第40卷第3期 高分子材料科学与工程 Vol.40, No.3
2024年3月 POLYMER MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING Mar. 2024

http://pmse.scu.edu.cn

橡胶沥青施工黏度的多尺度特性

于晓晓[1,2]，王珊珊[1]，俞 炜[1]，王仕峰[1]

（1. 上海交通大学 化学化工学院，上海 200240；2. 上海公路桥梁（集团）有限公司，上海 200433）

摘要：橡胶沥青的微观悬浮结构使得施工黏度高，进而造成耗能、污染和性能变异等工程应用难题，胶粉的微纳分散有助于形成微观胶体结构，可以有效解决这一瓶颈，因而有必要探索施工黏度的多尺度依赖性。通过分析不同降解胶粉所制备橡胶沥青的组成、聚集态和分子链等多尺度微观结构，研究了胶粉的降解程度、掺量和改性剂类型对降解胶粉改性沥青黏度的影响，以及黏度对剪切速率和温度的敏感特性。结果表明，胶粉的预先降解提高了其在沥青中的分散程度，增加了基体中溶胶含量，减小了凝胶颗粒的含量和尺寸，使黏度随胶粉降解程度的提高而下降。加工黏度随降解胶粉含量的增加而增加，当降解橡胶含量为35%时，凝胶颗粒接触成网，降解胶粉改性沥青的黏度急剧上升。降解胶粉改性沥青具有明显的流变学剪切敏感特性，温度敏感性相对减弱。深度降解胶粉/SBS复合改性沥青兼具较高的切敏性和温敏性。工程应用中可采用升温和提高剪切速率（振动频率）结合的方式来提高橡胶沥青的施工和易性。

关键词：橡胶沥青；降解胶粉；加工性能；黏度；流变

中图分类号：U414 **文献标识码：**A **文章编号：**1000-7555(2024)03-0001-11

日益增多的废旧轮胎橡胶给人类可持续发展带来挑战。废旧轮胎经破碎和研磨后所得硫化胶粉可大量用于橡胶沥青，显著提高路面的耐久性[1]。传统橡胶沥青是指在沥青中加入15%以上的胶粉，在180 ℃以上，以搅拌和发育溶胀为主制得的橡胶沥青。胶粉溶胀后悬浮于沥青中形成悬浮体系，胶粉丰富的羽翼结构和内在的多重网络导致悬浮体系加工黏度大，20%用量的橡胶沥青的135 ℃动力黏度可高达10 Pa·s[2]，给施工带来困难。大量研究和工程实践表明，溶胀的胶粉在高温时会进一步降解，实现微纳化分散，黏度可降低至3 Pa·s以下，同时还可提高胶粉掺量进一步改善性能，符合橡胶沥青环保化发展方向。然而，传统的胶粉在沥青中降解的加工工艺存在时间长、温度高、强剪切加重烟气释放、能耗升高，并会导致沥青老化、性能变差的弊端[3, 4]。通过胶粉预先降解可有效改善这一难题。热、力或化学作用破坏胶粉的三维交联网络结构，可使胶粉转化为具有不同分散程度的降解胶粉[5]。降解胶粉由溶胶和凝胶颗粒（包覆着结合胶的炭黑）组成。与沥青混合时，溶胶溶解于沥青中，凝胶颗粒则从交联网络中析出。降解胶粉掺量达50%时，仍具有良好的加工性能[6, 7]。同等橡胶用量下，降解胶粉生产降解胶粉改性沥青的施工温度可降低约30 ℃，有效促进橡胶沥青的环保化加工[8]。

沥青是由碳氢化合物及其非金属衍生物组成的混合物，是一种物理化学性能均匀的均相胶体体系，其黏度由组成和各组分结构决定。传统橡胶沥青形成海岛型结构悬浮体系，其黏度由连续相和分散相两相性质共同决定[9]。其中，基体（连续相）的黏度，颗粒（分散相）的体积、尺寸、形貌等物理性质都是影响黏度的关键因素。对于降解胶粉改性沥青，溶胶溶解于沥青基体中，将改变基体的流动行为。随溶胶的溶解，凝胶颗粒的组成和结构也必然发生变化。此外，降解胶粉掺量影响到聚集态结构，这决定

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2024.0047
收稿日期：2023-03-23
基金项目：科技部重点研发计划（2021YFE0105200）
通讯联系人：王仕峰，主要从事高分子循环利用相关研究，E-mail: shfwang@sjtu.edu.cn

了降解胶粉改性沥青的黏度，进而影响其工程化应用。然而，降解胶粉改性沥青和传统橡胶沥青结构上的差异，以及结构与黏度间的关系研究报道较少。

本文采用螺杆挤出方法制备不同降解程度的降解胶粉，研究了胶粉降解程度、降解胶粉掺量、复合SBS与加工黏度的关系，以及加工黏度对剪切速率和温度的敏感性，以期对橡胶沥青的环保化施工和高掺量的开发起到借鉴作用。

1 实验部分

1.1 主要原料

基质沥青：韩国双龙炼油公司，性能指标见Tab.1；SBS：LG501，线型，相对分子质量1.2×10^5，S/B质量比为30/70，韩国LG化学品公司；橡胶粉（CR）：全钢丝子午胎橡胶粉，40 mesh，江苏中宏环保科技有限公司产；芳烃油、硫磺：市售。降解胶粉（DR）由CR经单螺杆挤出机制备，再生温度为280 ℃，240 ℃和220 ℃，所得降解胶粉分别标记为DR1，DR2和DR3，性能指标见Tab.2。

