



# (12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106221251 A

(43)申请公布日 2016.12.14

(21)申请号 201610699962.X

(22)申请日 2016.08.22

(71)申请人 湖南大学

地址 410082 湖南省长沙市岳麓区麓山南路1号

(72)发明人 颜可珍 陈明 杨胜丰

(74)专利代理机构 深圳市兴科达知识产权代理有限公司 44260

代理人 王翀

(51)Int. Cl.

C08L 95/00(2006.01)

C08L 19/00(2006.01)

C08K 5/01(2006.01)

E01C 7/26(2006.01)

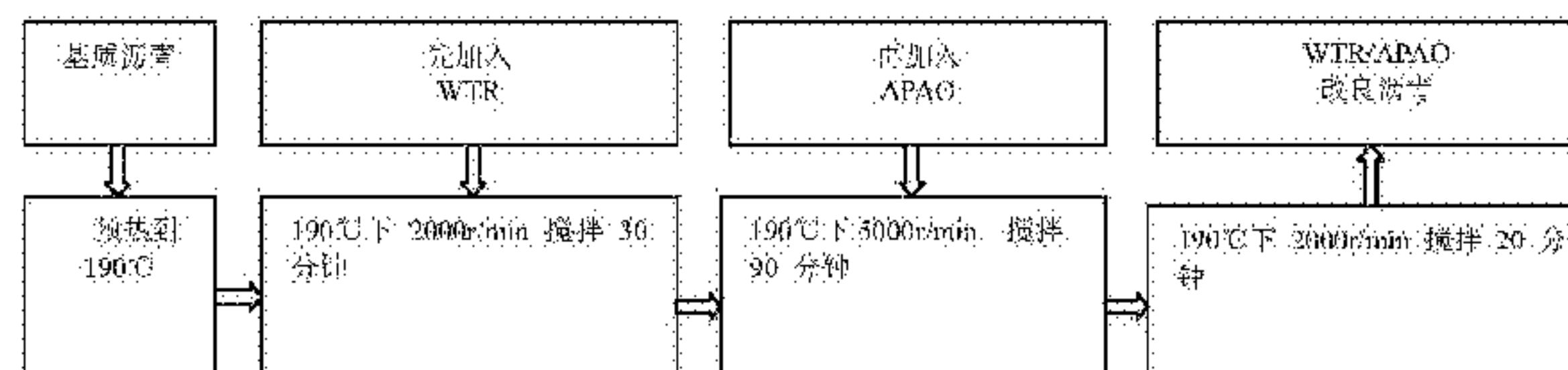
权利要求书1页 说明书7页 附图3页

## (54)发明名称

APAO 废胶粉复合改性沥青及其制作方法和用途

## (57)摘要

本发明涉及一种非晶态  $\alpha$ -烯烃(APAO)、废胶粉复合改性沥青及其制作方法与用途,属道路工程材料技术领域。本发明同时采用APAO和废胶粉对沥青进行复合改性,APAO:废橡胶:基质沥青的质量比为4:15:100。这有效利用废胶粉和APAO的各自优点,达到优势互补的效果,所得的复合改性沥青各项指标均满足橡胶沥青混凝土生产及路面施工技术指南要求,且有更高的高温性能、弹性恢复能力和较好的储存稳定性,主要用于路面应力吸收层。



1. 一种APA0废胶粉复合改性沥青,其特征在于,包括非晶态 $\alpha$ -烯烃、废橡胶粉和基质沥青,其中,非晶态 $\alpha$ -烯烃:废橡胶:基质沥青质量比为4:15:100。

2. 如权利要求1所述的APA0废胶粉复合改性沥青,其特征在于,所述的非晶态 $\alpha$ -烯烃120℃时拉伸轻度为105MPa、弯曲模量为4700MPa,熔点为295℃。

3. 如权利要求2所述的APA0废胶粉复合改性沥青,其特征在于,所述废橡胶粉为80目废轮胎橡胶粉;其筛余物为8%;灰分为7.6%;密度3.65g/cm<sup>3</sup>。

4. 一种APA0废胶粉复合改性沥青的制作方法,其特征在于,先往基质沥青中加入废橡胶粉,搅拌混匀;然后加入非晶态 $\alpha$ -烯烃。

5. 如权利要求4所述的APA0废胶粉复合改性沥青的制作方法,其特征在于,包括如下步骤:将基质沥青预热到170℃-190℃,加入废橡胶粉,2000r/min搅拌30min混匀;然后加入非晶态 $\alpha$ -烯烃高速剪切,高速剪切的剪切速度为3000-5000r/min,剪切温度为170℃-190℃、剪切时间为30min-90min,2000r/min搅拌20min得到复合改性沥青;基质沥青的质量:非晶态 $\alpha$ -烯烃的质量:废橡胶粉的质量比=100:4:15。

