gamma_l^{AB} \quad (3)$$

式中, γ_{ls} 为固体界面的表面能, γ_s 为固体的表面能, γ_l 为液体的表面能, mJ/m^2 ; γ_s^{LW} 为固体的色散分量; γ_l^{LW} 为液体的色散分量, mJ/m^2 ; γ_s^{AB} 为固体的极性分量, γ_l^{AB} 为液体的极性分量, mJ/m^2 。

接触角与表面自由能 (Surface Free Energy, SFE) 之间的关系遵循式 (4):

$$\gamma_l \cos \theta = \gamma_s - \gamma_{ls} \quad (4)$$

$$1 + \cos \theta = 2\sqrt{\gamma_s^{LW} \left(\frac{\gamma_l^{LW}}{\gamma_l} \right)} + 2\sqrt{\gamma_s^{AB} \left(\frac{\gamma_l^{AB}}{\gamma_l} \right)} \quad (5)$$

式中, θ 为测量接触角。

将式 (1) 和 (4) 代入式 (5) 得:

$$\frac{1 + \cos \theta}{2} \frac{\gamma_l}{\sqrt{\gamma_l^{LW}}} = \sqrt{\gamma_s^{AB}} \times \sqrt{\frac{\gamma_l^{AB}}{\gamma_l^{LW}}} + \sqrt{\gamma_s^{LW}} \quad (6)$$

已知 3 种探针液体的表面自由能, 通过测量 3 种已知液体与不同橡胶沥青之间的接触角。通过式 (6) 拟合线性方程可以得到不同橡胶沥青的极性分量和色散分量。

当沥青-集料界面发生水损害时, 根据表面自由能理论可以将这一过程看作是沥青与集料的分离, 然后形成沥青-水、水-集料的新界面。结合 Young-Dupre 方程, 得到式 (7) — (8):

$$W_{\text{dry}}^a = 2\sqrt{\gamma_s^{LW} \gamma_l^{LW}} + 2\sqrt{\gamma_s^{AB} \gamma_l^{AB}} \quad (7)$$

$$W_{\text{wet}}^a = 2\left(\gamma_w + \sqrt{\gamma_s^{LW} \gamma_l^{LW}} + \sqrt{\gamma_s^{AB} \gamma_l^{AB}} - \sqrt{\gamma_w^{LW} \gamma_l^{LW}}\right) - \sqrt{\gamma_w^{AB} \gamma_l^{AB}} - \sqrt{\gamma_s^{LW} \gamma_w^{LW}} - \sqrt{\gamma_s^{AB} \gamma_w^{AB}} \quad (8)$$

式中, W_{dry}^a 为黏附功, 表征集料与沥青在无水情况下的黏附性能, mJ/m^2 ; W_{wet}^a 为剥落功, 表征集料

与沥青在有水情况下抵抗剥落的能力, mJ/m^2 。

目前, 基于表面自由能理论, 研究人员引入了一些新的指标来表征沥青-集料之间的黏附性。Bhasin 等^[37]引入了黏附功与剥落功比值的绝对值 ER 来表征沥青-集料的粘度性能, 且发现 ER 值与沥青-集料的黏附性呈正相关。

2.2 接触角测量

制备沥青膜薄片的操作是将准备好的沥青放入烘箱 165 ℃加热至熔融状态, 随后将玻璃片放入沥青中 5 s 后取出, 悬挂在 165 ℃烘箱中 2 min 使多余的沥青自然流出形成光滑的薄膜取出备用。本实验选用 Krüss 公司生产的 DSA-100 型设备, 采用躺滴法测量接触角。选取 3 种已知参数的探针液 (蒸馏水、丙三醇和甲酰胺) 测定不同活化橡胶沥青与普通橡胶沥青的接触角, 滴液量为 2 μL /次, 每组试验重复 5 次, 取其平均值作为最终的测量接触角, 水与涂覆活化橡胶沥青的接触角, 见图 2。

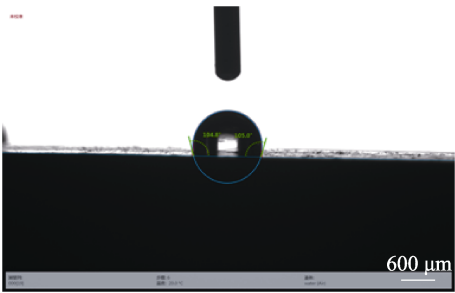


图 2 水与涂覆活化橡胶沥青的接触角
Fig.2 Contact angle between water and coated activated rubber asphalt