1.2 改性沥青的制备

将基质沥青放置于140 ℃鼓风干燥烘箱中加热0.5 h，使之能够自由流动，倒取一定量的基质沥青至制样铁桶中，并添加一定量（质量分数）降解胶粉（以基质沥青质量为基础），使用玻璃棒等搅拌均匀后放置于电加热器上，通过继电器控制沥青与降解胶粉混合物的温度升温并保持在180 ℃，采用高速剪切乳化机器剪切30 min，转速设置5000 r/min。随后加入一定量SBS（以基质沥青质量为基础）并采用高速剪切乳化机器剪切30 min，转速设置3000 r/min（制备复合改性沥青时需要此步骤，纯降解胶粉改性沥青制备无需此步骤）。之后，以15 min为间隔时间，分3次加入硫磺。最后，在500 r/min的慢速搅拌下发育2 h，得到降解胶粉改性沥青及降解胶粉/SBS复合改性沥青。依照胶粉的降解程度从高到低，给3种不同降解程度降解胶粉改性沥青依次命名为MA1，MA2和MA3。依照降解胶粉含量，给不同含量降解胶粉改性沥青命名为C15，C25，C30，C35和C40。降解胶粉/SBS复合改性沥青依照降解胶粉和SBS含量命名为C05S4，C10S4，C15S4和C25S4。以相同工艺制备SBS改性沥青（无需添加降解胶粉）和传统橡胶沥青（传统胶粉代替降解胶粉，不添加SBS），分别命名为S4和CMA。上述多种改性沥青的配方（质量分数）和基本性能分别如Tab.3和Tab.4所示。

1.3 测试与表征

Tab. 1 Basic properties of the modified asphalt

Properties	Unit	Results
Penetration（25 ℃）	0.1 mm	67.2
Penetration index		－0.9
Ductility（10 ℃）	0.1 mm	93.0
Ductility（15 ℃）	cm	＞150
Soft point	℃	47.0
Fraass brittleness temperature	℃	－11
Flash point	℃	＞300
Density (pycnometer method)	$g\cdot cm^{-3}$	1.043
60 ℃ dynamic viscosity	Pa·s	202

Tab. 2 Basic properties of the degraded rubber

Properties	Units	Test standard	DR1	DR2	DR3
Sol content	%	ASTM D471-16a	71	60	45
Mooney viscosity	(ML (1+4) 100 ℃)	ASTM D 1646	14	36	65
Pellet diameter	cm		0.7	0.5	0.5

Tab. 3 Type and content of modifiers

Samples	Modifier type	*w*(Rubber)/%	*w*(SBS)/%	Sulfur/‰
MA1	DR1	30		1.5
MA2	DR2	30		1.5
MA3 (C30)	DR3	30		1.5
C15	DR1	15		0.8
C25	DR1	25		1.3
C35	DR1	35		1.8
C40	DR1	40		2.0
S4			4	1.3
C05S4	DR1/SBS	5	4	1.6
C10S4	DR1/SBS	10	4	1.8
C15S4	DR1/SBS	15	4	2.1
C25S4	DR1/SBS	25	4	2.6
CMA	CR	30		1.5

Tab. 4 Basic properties of modified asphalt

Samples	Softening point /℃	Ductility(5 ℃) / cm	Fraass brittlenesstemperature /℃	Penetration (25 ℃) / 0.1 mm
MA1	74.0	18.2	- 21	59.2
MA2	73.4	19.3	- 27	70.1
MA3 (C30)	75.0	25.0	＜ - 30	78.3
C15	56.1	23.8	- 23.9	70.8
C25	63.9	24.1	- 27.5	78.1
C35	87.2	25.4	＜ - 30	80.2
C40	93.8	26.0		81.6
S4	80.3	35.6	- 20.0	63.5
C25S4	91.6	43.2	- 27.5	68.9
CMA	79.1	26.2	- 28.0	80.2

1.3.1 *旋转黏度测试*:采用美国TA公司HR-1型动态剪切流变仪(DSR)测试沥青的黏度。选择美国TA公司Trios控制程序下的Flow模式测试沥青的黏度,测试时选取直径25 mm的平行板转子、1 mm的间距及驱动模式。频率扫描测试在固定温度(150 ℃)进行,测试频率范围为0.05~100 rad/s,每个数量级取5个点。温度扫描测试在固定剪切速率(1 s^{-1})下进行,测试温度范围为100~160 ℃,升温速率为3 ℃/min。取适量沥青样品置于下底板,设置底板温度为60~130 ℃(根据沥青的流动情况确定),待底板温度加热并维持在设定温度2 min(等待沥青软化),缓慢降下转子至设定间距1 mm+0.1 mm。锁定转子,并用加热后的铁片刮下溢出的沥青样品。缓慢降下转子至设定间距1 mm,按照既定测试模式进行黏度测试。在测试过程中,沥青试样夹于转子和下底板之间,下底板固定不动,上侧的转子绕轴进行规律性转动。

(1)黏性流动活化能计算:在黏性流动温度以上,黏度(η)和温度(T)的关系可以用阿累尼乌斯方程表示[10]

$$\eta = A\exp(E/RT) \quad (1)$$

式中：η——黏度，是液体流动速度梯度（剪切速率）为1时，单位面积上所受到的阻力（剪切力），单位N·s/m^2，即Pa·s；A——与剪切速率、剪切力和分子结构有关的无量纲常数；E——黏性流动活化能，是分子向孔穴跃迁时克服周围分子的作用所需的能量，单位J/mol；R为8.314 J/(mol·K)；T，单位K；e——无量纲常数，此处取2.718。

选取2个温度T_1和T_2（同一剪切频率下），将T_1，T_2和2个温度的黏度代入阿累尼乌斯方程，计算得黏性流动活化能（E），计算公式如式(2)

$$E = \frac{R \cdot T_2 \cdot T_1 \cdot \ln(\eta_1/\eta_2)}{T_2 - T_1} \quad (2)$$