6. 如权利要求5所述的APA0废胶粉复合改性沥青的制作方法,其特征在于,所述高速剪切的剪切速度为5000r/min;剪切温度190℃;剪切时间90min。

7. 权利要求1-6任一所述的APA0废胶粉复合改性沥青用于制作路面应力吸收层。

## APAO废胶粉复合改性沥青及其制作方法和用途

### 技术领域

[0001] 本发明属于属道路工程材料技术领域,尤其涉及一种APAO废胶粉复合改性沥青及其制作方法和用途。

### 背景技术

[0002] 随着我国经济及交通事业的发展,公路车流量迅猛增大,车辆逐渐往重载化发展,普通沥青路面已经很难适应当前的交通状况,路面低温开裂、疲劳开裂以及高温车辙等破坏现象严重。通过加入废橡胶粉改性沥青,不仅能改善沥青的性能,而且具有很好的环保意义。但是用废橡胶粉单独改性沥青也存在很多不足,例如耐高温性能较差,废胶粉与沥青的相容性不好,容易出现离析现象造成路面不均匀,弹性改善不大等缺点,即废橡胶粉对沥青综合性能的改善效果不太明显。这些不足制约了其在道路沥青领域上的广泛运用。非晶态 $\alpha$ -烯炔(APAO)是近年来出现的一种新型沥青改性剂,它与沥青相容性好,对道路沥青的耐高温性能有显著的改善作用,但其缺点是对沥青低温性能的改善较差。

### 发明内容

[0003] 为解决上述问题本发明提供了一种APAO废胶粉复合改性沥青及其制作方法和用途。本发明同时采用APAO和废胶粉对沥青进行复合改性,有效利用废胶粉和APAO的各自优点,达到优势互补的效果,以此得到耐高低温综合性能优良、存储稳定性更好的复合改性沥青,所得的复合改性沥青各项指标均满足橡胶沥青混凝土生产及路面施工技术指南要求,且有较高的耐高温性能、弹性和较好的储存稳定性,能用于制作路面应力吸收层。

[0004] 一种APAO废胶粉复合改性沥青,包括非晶态 $\alpha$ -烯炔、废橡胶粉和基质沥青,其中,非晶态 $\alpha$ -烯炔:废橡胶:基质沥青质量比为4:15:100。

[0005] 进一步的改进,所述的非晶态 $\alpha$ -烯炔120℃时拉伸轻度为105MPa、弯曲模量为4700MPa,熔点为295℃。

[0006] 进一步的改进,所述橡胶粉为废轮胎橡胶粉;废轮胎橡胶粉的筛余物为8%;灰分为7.6%;密度3.65g/cm<sup>3</sup>。

[0007] 一种APAO废胶粉复合改性沥青的制作方法,先往基质沥青中加入橡胶粉,搅拌混匀;然后加入非晶态 $\alpha$ -烯炔。

[0008] 进一步的改进,包括如下步骤:将基质沥青预热到170℃-190℃,加入废橡胶粉,2000r/min搅拌30min混匀;然后加入非晶态 $\alpha$ -烯炔高速剪切,高速剪切的剪切速度为3000-5000r/min,剪切温度为170℃-190℃、剪切时间为30min-90min,2000r/min搅拌20min得到复合改性沥青;基质沥青的重量:非晶态 $\alpha$ -烯炔的重量:废橡胶粉的重量=100:4:15。

[0009] 进一步的改进,所述高速剪切的剪切速度为5000r/min;剪切温度190℃;剪切时间90min。

[0010] 上述APAO废胶粉复合改性沥青用于制作应力吸收层。

[0011] 本发明具有如下优点:

[0012] (1)加入WTR与APAO后,沥青的针入度减小、软化点和弹性恢复增大,沥青高温性能与可恢复变形能力得到大幅提高,这表明WTR/APAO复合改性有很好的改性效果。

[0013] (2)与WTR单独改性相比,加入APAO使针入度进一步减小,软化点、弹性恢复进一步增大,说明APAO的加入能进一步提升了WTR单独改性的效果。

[0014] (3)掺入WTR(15%)和APAO(4%)时,复合改性沥青各项指标均满足橡胶沥青混凝土生产及路面施工技术指南。

[0015] (4)制备WTR/APAO复合改性沥青的最优加工工艺为:先将基质沥青预热到190℃,先加入橡胶粉,以2000r/min的速率持续普通搅拌30min,再加入APAO,维持温度为190℃,以5000r/min的高速剪切搅拌90min;最后,仍保持190℃的温度,以2000r/min的速率持续普通搅拌20min,来去除高速剪切搅拌时混入沥青中的气泡。

[0016] (5)最优工艺制备的WTR/APAO复合改性沥青有较好的储存稳定性。且APAO的加入有效的降低了WTR的离析。

[0017] (6)根据试验结果,本发明具有优良的高温性能与可恢复变形能力,能够应用到对高温性能和可恢复变形能力要求较高应力吸收层。

## 附图说明

[0018] 图1为针入度测试结果;

[0019] 图2为软化点测试结果;

[0020] 图3为弹性恢复测试结果;

[0021] 图4为粘度测试结果;

[0022] 图5为WTR/APAO复合改性沥青加工工艺流程。

## 具体实施方式

[0023] 为了使本发明的目的、技术方案及优点更加清楚明白,以下结合实施例,对本发明进行进一步的详细说明。应当理解,此处所描述的具体实施例仅仅用以解释本发明,并不用于限定发明。

[0024] 实施例

[0025] 1.1试验原材料及其主要性能指标

[0026] 基质沥青为宝利70#重交道路石油沥青,其主要的性质为:25℃针入度为64.6(0.1mm),15℃延度为138.7cm,软化点为48.7℃,弹性恢复为20%。废橡胶粉为武汉合得利橡胶粉有限公司生产的80目废轮胎橡胶粉,筛余物8%,灰分7.6%,密度3.65g/cm<sup>3</sup>。APAO为美国亨斯迈2385,密度1.41g/cm<sup>3</sup>,熔点295℃;120℃时拉伸轻度为105MPa、弯曲模量为4700MPa,熔点为295℃。