3 种已知探针液的表面能参数如表 2 所示。

表 2 探针液的表面自由能参数 (mJ/m^2)
Tab.2 SFE parameters of probe liquids (mJ/m^2)

Probe liquid	γ	γ^{LW}	γ^{AB}
Water	72.3	18.7	53.6
Glycerol	65.2	28.3	36.9
Formamide	59.0	39.4	72.3

2.3 红外光谱

利用红外光谱测量不同橡胶沥青和不同橡胶沥青胶浆的特征峰, 分析橡胶沥青与集料的红外光谱图, 研究其吸附方式及黏附机理。红外光谱的扫描范围为 4 000 cm^{-1} ~500 cm^{-1} , 扫描次数为 32 次。

2.4 水煮法试验

根据《公路工程沥青及沥青混合料试验规程》(JTG E20-2011) 中的 T0616 进行水煮法试验。平行试验为 5 组, 如果试验数据变异系数过大则需要补充试验次数, 最终取结果差异较小的 5 次试验结果平均

值作为试验结果,并通过估算集料表面沥青的剥落百分比评价沥青-集料的黏附性能。

3 结果与分析

3.1 不同活化方式对橡胶沥青接触角的影响

基于躺滴法测得不同活化方式的橡胶沥青和 3 种探针液的接触角,结果如表 3 所示。

接触角与材料表面的被润湿能力有关,接触角为 90° 时是材料被润湿与否的边界^[38],当接触角大于 90°

时,说明溶液的润湿性差或者材料的表面不易被润湿,当接触角小于 90° 时,说明溶液的润湿能力强或者是材料表面易被润湿。由于本文研究的是沥青-集料的黏附性能,所以重点分析蒸馏水与不同橡胶沥青的接触角。由表 3 可以看出,3 种橡胶沥青与水的接触角都大于 90° ,CRMA、AC-CRMA、AM-CRMA 接触角依次小幅度下降,说明接枝活化对橡胶沥青的接触角影响最大,丙三醇、甲酰胺与 CRMA、AC-CRMA、AM-CRMA 的接触角也是逐渐减小但是都大于 90° ,因此 3 种橡胶沥青都有较为优异的疏水性能。

表 3 不同橡胶沥青与探针液的接触角 ($^\circ$)

Tab.3 Contact angle between different rubber asphalts and probe liquids ($^\circ$)

Asphalt samples	Water		Glycerol		Formamide	
	Mean value	Coefficient of Variation	Mean value	Coefficient of Variation	Mean value	Coefficient of Variation
CRMA	105.31	0.23	96.71	0.42	94.37	0.27
AC-CRMA	103.88	0.34	95.99	0.48	92.94	0.25
AM-CRMA	99.45	0.16	89.42	0.39	90.84	0.43

3.2 不同活化方式对橡胶沥青表面自由能的影响

根据 3 种探针液的表面能参数和测量的接触角,对式 (6) 进行线性拟合。

拟合结果如表 4 所示。从表 4 可以看出,拟合的线性方程呈现出较好的线性关系,线性拟合的相关系数 (Correlation Coefficient, R^2) 在 0.970 8~1,接触角试验数据有效,根据拟合的线性方程可以得出 3 种橡胶沥青的色散分量和极性分量,结合式 (3) 计算出 3 种橡胶沥青的表面自由能,如图 3 所示。

表 4 拟合方程
Tab.4 Fitting equation

Asphalt samples	Equation fitting	R^2
CRMA	$y=1.812\ 2x+3.163\ 5$	0.970 8
AC-CRMA	$y=1.904\ 2x+3.186\ 8$	0.986 4
AM-CRMA	$y=2.244\ 2x+3.275\ 9$	0.976 2