式中：A，E，R，T和e——如上所述；η_1——T_1温度时沥青的黏度；η_2——T_2温度时沥青的黏度，单位Pa·s。本文中，T_1取403.15 K，T_2取450.15 K。

（2）非牛顿性指数计算：一般用指数关系来描述黏度和剪切速率的关系

$$\eta = K \cdot \dot{\gamma}^{n-1} \quad (3)$$

式中：K——无量纲常数；$\dot{\gamma}$——剪切速率，单位s^{-1}；n——表征偏离牛顿流动的程度的指数，无量纲，称为非牛顿性指数，其值可以大于1（剪切增稠），也可以小于1（剪切变稀），牛顿流体可看成是n=1的特殊情况。作lgη对lg$\dot{\gamma}$图，可得黏度随剪切速率变化而变化的曲线。曲线在某剪切速率下的切线的斜率为(n－1)，可以根据切线的斜率求得n值。本文选取剪切速率为40 s^{-1}时，曲线的切线的斜率计算n值。

1.3.2 *旋转黏度测试（布氏）*：由美国Broofield公司RVDV-11型黏度计按照国标GB/T0625进行，根据预估的黏度范围，选用27号转子进行测试。首先将预热好的规定体积的改性沥青装入盛样筒，并置于仪器中加热，试样温度至设定温度（135 ℃，150 ℃和180 ℃）后维持1.5 h。将黏度计设置归零状态，随后将转子装在黏度计上，并降低操作杆至规定高度，使转子被沥青液面完全浸没，继续恒温30 min，设置转子速率（1~200 r/min，以对数形式选取转子速率）并开动黏度计。待试样黏度小数点后2位稳定后读数，此后每隔60 s读1次，取3次读数的平均值作为测试结果。

1.3.3 *常规性能测试*：通过偏光显微镜（Leica DM LP，德国LEICA公司）研究改性沥青的微观形态。首先将载玻片置于热台上加热1 min，温度设置为60 ℃，用玻璃棒蘸取极少量预先搅拌均匀的沥青试样均匀涂于载玻片上，轻轻附上盖玻片，继续加热使试样缓慢流动，最后呈现透光状态。同一沥青试样制备3条样片，取透光性能最好的一片进行测试。

1.3.4 *溶胶-凝胶含量测试*：采用索式抽提法分析降解胶粉的溶胶和凝胶含量。称取一定质量降解胶粉，用中速滤纸包裹，放入索氏提取器，以甲苯作溶剂，抽提72 h，采用真空烘箱干燥抽提残留物，加热温度为60 ℃，干燥时间4 h。降解胶粉的溶胶含量由式(4)计算得到。100%减去溶胶，剩余的则为凝胶含量。

$$S_f = \frac{m_o - m_g}{m_r} \quad (4)$$

式中：S_f——降解胶粉的溶胶含量；m_o——抽提前降解胶粉的质量，g；m_g——烘干后残留物的质量，g；m_r——抽提前降解胶粉的质量，g。

1.3.5 *凝胶渗透色谱分析*：采用凝胶渗透色谱仪（GPC，HLC-8320GPC，Tosoh Co，日本）在40 ℃时测试降解胶粉中溶胶部分的相对分子质量，溶剂为四氢呋喃，样品浓度控制在5~10 mg/mL，且流动相和溶剂采用的四氢呋喃均为色谱纯，流速为0.35 mL/min，所得结果由示差折光检测器、光散射检测器和黏度检测器综合分析得出。根据相对分子质量将每种样品分成SMS (低分子量物质，＜1×10^4)、LMS (中分子量物质，(1~4)×10^4) 、MMS（中高分子量物质，(4~10)×10^4）和HMS (高分子量物质，＞1×10^5) 3种组分。然后通过面积归一化方法分析GPC结果。

2 结果与讨论

2.1 胶粉降解程度对改性沥青黏度的影响

基质沥青和不同降解程度胶粉改性沥青的黏度见Fig.1。从Fig.1可以看出，传统橡胶沥青的黏度显著高于基质沥青。受爱因斯坦黏度公式启发，改性沥青体系黏度应与连续相（富沥青相）的黏度以及分散相（胶粉颗粒或凝胶颗粒）的体积分数成正比。一方面，由于沥青的轻质组分被胶粉吸收，沥青基质中的沥青质含量提高，沥青基质的黏度将上升；另一方面，胶粉颗粒的加入和溶胀使颗粒体积分数提高。

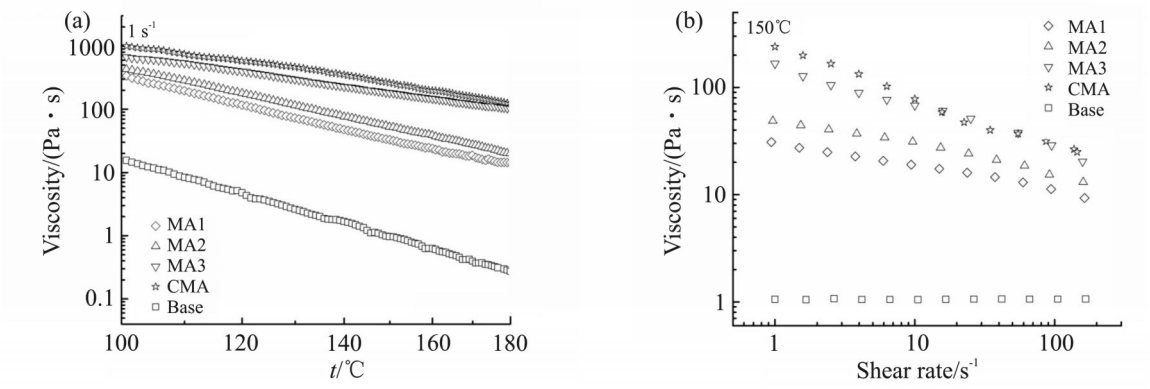


Fig. 1 (a) Viscosity-temperature curves and (b) viscosity-shear rate curves of base asphalt and rubber asphalt