[0027] 1.2试验方案

[0028] 1.2.1复合改性沥青的制备

[0029] APAO(非晶态 $\alpha$ -烯烃)与沥青极易相融,而橡胶粉(WTR)与沥青融合困难,故主要参考橡胶粉改性沥青制备工艺。首先将基质沥青加热后加入到高速剪切仪中,同时加入废橡胶粉与APAO,温度控制在180℃左右,转速为5000r/min,高速剪切60min,剪切完成后再普通搅拌20min(去除气泡),最后得到复合改性沥青。

## [0030] 1.2.2复合改性沥青的配方设计

[0031] 参考国内外关于橡胶粉改性沥青与APAO改性沥青的研究成果,采用不同掺量的APAO与废橡胶粉制备复合改性沥青。其中,APAO的掺量分别为0%、4%、8%(外掺量),橡胶粉掺量分别为0%、5%、10%、15%、20%(外掺量)。采用橡胶沥青混凝土生产及路面施工技术指南指标(见表一),研究不同掺量改性剂对复合改性沥青针入度、软化点、弹性恢复、粘度的影响,分析评价WTR/APAO复合改性沥青改性效果。各试验的具体要求、步骤均参照《公路工程沥青及沥青混合料试验规程》(JTG E20-2011)。

## [0032] 表一 橡胶沥青技术标准

检测项目	单位	技术标准	WTR(15%)、APAO(4%)
旋转黏度(180℃)	Pa·s	1.5-4.0	2.112
软化点	℃	52-74	71.6
针入度(25℃)	0.1mm	25-70	27.8
弹性恢复	%	>60	87

## [0034] 实验结果

## [0035] 2.1针入度和软化点

[0036] 图1、2分别给出了不同掺量的WTR/APAO复合改性沥青的针入度和软化点结果。可以看出,在固定WTR(APAO)下,随着APAO(WTR)的掺量增加,复合改性沥青的针入度呈现减小趋势,而软化点呈现增大趋势。其中,针入度最小值为19.8(0.1mm)、软化点最大值为79.6℃,与基质沥青相比,针入度减小了44.8(0.1mm),软化点增大了30.9℃。这表明,加入WTR与APAO后沥青的高温性能显著提高;此外,二者复合改性沥青的软化点明显高于WTR或APAO单独改性的,说明复合改性后的沥青体系中形成了更稳定的结构。在固定WTR掺量下每增加4%的APAO,针入度、软化点变化幅度要比固定APAO掺量下每增加5%的WTR大,且与WTR单独改性相比,加入APAO后明显减小了针入度、增大了软化点。这表明,APAO改性的效果比WTR更好,且APAO能进一步提升WTR单独改性的效果;当APAO掺量超过4%时,继续增加两者掺量,针入度、软化点变化幅度明显减小。当APAO掺量为8%且WTR超过5%时,复合改性沥青针入度值小于橡胶沥青评价指标规定值25(0.1mm)。这表明,两者掺量并非越大越好,当WTR(15%或20%)、APAO(4%)时为较优的掺量组合。

## [0037] 2.2弹性恢复

[0038] 弹性恢复用于评价改性沥青的可恢复变形能力,提高沥青的弹性恢复能力可以减小荷载作用下的残余变形,减少路面的损坏。图4为不同掺量的WTR/APAO复合改性沥青的弹性恢复结果。由图可知,在固定WTR(APAO)下,随着APAO(WTR)的掺量增加,复合改性沥青的弹性恢复呈现增大的趋势。其中,弹性恢复最大值达到94%,这与SBS类改性沥青弹性恢复的效果相当。这也表明,加入WTR与APAO后沥青的可恢复变形能力明显提高;加入4%的APAO后复合改性沥青弹性恢复最小值(76%)都比WTR单独改性的最大值(68%)大,由此可见,APAO的加入进一步显著提升了WTR单独改性的效果。产生这种现象的原因可能是:当加入APAO后,一方面APAO与WTR能很好地混溶,APAO与WTR颗粒有可能彼此间相互连接,形成具有一定柔韧性的连续网状结构。另一方面,APAO会粘附或填充到WTR已形成的网状结构中,使网状结构弹性变大,从而沥青的弹性恢复得到提升。

[0039] 综合考虑针入度、软化点、弹性恢复、旋转粘度四个评价指标可知,当WTR与APAO掺

量分别为15%、4%时,满足橡胶沥青评价指标(见表一)。

[0040] 确定最优工艺参数

[0041] 根据前文研究结果表明,WTR/APAO复合改性沥青有很好的改性效果,而工艺优化能使聚合物更均匀、更充分的分布于沥青中,使聚合物更好的发挥改性效果。因此,下文将进一步研究,确定WTR/APAO最优工艺参数。在确定复合改性沥青工艺参数时,改性剂添加的顺序、高速剪切的温度、时间、剪切速度是影响工艺参数主要因素。为了控制变量,根据前文研究结果,下文试验中取两种改性剂掺量分别为WTR(15%)、APAO(4%)。

[0042] 3.1确定两种改性剂添加顺序

[0043] 首先,只考虑两种改性剂不同添加顺序,其它实验条件一致。试验方案如下,试验结果汇总(见表2)。方案一:先往基质沥青中加入橡胶粉,普通搅拌30min,然后加入APAO,高速剪切60min,最后普通搅拌20min。