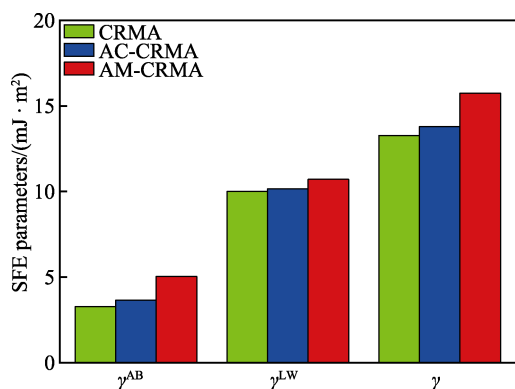


图 3 不同活化方式对橡胶沥青表面自由能的影响

Fig.3 Effect of different activation methods on SFE of rubber asphalt

AC-CRMA、AM-CRMA 相较于 CRMA 的极性分量、色散分量和表面自由能均有提升。AC-CRMA、AM-CRMA 比 CRMA 有较大的色散分量,同时也具有较高的极性分量,而且色散分量明显高于极性分量,说明色散分量占主导地位,虽然橡胶粉自身是非极性物质但是经过活化之后的橡胶粉比普通橡胶粉具有更高的活性,因此能够更好地与基质沥青发育、溶胀,形成更加稳定的材料,所以色散分量整体呈现增加的趋势;极性分量的整体含量相对较少,但是总体呈现升高的趋势,这是因为 2 种橡胶粉经过活化预处理,能够更好地在基质沥青中发育溶胀,吸收较多的轻质组分,包括饱和分和芳香分,并且这 2 种轻质组分是非极性物质,非极性物质的减少导致沥青质等极性物质含量相对增加,而且试验结果表明 AC-CRMA、AM-CRMA 相较于 CRMA 吸收了更多的轻质组分,所以材料的极性分量也呈现出增加的趋势。

对橡胶粉的活化能够显著提高沥青的内聚力^[39](材料内聚力是表面自由能的 2 倍),而且 AC-CRMA、AM-CRMA 大于 CRMA,通常情况下材料的内聚力与抗水损害能力有很好的相关性。

3.3 不同活化方式对橡胶沥青黏附功的影响

沥青-集料体系的黏附功 (Adhesion Work) 是指沥青混合料在拌和过程中,因为沥青与集料的黏附作用而引起体系界面能量的变化。而剥落功 (Peeling work) 是在有水条件下,使沥青与集料分离的能量。沥青-集料的黏附功和剥落功均与沥青、集料的表面自由能有关。石灰岩集料的表面自由能^[36]如表 5 所示。

当沥青-集料体系在有水的环境中时,水分子容易进入体系中,加上车辆荷载和车辆荷载引起的动水压力共同作用下,沥青-集料界面逐渐变成集料-水、

水-沥青界面,产生水损害。根据表面能理论,用集料与沥青的表面自由能结合式(7)计算出沥青-集料体系的黏附功,结合式(8)计算出在水环境下沥青-集料体系的剥落功,计算结果如图4所示。

表 5 集料表面自由能 (mJ/m ²) Tab.5 SFE parameters of aggregate (mJ/m ²)			
Aggregate	γ^{AB}	γ^{LW}	γ
Limestone	48.17	8.01	56.19

如图 4a—b 所示,沥青-集料的黏附功和剥落功均为正值。说明 3 种橡胶沥青的无水黏附作用和有水剥落作用均是放热过程。由图 4a—b 可以看出,AM-CRMA、AC-CRMA 和 CRMA 的无水黏附功依次减小,剥落功依次增大。说明 AM-CRMA 与集料的黏附性最好,其次是 AC-CRMA,最后是 CRMA,说明在水损害过程中,橡胶粉活化的方式不同对沥青与集料界面的能量变化值影响的程度不同;由于接枝活化橡胶粉有更大的比表面积,能够与基质沥青更好地相容,同时也可以吸收更多的石蜡,使 AM-CRMA 中对抵抗水损害有不利影响的石蜡的含量有所下降,所以提高了沥青-集料体系的黏附性。

为了更客观、准确地评价沥青-集料的黏附性,引入参数能量比 ER (黏附功与剥落功比值的绝对值)评价沥青-集料的黏附性, ER 值越大,表明沥青-集料的黏附性能越好。结果如图 4c 所示。由图 4c 可知,

ER 值的大小为:AM-CRMA>AC-CRMA>CRMA。3 种橡胶沥青 ER 值的变化为:AC-CRMA 相较于 CRMA 提高了 4.0%;AM-CRMA 相较于 CRMA 提高了 18.5%;AM-CRMA 比 AC-CRMA 提高了 13.9%。

总体来看,橡胶粉活化之后与基质沥青混溶能够有效提高沥青-集料之间的黏附性,而且 AM-CRMA 要优于 AC-CRMA,其原因可能是对橡胶粉进行活化改善了沥青-集料之间的润湿性,并增强了两者的粘结力。