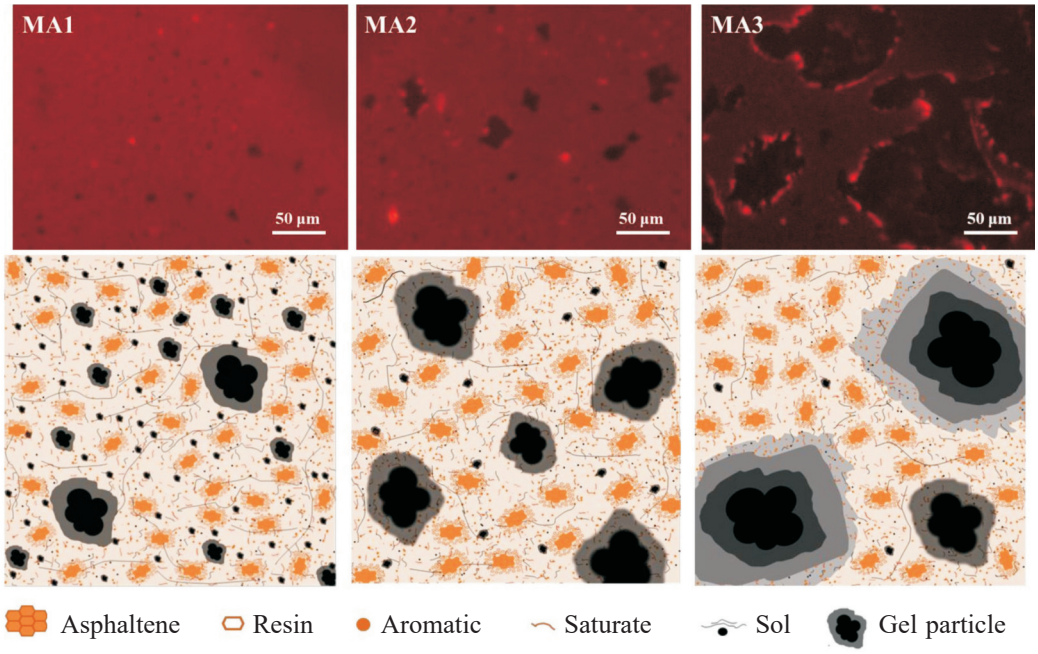


Fig. 2 Optical micromorphology images and schematic diagrams of microstructure of degraded rubber (DR) modified asphalt

因此,传统橡胶沥青的黏度远高于基质沥青。

从Fig.1可以看出,低降解程度胶粉改性沥青的黏度高于高降解程度胶粉改性沥青的黏度,说明提高胶粉的降解程度可以降低降解胶粉改性沥青的黏度。黏度的变化是由于降解胶粉改性沥青的连续相和分散相的组成和结构不同于传统橡胶沥青。不同降解程度胶粉改性沥青的微观形貌和其示意图如Fig.2所示,显微照片中的褐色部分为沥青和溶解性橡胶组成的连续相,黑色是包覆不溶性橡胶的凝胶颗粒。从Fig.2可以看出,随着降解程度的提高,降解胶粉改性沥青中凝胶颗粒的尺寸变小。若其他条件不变(含颗粒含量),颗粒粒径降低相当于增加颗粒数量,会增强颗粒间的相互作用强度,降低体系的流动性,即提高黏度[11]。然而,需要关注的是,根据索氏抽提法测得不同降解程度胶粉中的凝胶颗粒含量,计算得到高、中和低降解程度胶粉改性沥青的凝胶颗粒含量分别为8.7%,12.0%和16.5%(质量分数),说明随胶粉降解程度的提高,凝胶颗粒含量降低,这将会降低降解胶粉改性沥青的黏度。

降解胶粉改性沥青中可溶物(沥青和溶解性橡胶组成的连续相)的分子量分布曲线和其不同相对分子质量组分分布情况见Fig.3。基质沥青主要包含SMS和LMS,降解胶粉改性沥青则含有SMS,LMS,MMS和HMS,说明部分降解胶粉会溶解于沥青中,

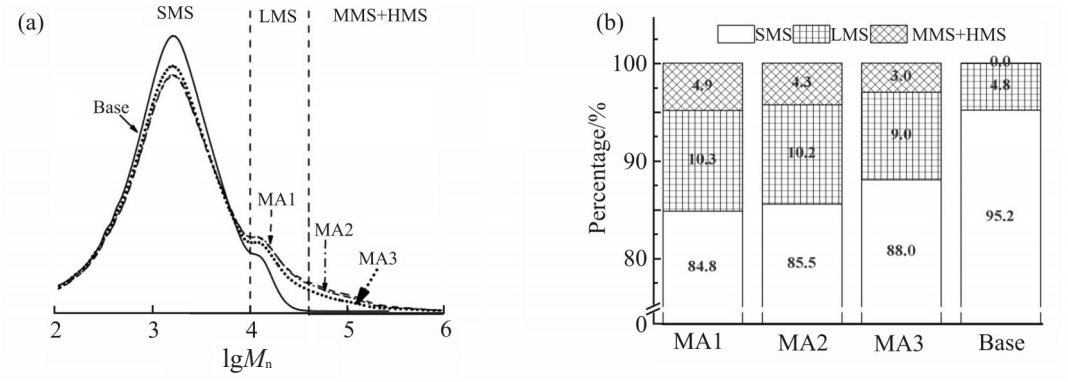


Fig. 3 (a) Molecular weight distribution curves and (b) component distribution column chart of the soluble components of base asphalt and DR modified asphalt