[0044] 方案二:先往基质沥青中加入APAO,普通搅拌30min,然后加入橡胶粉,高速剪切60min,最后普通搅拌20min。

[0045] 方案三:往基质沥青中同时加入橡胶粉与APAO,普通搅拌30min,然后高速剪切60min,最后普通搅拌20min。(三种方案中普通搅拌都为180℃、2000r/min,高速剪切都为180℃、5000r/min)。

[0046] 表2两种改性剂不同添加顺序试验结果

[0047]

检测指标	方案一	方案二	方案三
软化点(℃)	73.8	76.2	74.2
针入度(25℃)/0.1mm	29.3	25.1	27.6
弹性恢复%	89	87	88
延度(25℃)/cm	17.8	12.4	15.5
旋转黏度(180℃)/Pa.s	2.200	2.747	2.360

[0048] 由表二可知,方案一的弹性恢复与延度值最大,综合考虑复合改性沥青高低温性能,取方案一为最优方案。方案一中延度值明显高于其它两种方案,这可能是因为先加入橡胶粉能让橡胶粉与沥青轻质组分先充分溶胀,故制得的复合改性沥青混合更加均匀。后文试验将根据此最优添加顺序依次加入改性剂。

[0049] 3.2正交试验方案

[0050] 考虑到剪切温度、剪切时间、剪切速度三个因素决定着改性剂的分散效果,试验时采用正交试验设计方法对制备WTR/RPE复合改性沥青的加工工艺试验进行设计。根据针入度、软化点、延度、弹性恢复、粘度,来分析各工艺参数对复合改性沥青效果的影响。每个工艺参数选取三个水平,具体取值见表3。

[0051] 表3正交设计各因素水平表

Factors	Levels		
	1	2	3
[0052] 剪切温度(℃)	170	180	190
剪切时间(min)	30	60	90
剪切速度(r/min)	3000	4000	5000

[0053] 3.3正交试验结果与分析

[0054] 按表三因素水平进行正交试验,结果如表4所示,依据直观分析方法进行分析。对于不同的评价指标,各因素的极差值不相同,根据试验数据确定各因素的主次关系。一般来说,级差越大表示该列因素的数值在试验范围内的变化会导致试验指标在数值上发生很大的变化,极差值大的因素也就是主要因素。由表中数据可知:(1)测定针入度时,剪切速度所对应的极差最大,而剪切温度所对应的极差最小,因此各工艺参数对WTR/RPE复合改性沥青针入度的影响程度为:剪切速度>剪切时间>剪切温度。在三种水平下,均值最小所对应的参数是该因素的最佳取值。因此可以选择高速剪切搅拌制备改性沥青的工艺参数为:剪切温度170℃、剪切时间30min、剪切速度5000r/min。(2)测定软化点时,根据极差可知,各工艺参数影响程度排序为剪切温度>剪切时间>剪切速度。而由均值中最大值所对应的可作为制备复合改性沥青的工艺参数为:剪切温度190℃、剪切时间90min、剪切速度5000r/min。(3)研究沥青的弹性恢复时,同样根据极差,各工艺参数影响程度排序为剪切温度>剪切时间>剪切速度。而由均值中最大值所对应的可作为制备复合改性沥青的工艺参数为:剪切温度190℃、剪切时间90min、剪切速度5000r/min。(4)对于沥青的延度,各工艺参数影响程度排序为剪切时间>剪切温度>剪切速度。而由均值中最大值所对应的可作为制备复合改性沥青的工艺参数为:剪切温度190℃、剪切时间90min、剪切速度5000r/min。(5)对于沥青的180℃粘度,各工艺参数影响程度排序为剪切温度>剪切速度>剪切时间。而由均值中最大值所对应的可作为制备复合改性沥青的工艺参数为:剪切温度190℃、剪切时间90min、剪切速度5000r/min。

[0055] 表4正交实验表与结果

[0056]

测试 编号	剪切温度 (°C)	剪切时间 (min)	剪切速度 (r/min)	针入度 (25°C) (0.1mm)	软化点(°C)	弹性恢复 (%)	针入度 (25°C) (cm)	旋转黏度 (180°C) (Pa.s)
1	170	30	3000	30.0	72.1	83	12.9	1.760
2	170	60	4000	31.4	75.0	89	16.4	2.233
3	170	90	5000	29.3	76.5	90	18.4	2.288
4	180	30	4000	29.7	77.0	88	15.9	2.388
5	180	60	5000	29.3	73.8	89	17.8	2.200
6	180	90	3000	32.2	79.1	91	18.2	2.540
7	190	30	5000	30.4	80.3	90	18.0	2.620
8	190	60	3000	31.3	79.0	92	17.8	2.357
9	190	90	4000	31.2	78.2	91	18.3	2.347
			Mean K1	<b>30.2</b>		<b>30.0</b>		31.2
			Mean K2	30.4		30.7		30.8
			Mean K3	31.0		30.9		<b>29.7</b>
			Range R	0.80		0.90		<b>1.50</b>
			Mean K1	74.5		76.5		76.7
			Mean K2	76.6		75.9		76.7
			Mean K3	<b>79.2</b>		<b>77.9</b>		<b>76.9</b>
			Range R	<b>4.7</b>		2.0		0.2
			Mean K1	87.3		87.0		88.7
			Mean K2	89.3		90.0		89.3
			Mean K3	<b>91.0</b>		<b>90.7</b>		<b>89.7</b>
			Range R	<b>3.7</b>		1.8		1.0
			Mean K1	15.9		15.6		16.3
			Mean K2	17.3		17.3		16.9
			Mean K3	<b>18.0</b>		<b>18.3</b>		<b>18.1</b>
			Mean R	2.10		<b>2.70</b>		1.80
			Mean K1	2.09		2.256		2.219
			Mean K2	2.38		2.263		2.323
			Mean K3	<b>2.44</b>		<b>2.391</b>		<b>2.369</b>
			Range R	<b>0.350</b>		0.135		0.150