3.4 FT-IR 分析

图 5 为橡胶沥青与石灰岩-橡胶沥青胶浆的红外光谱图。

3 种橡胶沥青与石灰岩-橡胶沥青胶浆都存在明显一致的特征峰,根据物理化学的理论,沥青-集料的粘结作用主要分为化学吸附和物理吸附 2 个部分^[40]。添加石灰岩矿粉后,橡胶沥青胶浆的特征峰基本没有发生变化,说明橡胶沥青-石灰岩体系没有发生明显的化学变化。因此,石灰岩矿粉-橡胶沥青之间的粘结方式主要是物理吸附作用。

田海涛等^[41]李松等^[42]的研究表明,沥青-集料之间发生的是极性吸附。如图 5b 所示,将聚酰胺 6 涂覆在橡胶粉表面,在 3 326 cm⁻¹处出现的峰为 N—H 键的胺基吸收峰,胺基基团增加了橡胶沥青的极性,增强了橡胶沥青-集料之间的交互作用;如图 5c 所示,在 720 cm⁻¹处出现的峰源于 C—O—O 的弯曲震动,

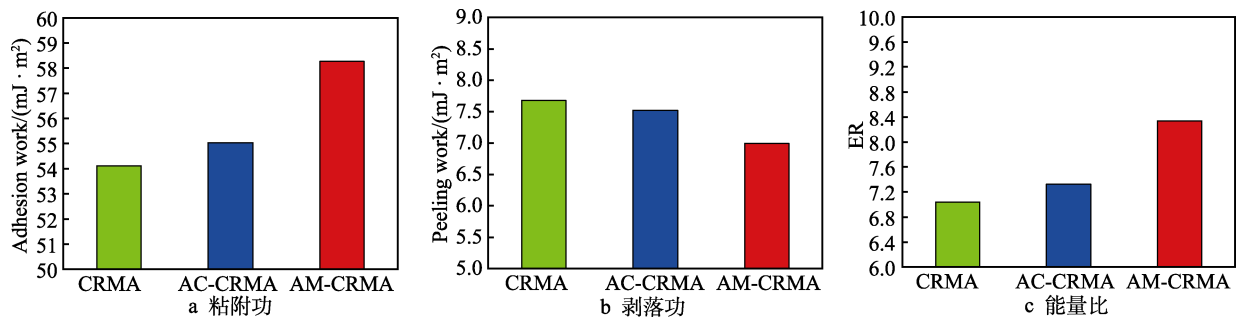


图 4 不同活化方式对橡胶沥青黏附功的影响: a 黏附功; b 剥落功; c 能量比
Fig.4 Effect of different activation methods on adhesion work of rubber asphalt: a) adhesion work; b) peeling work; c) ER

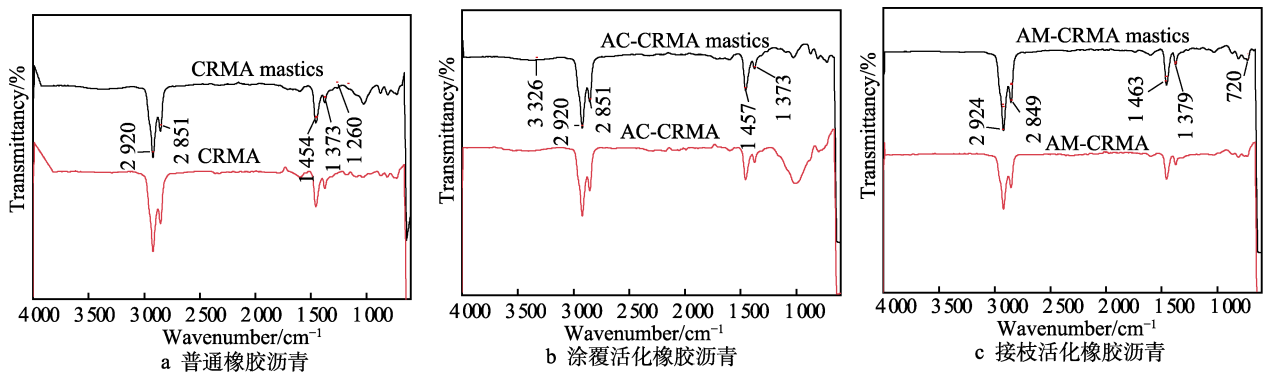


图 5 不同橡胶沥青与橡胶沥青胶浆红外光谱: a 普通橡胶沥青; b 涂覆活化橡胶沥青; c 接枝活化橡胶沥青
Fig.5 Infrared spectra of different rubber asphalt and rubber asphalt mortar: a) CRMA; b) AC-CRMA; c) AM-CRMA