而非夺取沥青的轻质组分成为大凝胶颗粒。溶胶的溶解将降低凝胶颗粒含量，这一结果与索氏抽提结果一致。由Fig.3(b)可知，随着降解程度的增大，LMS，MMS和HMS所占比例提高。由于相对分子质量越大，分子间作用力越大，流动阻力越大[12]，因此，降解胶粉的加入和降解程度的加深将使连续相黏度增大。综合显微分析、索氏抽提和GPC分析结果可知，降解程度越高，凝胶颗粒含量越低，颗粒尺寸越小，沥青基体中高分子含量（溶胶）提高。不溶性凝胶颗粒含量的降低主导了黏度的变化，使得黏度下降。

高分子量材料的黏度随剪切速率的增大和温度的升高而降低，且因分子结构不同，对剪切速率的敏感性（切敏性）和对温度的敏感性（温敏性）各有不同[13, 14]。已有研究结果表明，不同于基质沥青，含有SBS等高分子材料的改性沥青的黏度不仅与测试温度相关，还与测试时转子转速相关[14]。由于橡胶是高分子材料，因此橡胶沥青黏度的切敏性和温敏性也将不同于基质沥青且具有特异性。从Fig.1(a)可知，沥青的黏度随温度的升高逐渐降低，说明基质沥青黏度本身就具有一定的温度敏感性（温敏性），这是由于温度升高，分子运动能力增加，分子间相互作用力减弱，沥青流动性增大。降解胶粉改性沥青的曲线倾斜程度略低于基质沥青，说明降解胶粉改性沥青温敏性较弱。通过计算黏性流动活化能，量化了黏度的温敏性，基质沥青和各改性沥青的黏性流动活化能见Fig.4(a)。降解胶粉改性沥青的黏性流动活化能低于基质沥青，再次说明了降解胶粉改性沥青的温敏性低于基质沥青。温敏性降低的原因可能是：首先，降解胶粉中残存的不溶性橡胶吸收了部分轻质组分，降低了基体黏度对温度的敏感性；其次，降解胶粉中的橡胶高分子链主要由对温度不敏感的柔性乙烯基链段构成；最后，凝胶颗粒对温度不敏感。从Fig.4(a)可知，随胶粉降解程度提高，降解胶粉改性沥青的黏性流动活化能提高，说明降解程度的提高可增加沥青黏度的温敏性。这可能是因为提高降解程度可以提高连续相中轻质沥青组分的含量，降低凝胶颗粒含量。

如Fig.1(b)所示，基质沥青的黏度是常数，不随剪切速率变化而改变，而降解胶粉改性沥青均出现了剪切变稀现象（切敏性一种表现形式）。首先，降解胶粉改性沥青中，悬浮的凝胶颗粒通过相互作用力构成了弱结构。在高剪切下，该结构被破坏，从而呈现出剪切变稀现象。其次，在不受外力作用或低应力下，基体中的橡胶高分子链呈现相互缠结的无规线团状，此时基体流动阻力高。当受到外力作用时，分子之间缠结解开，并沿着力的方向取向排列，基体流动阻力减小，黏度下降，这一现象被称为高分子链的缠结和解缠结[15]。因此，悬浮的凝胶颗粒分布状态，及高分子链结构决定了改性沥青对剪切的敏感性（切敏性）。通过计算非牛顿性指数（n）量化了黏度的切敏性，基质沥青和不同降解程度胶粉改性沥青的n值见Fig.4(b)。与基质沥青相比，降解胶粉改性沥青的n值较小，再次说明降解胶粉的添加可以增强改性沥青黏度的切敏性。随降解胶粉降解程度的提高，降解胶粉改性沥青的n升高，说明提高胶粉降解程度会降低沥青黏度的切敏性。这是因为随降解程度提高，凝胶颗粒变小变少，其所形成的弱结

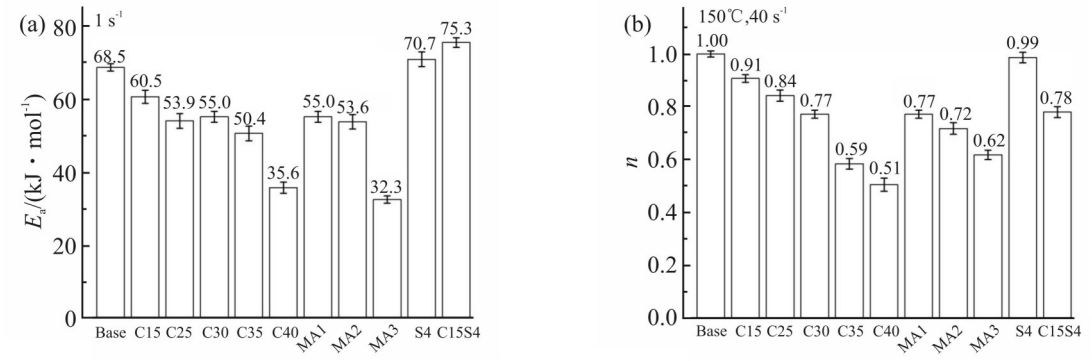


Fig. 4 (a) Viscous flow activation energy and (b) power-law index of base asphalt and modified asphalt