[0057] 通过以上分析,通过针入度指标得到的工艺参数为:①剪切温度170°C、剪切时间30min、剪切速度5000r/min。而其它指标得到的工艺参数均为:②剪切温度190°C、剪切时间90min、剪切速度5000r/min。通过补充实验,用这两组工艺水平分别制备改性沥青,实验结果见表5。

[0058] 表5不同生产工艺试验结果

检测项目	①	②
软化点(°C)	73.4	80.6
针入度(25°C)/0.1mm	29.8	30.2
弹性恢复%	85	92
针入度(25°C)/cm	16.3	19.2
旋转黏度(180°C)/Pa.s	2.264	2.873

[0060] 由表5可知,工艺②针入度虽然比工艺①要大,但是两者很接近,而软化点、弹性恢



复、延度、粘度明显优于工艺①,故工艺②更优。综合可最终确定制备WTR/RPE复合改性沥青的最优工艺参数组合为:先加入废橡胶粉,再加入APAO,控制剪切温度190℃,剪切时间90min,剪切速度5000r/min。得到制备改性沥青的工艺流程图5,使得改性沥青的软化点达到了80.6℃,弹性恢复度达到的92,软化点达到了技术要求最低标准的143.6%,弹性恢复度高出了技术要求最低标准的153.5%,大大提高了改性沥青的性能,增加了改性沥青的应用范围。具体最优工艺实验结果如下表所示:

[0061] 表6最优工艺实验结果

检测项目	单位	技术标准	WTR(15%)、APAO(4%)
旋转黏度(180℃)	Pa·s	1.5-4.0	2.873
[0062] 软化点	℃	52-74	80.6
针入度(25℃)	0.1mm	25-70	30.2
弹性恢复	%	>60	92

[0063] 注:表中虽然限定了软化点的范围,但是实际上软化点越高越好,因为软化点越高说明改性沥青在高温下性能更稳定,例如废橡胶粉改性道路沥青对三类沥青的软化点要求分别为 $\geq 50^\circ\text{C}$ 、 $55^\circ\text{C}$ 和 $60^\circ\text{C}$ ,而没有设定上限。

#### [0064] 3.4存储稳定性分析

[0065] 根据最优工艺参数制备三组不同参量的复合改性沥青,测定在163℃经过48h的热储藏后离析试样管上部与下部的软化点差。实验结果见表7。

[0066] 表7储存稳定性试验t

加入样品	上部软化点 (℃)	下部软化 点(℃)	软化温度差值(℃)
[0067] 4%APAO	62.6	62.9	0.3
15% WTR	61.8	66.8	5.5
4%APAO、 15%WTR	77.6	79.8	2.2

[0068] 由表六可知,单独加入4%的APAO后,APAO改性沥青离析试样管的上部与下部的软化点差为0.3℃,这说明APAO与沥青的相容性很好,基本不离析。加入15%WTR离析试样管的上部与下部的软化点差为5.5℃,表明WTR改性沥青的储存稳定性差,易离析。而WTR(15%)/APAO(4%)复合改性沥青软化点差仅为2.2℃,满足《公路沥青路面施工技术规范》对聚合物改性沥青技术要求( $< 2.5^\circ\text{C}$ ),故用最优工艺制备的WTR/APAO复合改性沥青有较好的储存稳定性。而且与单独15%WTR相比,温度差降低了3.3℃,这表明APAO的加入进一步提高了WTR的储存稳定性。这可能是因为APAO不仅与沥青极易混溶,而且APAO能与橡胶很好的混溶,故改性后的沥青体系中形成了更稳定的结构,从而有效阻止了橡胶粉的物理沉降。

[0069] 道路的应力吸收层要求具有较高的可恢复变形能力和高温性能,以防止发生道路开裂等情况,而本发明的复合改性沥青具有很好的可恢复变形能力和高温性能,能够作为应力吸收层加以利用。

[0070] 以上所述仅为本发明的较佳实施例而已,并不用以限制本发明,凡在本发明的精神和原则之内所作的任何修改、等同替换和改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。