属于—COOH。 $1\ 260\ \text{cm}^{-1}$ 处的特征峰消失，是因为接枝在橡胶粉上的酰胺基团与基质沥青中的酸酐发生了反应，生成了极性较高的普通酰胺和羧酸，增加了橡胶沥青的极性，增强了橡胶沥青-集料之间的交互作用。因此，对橡胶粉进行活化处理有效改善了橡胶沥青-集料之间的黏附性，由于普通酰胺和羧酸的极性大于胺基基团，所以 AM-CRMA 的黏附性要优于 AC-CRMA。

3.5 水煮法试验结果分析

通过水煮法试验对 3 种橡胶沥青与集料的黏附

性进行验证。试验结果如图 6 所示，其中图 6a—c 分别是石灰岩与 AM-CRMA、AC-CRMA 和 CRMA 的水煮法试验结果。

由图 6a 可知，水煮后 CRMA 在石灰岩表面形成的结构沥青膜比较完整，未产生明显的剥落现象，估算其剥落面积远小于 10%，CRMA 与石灰岩集料的黏附等级为 4 级。从图 6b、图 6c 可以看出，AM-CRMA、AC-CRMA 与石灰岩未发生剥落，评价其黏附性等级为 5 级。说明橡胶粉活化后的橡胶沥青能够明显改善其黏附性。

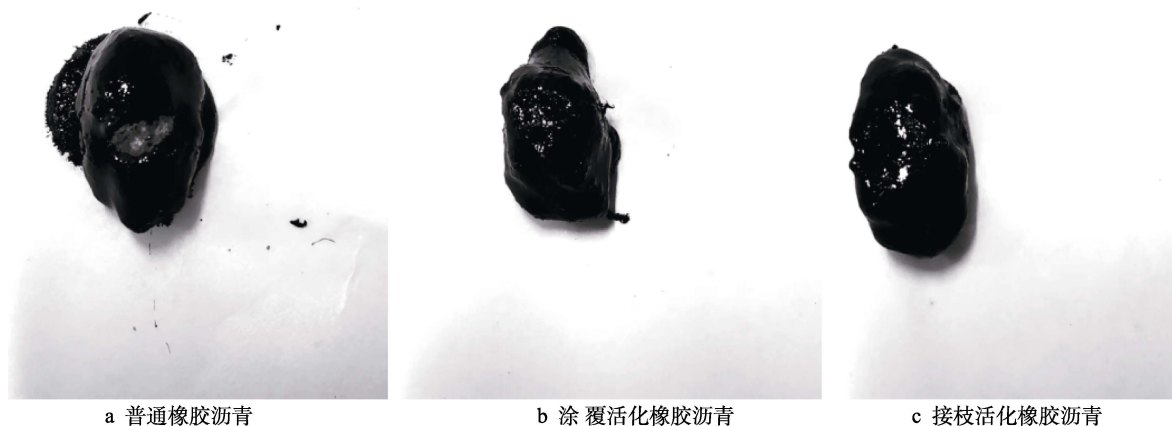


图 6 橡胶沥青水煮法试验结果：a 普通橡胶沥青；b 涂覆活化橡胶沥青；c 接枝活化橡胶沥青
Fig.6 Results of boiling test of rubber asphalt: a) CRMA; b) AC-CRMA; c) AM-CRMA

4 结论

1) 针对不同活化方式对橡胶沥青黏附性的影响存在差异这一问题，基于表面能理论，采用躺滴法测试了 3 种橡胶沥青的接触角，并通过表面能理论计算了 3 种橡胶沥青的表面自由能。通过分析发现，无论是涂覆活化的橡胶粉还是接枝活化的橡胶粉都会升高橡胶沥青的表面自由能，而且 AM-CRMA 对表面自由能的提升要高于 AC-CRMA。

2) 根据公式和已知的石灰岩表面自由能计算出 3 种橡胶沥青-石灰岩集料的无水黏附功和有水剥落功，并通过其比值的绝对值 ER 来进一步评价不同的活化方式对橡胶沥青黏附性的影响。结果发现不同的活化方式对橡胶沥青的黏附性都有所提升，但是 AM-CRMA 的黏附性最好，而且能量比 ER 也验证了这一结论。

3) 采用红外光谱分析了橡胶沥青-集料的粘结方式以及粘结机理，从微观角度分析了不同活化方式对橡胶沥青粘结性的影响。结果可知，橡胶沥青-集料主要发生的是物理吸附，由于接枝活化的橡胶粉具有较高的极性，同时能够吸收更多的轻质组分和石蜡，因此 AM-CRMA 具有更好的黏附性。