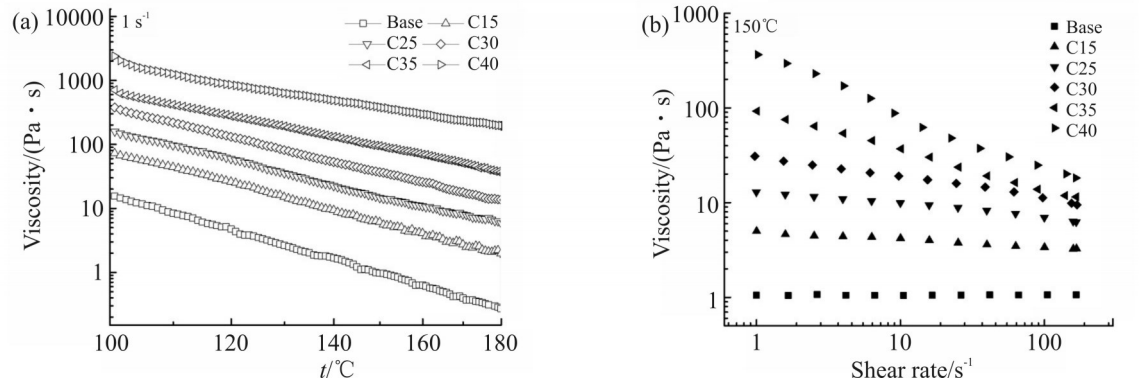


Fig. 5 (a) Viscosity-temperature curves and (b) viscosity-shear rate curves of asphalt and DR modified asphalt

构变少,受剪切作用的影响程度越小。值得一提的是,随降解程度提高,流动相中具有柔性结构的高分子溶胶增多,这会使流动相的切敏性增强。因此,凝胶颗粒的变化主导了切敏性变化。

2.2　降解胶粉掺量对改性沥青黏度的影响

基质沥青和不同含量降解胶粉改性沥青的黏度和布氏黏度分别见Fig.5和Fig.6。剪切流变仪和布氏黏度计测试结果一致,表明高含量降解胶粉的黏度高于低含量降解胶粉和基质沥青的黏度,说明降解胶粉改性沥青的黏度随降解胶粉含量增加而提高。一方面,黏度的增加归因于降解胶粉含量的增加提高了凝胶颗粒含量。当凝胶颗粒含量增加时,颗粒堆积紧密,间距减小,颗粒的自由移动变得很难,颗粒间的相互作用力增大,导致颗粒的流动阻力变大,即黏度上升;凝胶颗粒含量增加意味着颗粒外围含有三维网络结构的结合胶更多,结合胶会吸附更多的沥青轻质组分,降低基体的流动性。另一方面,黏度的增加归因于降解胶粉含量增加提高了基体中高分子量的溶胶含量。溶胶的增加提高了基体中分子间的相互作用力,增加了基体的流动阻力。

如Fig.6(a)所示,从基质沥青、C15、C25、C30至C35,降解胶粉含量由0%逐渐增加至35%,黏度从0.4 Pa·s增加至12.0 Pa·s(180 ℃,5 r/min),黏度增长幅度大致与降解胶粉含量增长幅度成固定比例。然而,C40的布氏黏度为58.1 Pa·s,升高了近50 Pa·s,约是C35布氏黏度的5倍,说明降解胶粉在35%~40%之间黏度急剧上升。黏度激增现象可以用颗粒最大体积分数和黏度的关系来解释。颗粒体积分数和最大体积分数对体系黏度的作用可用Krieger-Dougherty公式来描述[16]

$$\frac{\eta}{\eta_{\text{medium}}}=\left(1-\frac{\varphi}{\varphi_{\text{m}}}\right)^{-[\eta]\varphi_{\text{m}}} \tag{5}$$

式中:η——悬浮体黏度,Pa·s;η_{medium}——基体黏度,Pa·s;φ——固体颗粒的体积分数,%;φ_{m}——固体颗粒的最大体积分数,%;$[\eta]$——基体的特性黏度,Pa·s。