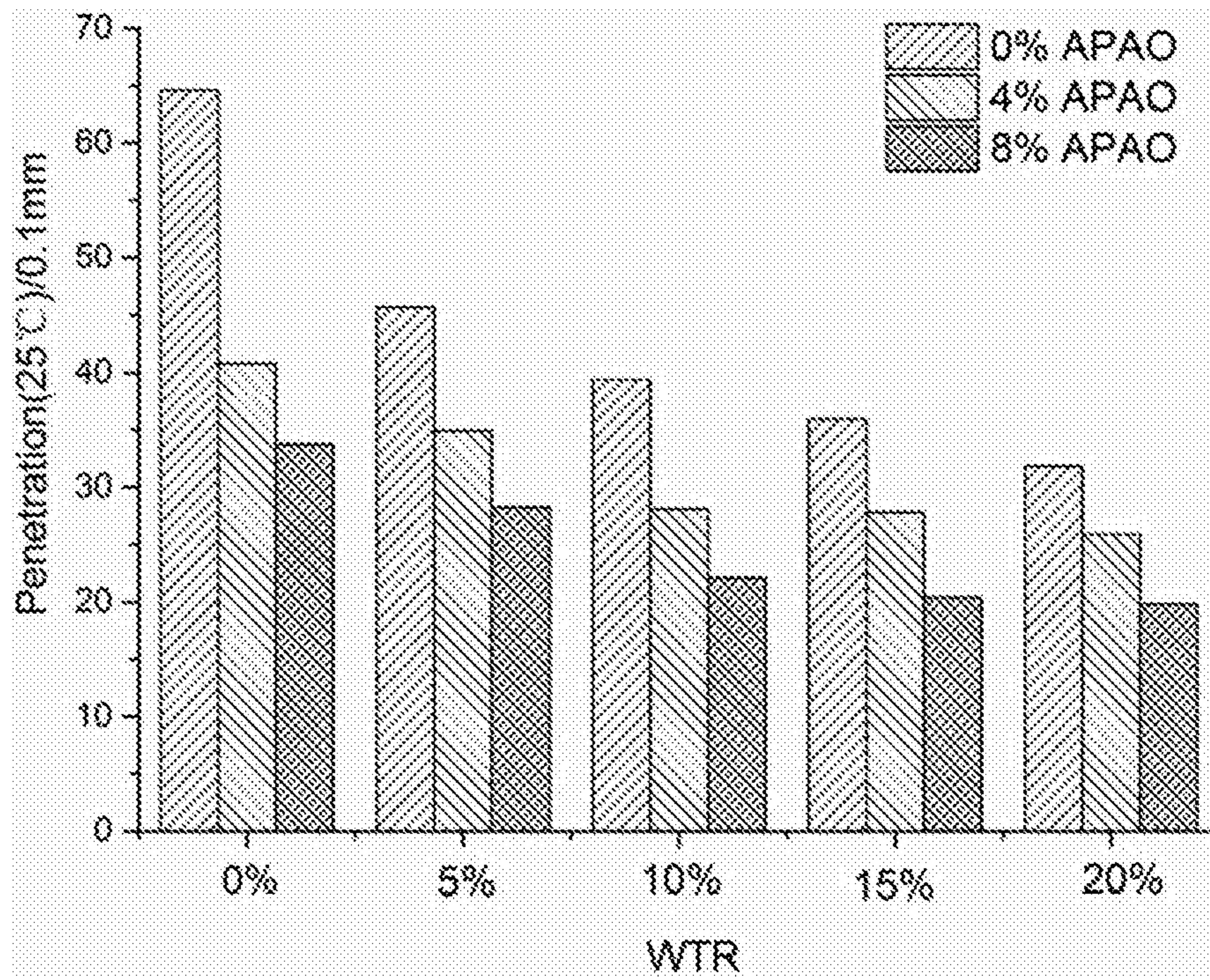


图1

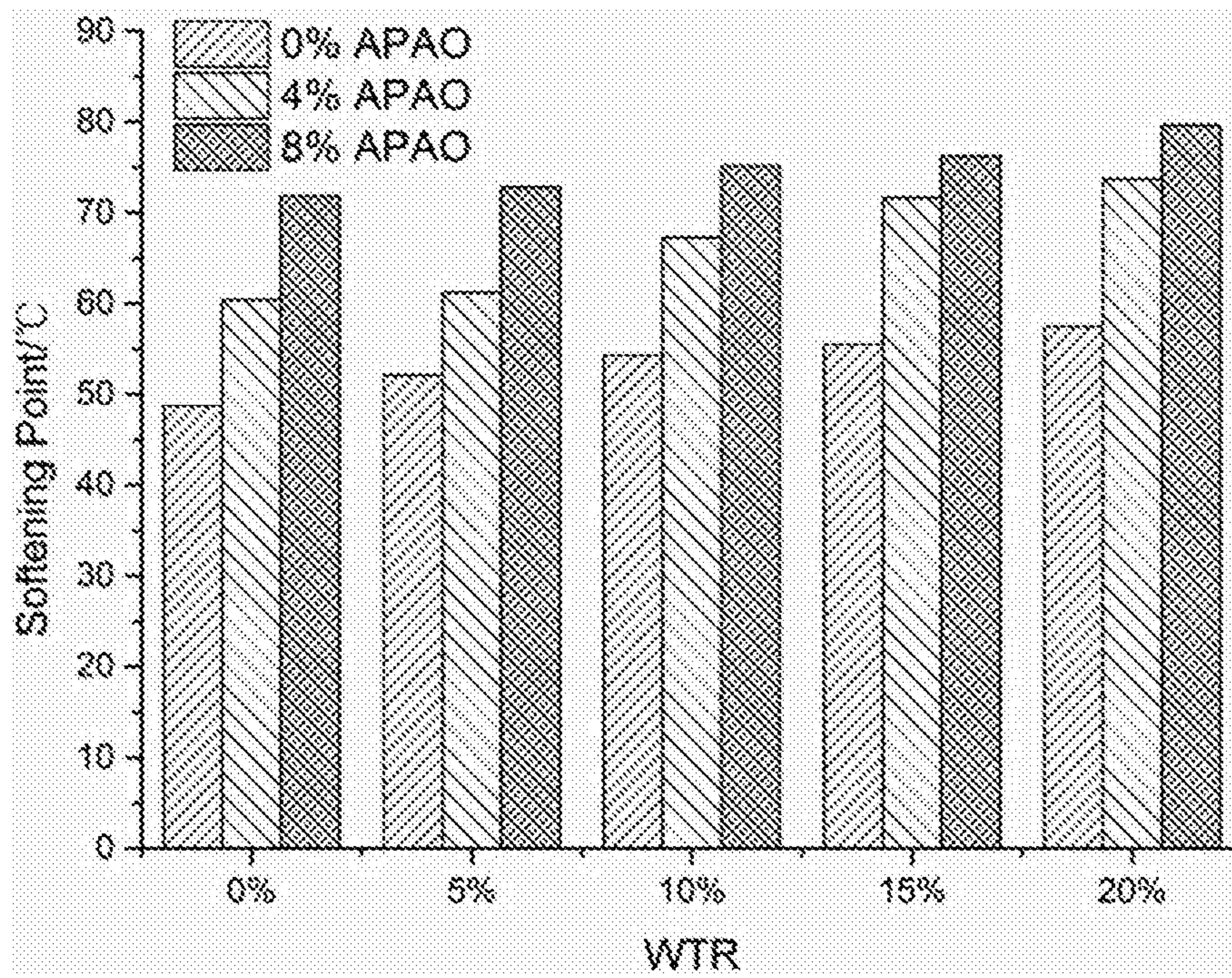