4) 通过水煮法试验检验 3 种橡胶沥青的黏附性，

CRMA 的黏附等级为 4 级，AM-CRMA、AC-CRMA 的黏附等级为 5 级。该方法虽然简单明了，但是过于宏观且受人为主观因素的影响较大，不能对沥青-集料黏附性进行客观、准确、精细的划分。

参考文献：

- [1] PICADO-SANTOS L G, CAPITÃO S D, NEVES J M C. Crumb Rubber Asphalt Mixtures: A Literature Review[J]. Construction and Building Materials, 2020, 247: 118577-118588.
- [2] LO PRESTI D. Recycled Tyre Rubber Modified Bitumens for Road Asphalt Mixtures: A Literature Review[J]. Construction and Building Materials, 2013, 49: 863-881.
- [3] LYU Lei, MIKHAILENKO P, PIAO Zheng-yin, et al. Unraveling the Modification Mechanisms of Waste Bio-Oils and Crumb Rubber on Asphalt Binder Based on Microscopy and Chemo-Rheology[J]. Resources, Conservation and Recycling, 2022, 185: 106447-106461.
- [4] ZHANG Hong-gang, ZHANG Yang-peng, CHEN Jie, 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): 2490.
- [5] AL-MANSOB R A, KATMAN H Y, AL-SABAEI A M,