此关系式表明,当颗粒含量接近最大体积分数时,黏度将陡然增大。这是由于当颗粒含量足够接近最大体积分数时,颗粒聚集增多,体系内部可看作

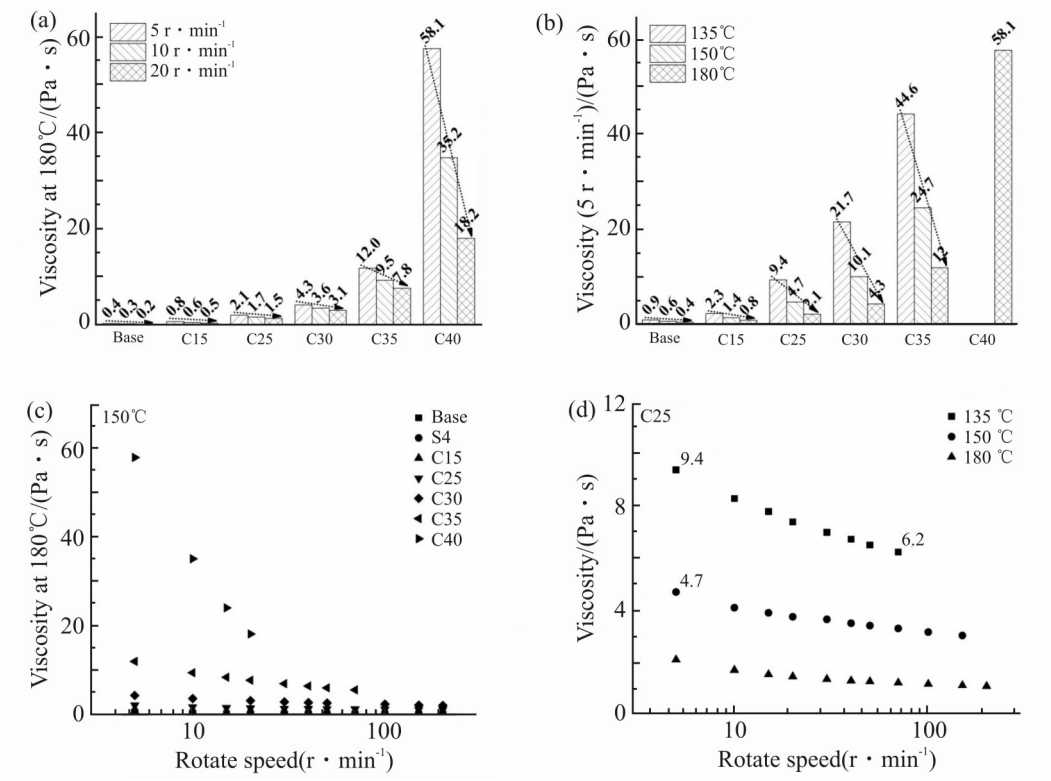


Fig. 6 (a, b, c) Brookfield viscosity of base asphalt and modified asphalt; (d) Brookfield viscosity of C25

相当“拥挤”，粒子的运动受到严重阻碍[26]。甚至，在某些情况下，当剪切速率增大时，颗粒试图快速移动，反而使体系愈发“拥挤”，即出现剪切增稠现象。

如Fig.5(a)所示，基质沥青和不同含量降解胶粉改性沥青的黏度均随温度的升高而降低，说明不同含量降解胶粉改性沥青的黏度均具有温敏性。基质沥青和不同含量降解胶粉改性沥青的黏性流动活化能见Fig.4(a)。从Fig.4(a)可以看出，随着降解胶粉含量的增加，黏性流动活化能降低，说明沥青黏度的温敏性随降解胶粉含量的增加而下降。这可能是由于温度不敏感的凝胶颗粒含量升高了，对温度敏感的沥青基体含量下降了，且沥青基体中的轻质组分含量降低了。如Fig.6(a)所示，随温度升高，降解胶粉改性沥青的布氏黏度降低，这与剪切流变测试结论相一致。不同含量降解胶粉改性沥青黏度随温度变化趋势采用红色虚线标示于Fig.6(a)中。降解胶粉改性沥青黏度的下降速度大于基质沥青，这与E值的变化规律不一致。这是因为布氏黏度测试结果采用了线性坐标，带来了视觉差异。

如Fig.5(b)所示，在150 ℃，不同含量降解胶粉改性沥青均出现了剪切变稀现象，且黏度下降速度随降解胶粉含量的增加而提高，相同现象也出现在线性坐标的布氏黏度测试结果上(Fig.6(b)和Fig.6(c))。基质沥青和不同含量降解胶粉改性沥青的n值见Fig.4(b)。沥青的n值随着降解胶粉含量的增加而降低，说明沥青的切敏性随降解胶粉含量的增加而增强。这一现象可以归因于增加的凝胶颗粒含量形成了更多的弱结构，提高的溶胶含量提供了更多的链缠结，而这些结构具有较高的切敏性。

Fig.6(d)展示了在135 ℃，150 ℃和180 ℃时，C25的布氏黏度-转速曲线。剪切速率不变(5 r/min转速)，升高温度(135 ℃至150 ℃)可以使C25的黏度由9.4 Pa·s降至4.7 Pa·s；而温度不变(135 ℃)提高剪切速率(5 r/min转速升高至70 r/min)也可以使C25的黏度由9.4 Pa·s降至6.2 Pa·s。尽管仅通过一组数据，无法比较升高温度和提高剪切速率的降黏效率，但可以看出升温和提高剪切速率均能起到降黏作用。

2.3 改性剂类型对改性沥青黏度的影响

基质沥青，SBS改性沥青(SBS含量为4%)和降解胶粉改性沥青(降解胶粉含量为15%，C15)的黏度随剪切速率和温度变化曲线见Fig.7。C15和S4的

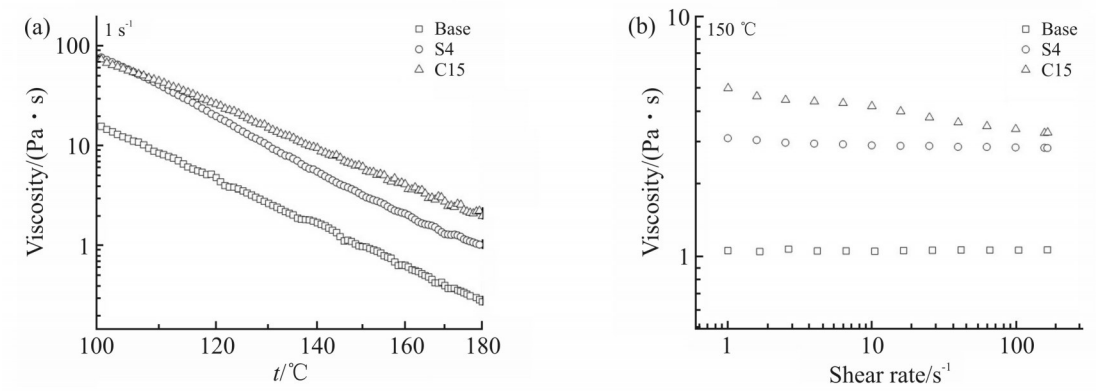


Fig. 7 (a) Viscosity-temperature curves and (b) viscosity-shear rate curves of base asphalt, SBS modified asphalt and DR modified asphalt