图2

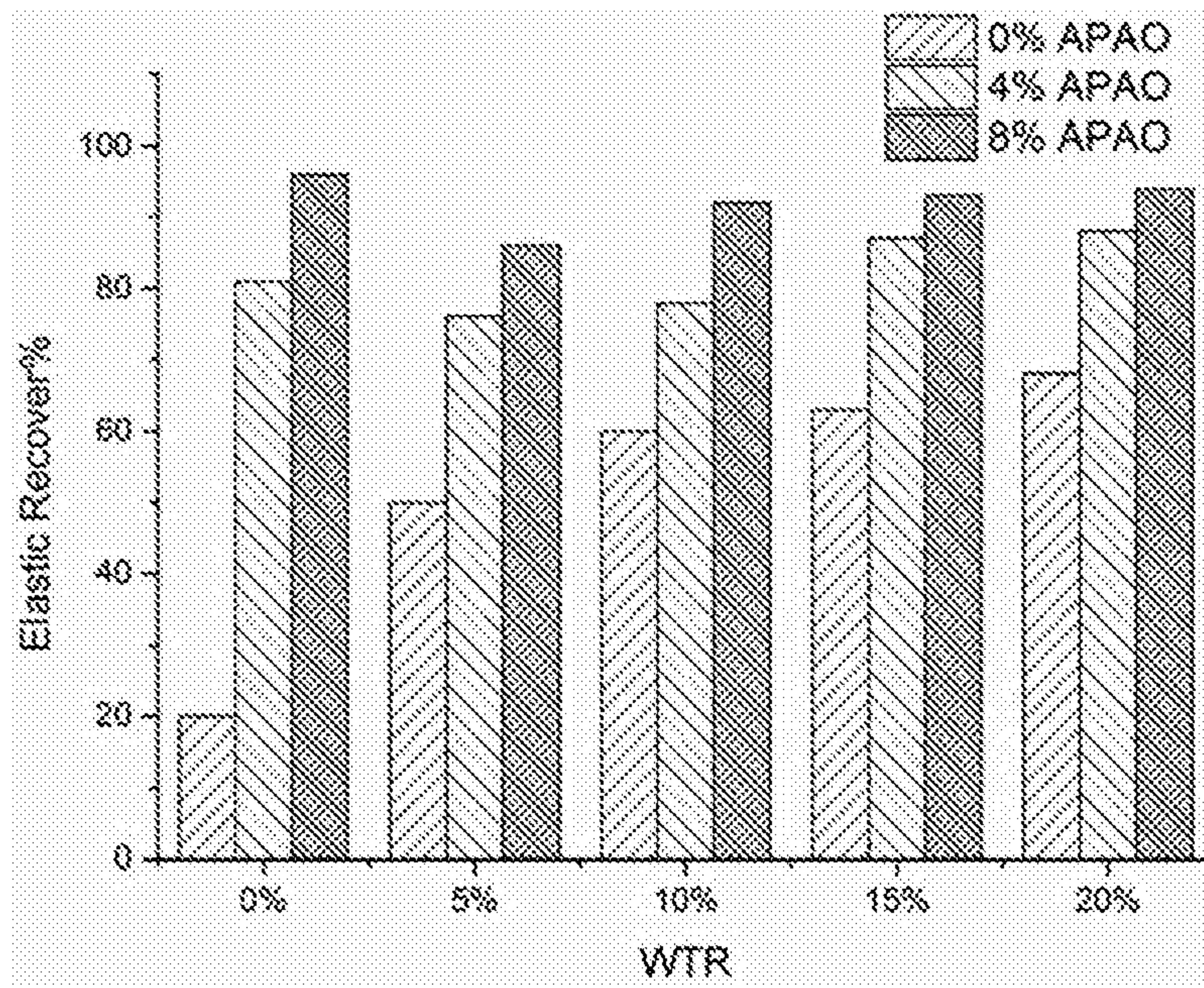


图3