- et al. Effect of Carbon Nanofibers on Physical, Adhesion and Rheological Properties of Liquid Epoxidized Natural Rubber Modified Asphalt[J]. *Materials*, 2022, 15(11): 3870-3891.
- [6] ZHENG Wen-hua, WANG Hai-nian, CHEN Yu, et al. A Review on Compatibility between Crumb Rubber and Asphalt Binder[J]. *Construction and Building Materials*, 2021, 297: 123820-123834.
- [7] LIANG Ming, QIU Zheng-mei, LUAN Xue-hao, et al. The Effects of Activation Treatments for Crumb Rubber on the Compatibility and Mechanical Performance of Modified Asphalt Binder and Mixture by the Dry Method[J]. *Frontiers in Materials*, 2022, 9: 845718-845728.
- [8] KONG Pei-pei, XU Gang, YANG Jing-yao, et al. Study on Storage Stability of Activated Reclaimed Rubber Powder Modified Asphalt[J]. *Materials*, 2021, 14(16): 4684-4694.
- [9] 方烁, 张广泰, 叶奋. 植物油活化胶粉沥青流变及微观性能研究[J]. *公路工程*, 2018, 43(4): 116-119, 32.
- FANG Shuo, ZHANG Guang-tai, YE Fen. Rheological and Micro Properties of Vegetable Oils as Activators for Rubberized Asphalt[J]. *Highway Engineering*, 2018, 43(4): 116-119, 132.
- [10] XU Mao-zhen, LIU Jin-jing, LI Wen-zhi, 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): 04014173-04014180.
- [11] 李廷. 橡胶粉预处理对橡胶沥青性能影响的研究进展[J]. *合成橡胶工业*, 2019, 42(2): 159-164.
- LI Ting. Research Progress of Effect of Crumb Rubber Pretreatment on Rubber Asphalt Performance[J]. *China Synthetic Rubber Industry*, 2019, 42(2): 159-164.
- [12] LI Bo, ZHOU Jia-ning, ZHANG Zhi-hao, et al. Effect of Short-Term Aging on Asphalt Modified Using Microwave Activation Crumb Rubber[J]. *Materials*, 2019, 12(7): 1039-1052.
- [13] 魏永政, 李波, 李鹏, 等. 微波辐射对橡胶沥青分子量与粘弹性的影响[J]. *材料科学与工程学报*, 2019, 37(4): 631-635.
- WEI Yong-zheng, LI Bo, LI Peng, et al. Influence of Microwave Activation on Molecular Weight and Viscoelasticity of Crumb Rubber Modified Binders[J]. *Journal of Materials Science and Engineering*, 2019, 37(4): 631-635.
- [14] IMIbrahim, EL RHMAN A, MEL-Shafie. Preparation of Modified Asphalt Emulsion Concrete for Steel Bridge Protection[J]. *Materials Science*, 2016, 12(11): 464-470.
- [15] LIANG Ming, XIN Xue, FAN Wei-yu, 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.
- [16] 原健安, 张登良. 沥青与矿料黏附性研究[J]. *中国公路学报*, 1995, 8(4): 7-10.
- YUAN Jian-an, ZHANG Deng-liang. Adhesiveness of Asphalts and Mineral Fillers[J]. *China Journal of Highway and Transport*, 1995, 8(4): 7-10.
- [17] 余宗杰. 沥青与集料的黏附性研究[J]. *四川建材*, 2021, 47(3): 158-159.
- YU Zong-jie. Study on Adhesion between Asphalt and Aggregate[J]. *Sichuan Building Materials*, 2021, 47(3): 158-159.
- [18] 马祥辉, 杨振宇, 樊亮, 等. 基于界面黏附理论的沥青与集料黏附特性研究进展[J]. *合成材料老化与应用*, 2021, 50(6): 108-111, 33.
- MA Xiang-hui, YANG Zhen-yu, FAN Liang, et al. Research Progress on Adhesion Characteristics of Asphalt and Aggregate Based on Interfacial Adhesion Theory[J]. *Synthetic Materials Aging and Application*, 2021, 50(6): 108-111, 33.
- [19] BAO Hui-ming, WU Chun-yan, ZHANG Yi-min. Study on the Adhesion between Activated Kaolin Modified Asphalt and Mineral Materials[J]. *Journal of Physics: Conference Series*, 2021, 1732(1): 012109-012117.
- [20] LI Bo, LI Xiao-lan, KUNDWA M J, et al. Evaluation of the Adhesion Characteristics of Material Composition for Polyphosphoric Acid and SBS Modified Bitumen Based on Surface Free Energy Theory[J]. *Construction and Building Materials*, 2021, 266: 121022-121033.
- [21] SUN Zhi-lin, LI Si-tong, ZHANG Jun-hui, et al. Adhesion Property of Bituminous Crack Sealants to Different Asphalt Mixtures Based on Surface Energy Theory[J]. *Construction and Building Materials*, 2020, 261: 120006-120017.
- [22] 王岚, 罗学东, 张琪, 等. 温拌胶粉改性沥青-集料黏附性及其体系水稳定性分析[J]. *材料导报*, 2022, 36(8): 123-130.
- WANG Lan, LUO Xue-dong, ZHANG Qi, et al. Analysis of Adhesion of Warm Mix Rubber Powder Modified Asphalt Aggregates and Water Stability of the System[J]. *Materials Reports*, 2022, 36(8): 123-130.
- [23] LIU Jia-nan, WANG Zhen-jun, ZHAO Xin, et al. Quantitative Evaluations on Influences of Aggregate Surface Texture on Interfacial Adhesion Using 3D Printing Aggregate[J]. *Construction and Building Materials*, 2022, 328: 127022-127032.
- [24] 陈斌华. 基于光电比色法的沥青与矿料黏附效应研究[D]. 西安: 长安大学, 2014.
- CHEN Bin-hua. Based on the Photoelectric Colormetric Method of Asphalt and Mineral Aggregate Adhesion Effect[D]. Xi'an: Changan University, 2014.
- [25] 张明欣, 朱兴兴, 王清亮, 等. 沥青-集料黏附性评价方法研究进展[J]. *材料导报*, 2022, 36(S2): 129-136.
- ZHANG Ming-xin, ZHU Xing-xing, WANG Qing-liang, et al. Research Progress in Evaluation Method of Asphalt-Aggregate Adhesion[J]. *Materials Reports*, 2022, 36(S2): 129-136.
- [26] 刘超, 曹晓雪, 许洪珠, 等. 过氧化氢水热改性 PMMA 及其对界面黏附性的影响[J]. *表面技术*, 2022, 51(3): 208-216.