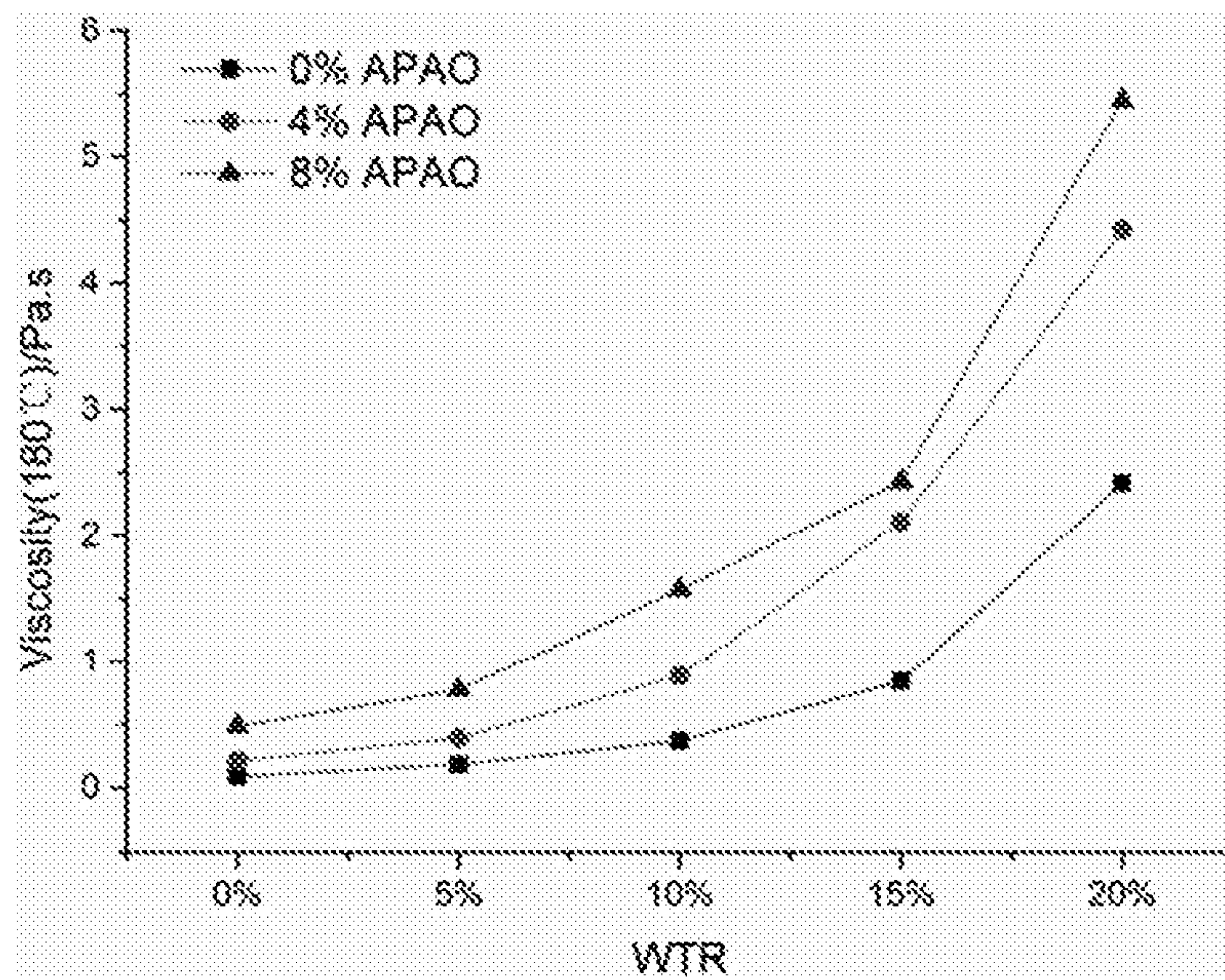


图4

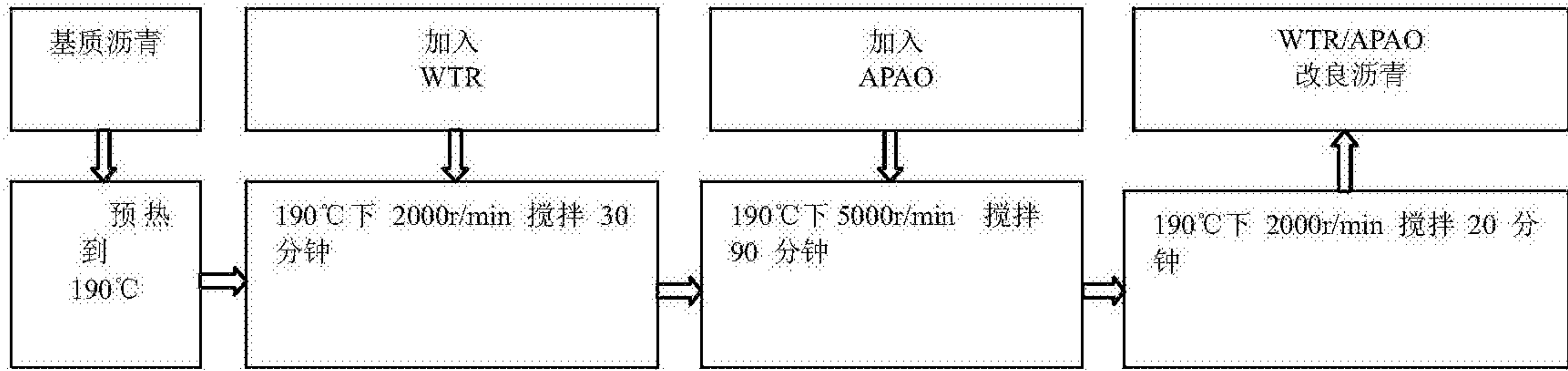


图5