- LIU Chao, CAO Xiao-xue, XU Hong-zhu, et al. Hydrothermal Modification of PMMA with Hydrogen Peroxide and Its Effect on Interfacial Adhesion[J]. Surface Technology, 2022, 51(3): 208-216.
- [27] HABAL A, SINGH D. Establishing Threshold Value of Surface Free Energy and Binder Bond Strength Parameters for Basaltic Asphalt Mixes[J]. Road Materials and Pavement Design, 2022, 23(8): 1877-1899.
- [28] MENG Yuan-yuan, HU Chi-chun, TANG Yu-ke, et al. Investigation on the Erosion Mechanism of Simulated Salt Conditions on Bitumen[J]. Construction and Building Materials, 2022, 334: 127267-127278.
- [29] 李昇, 张岩, 焦凯. 基于表面能理论的改性沥青与集料黏附性研究[J]. 水资源与水工程学报, 2022, 33(2): 158-164.
- LI Sheng, ZHANG Yan, JIAO Kai. Research on Adhesion between Modified Asphalt and Aggregate Based on Surface Energy Theory[J]. Journal of Water Resources and Water Engineering, 2022, 33(2): 158-164.
- [30] HUANG Xiao-yan, WANG Lan. Evolution of Characteristics of Warm-Mix Rubber-Modified Asphalt during Water Damage under Different Immersion Times[J]. Journal of Materials in Civil Engineering, 2022, 34(1): 04021394-04021405
- [31] LIU Zhuang-zhuang, HUANG Xiao-nan, SHA Ai-min, et al. Improvement of Asphalt-Aggregate Adhesion Using Plant Ash Byproduct[J]. Materials, 2019, 12(4): 605.
- [32] HOWSON J, BHASIN A, MASAD E, et al. Influence of Material Factors on Surface Free Energy and Performance Related Parameters [J]. 2007: 1285-1296.
- [33] 豆莹莹, 李晓民, 姚志杰, 等. 基于表面自由能的再生沥青黏附性及其水稳定性[J]. 材料科学与工程学报, 2020, 38(4): 648-653.
- DOU Ying-ying, LI Xiao-min, YAO Zhi-jie, et al. Adhesion and Water Stability of Regenerated Asphalt Based on Surface Free Energy[J]. Journal of Materials Science and Engineering, 2020, 38(4): 648-653.
- [34] 李静. 基于废橡胶粉涂覆活化的改性沥青性能及改性机理研究[D]. 长沙: 长沙理工大学, 2018.
- LI Jing. The Research on Performance and Mechanism of Modified Asphalt of Waste Rubber Powder Activated by Coating[D]. Changsha: Changsha University of Science & Technology, 2018.
- [35] 阳月明. 接枝活化废胶粉改性沥青的制备及性能研究[D]. 长沙: 长沙理工大学, 2020.
- YANG Yue-ming. Investigation on the Preparation and Performance of Modified Asphalt Based on the Grafting Activation of Crumb Rubber[D]. Changsha: Changsha University of Science & Technology, 2020.
- [36] LIU Sheng-jie, YU Xin, DONG Fu-qiang. Evaluation of Moisture Susceptibility of Foamed Warm Asphalt Produced by Water Injection Using Surface Free Energy Method[J]. Construction and Building Materials, 2017, 131: 138-145.
- [37] BHASIN A, LITTLE D N. Characterization of Aggregate Surface Energy Using the Universal Sorption Device[J]. Journal of Materials in Civil Engineering, 2007, 19(8): 634-641.
- [38] KLIMOV V, KOLYAGANOVA O, BRYUZGIN E, et al. Effect of the Composition of Copolymers Based on Glycidyl Methacrylate and Fluoroalkyl Methacrylates on the Free Energy and Lyophilic Properties of the Modified Surface[J]. Polymers, 2022, 14(10): 1960-1980.
- [39] KAKAR M R, HAMZAH M O, AKHTAR M N, et al. Surface Free Energy and Moisture Susceptibility Evaluation of Asphalt Binders Modified with Surfactant-Based Chemical Additive[J]. Journal of Cleaner Production, 2016, 112: 2342-2353.
- [40] AL-MANSOUB R A, ISMAIL A, RAHMAT R A O K, et al. The Performance of Epoxidised Natural Rubber Modified Asphalt Using Nano-Alumina as Additive[J]. Construction and Building Materials, 2017, 155: 680-687.
- [41] 田海涛, 关博文, 吴佳育, 等. 煅烧铝矾土集料与沥青黏附性评价[J]. 应用化工, 2020, 49(1): 85-89.
- TIAN Hai-tao, GUAN Bo-wen, WU Jia-yu, et al. Evaluation of Adhesion Properties between Asphalt and Calcined Bauxite Aggregate[J]. Applied Chemical Industry, 2020, 49(1): 85-89.
- [42] 李松, 张彩利, 丁维哲, 等. 钢渣-沥青界面黏附特性研究[J]. 大连理工大学学报, 2022, 62(3): 254-262.
- LI Song, ZHANG Cai-li, DING Wei-zhe, et al. Research on Adhesion Characteristics of Steel Slag-Asphalt Interface[J]. Journal of Dalian University of Technology, 2022, 62(3): 254-262.

责任编辑: 马梦遥