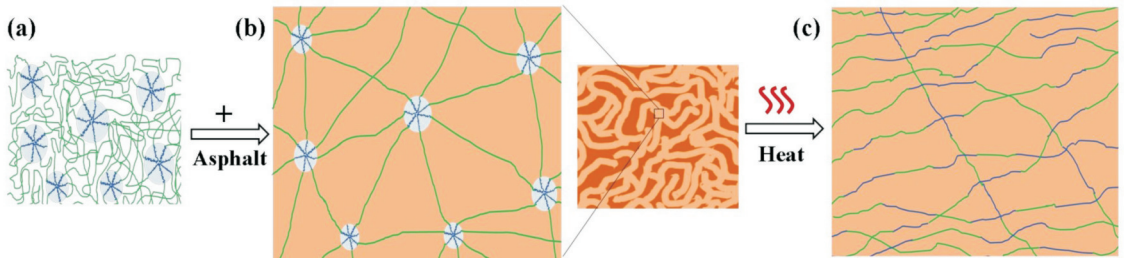


Fig. 8 (a) Phase structure model of SBS; (b) bi-continuous phase structure model for SBS modified asphalt; (c) homogeneous structure model of SBS modified asphalt (at high temperature)

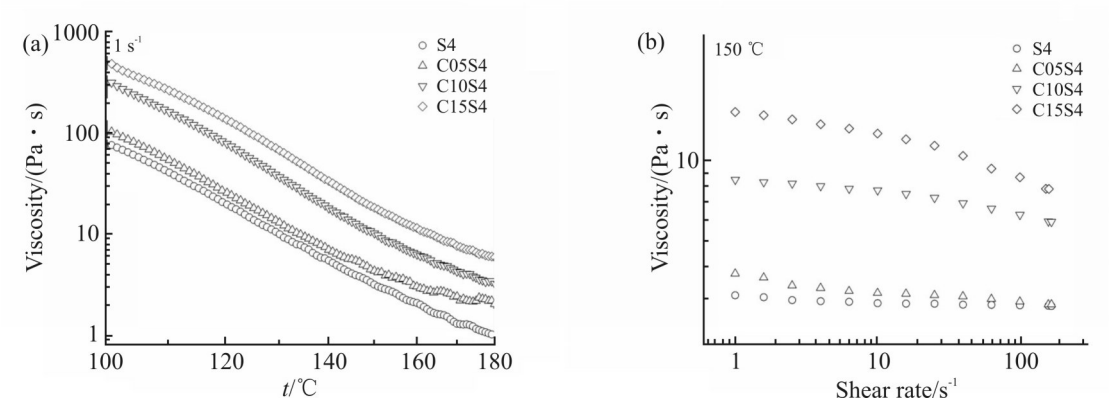


Fig. 9 (a) Viscosity-temperature curves and (b) viscosity-shear rate curves of DR/SBS hybrid modified asphalt

黏度曲线远高于基质沥青黏度曲线，说明C15和S4的黏度显著高于基质沥青。根据2.1中的分析可知，C15黏度的提高可以归因于高分子量溶胶和凝胶颗粒的引入。此外，由于C15中降解胶粉掺量较高，C15的黏度略大于S4的黏度。S4黏度的提高是因为热塑性弹性体SBS的加入。

SBS是由苯乙烯和丁二烯聚合而成的三嵌段共聚物，具有聚苯乙烯相（PS相）和聚丁二烯相（PB相）2个微区 (Fig.8(a))。当SBS溶于沥青时，PB相溶胀、伸展，SBS改性沥青最终形成双连续相结构，其中富SBS相中含有未参与溶胀的PS微相 (Fig.8(b))。当温度低于PS的玻璃化转变温度（100 ℃左右）时，PS的玻璃态微区固定着弹性的PB嵌段，阻碍高分子链间的相对滑移，此时黏度很高。当温度高于PS的玻璃化转变温度，随着PS嵌段的运动，SBS整个分子链均可发生相对移动，SBS完全溶解在沥青中，形成均相体系 (Fig.8(c))。如Fig.7(a)所示，在玻璃化转变温度附近（100~120 ℃），由于PS相结构的转变，S4的黏度显著降低。在140～180 ℃范围内，S4黏度的下降速度明显高于基质沥青和C15 (Fig.7(a))，S4的

黏性流动活化能高于基质沥青和C15的黏性流动活化能 (Fig.4(a))，说明S4的温敏性高于基质沥青和C15，这是由于PB链段使SBS分子链刚性大。从Fig.7(b)可以看出，S4的黏度并没有随剪切速率增加而降低，说明其切敏性很低。这是因为SBS高分子链的刚性强，而链刚性越强，链段的取向越困难，因此对剪切的敏感性下降。与S4相比，C15具有剪切变稀特性，即具有较强的切敏性。

S4具有高温敏性，说明在加工的过程中可以通过提高温度来有效的降低其黏度。与S4相比，C15的温敏性较低，说明升高同样的温度，C15黏度的降低程度低于S4黏度的降低程度。但C15有较高的切敏性，在加工的过程中可以采用提高剪切速率的方式来进一步降低降解胶粉改性沥青的黏度。

降解胶粉/SBS复合改性沥青和S4的黏度见Fig.9(a)和Fig.9(b)。随着降解胶粉含量的增加，改性沥青的黏度上升，说明降解胶粉的加入会提高S4的黏度，黏度随改性剂总量的增加而升高。在120 ℃左右，降解胶粉/SBS复合改性沥青的黏度突然降低，说明在该温度下，PS相的相转变主导了黏度的变化。随着降解胶粉含量的增加，改性沥青的温敏性变化不明显，切敏性提高。C15S4的E值高于C15，C15S4的 n 值低于S4，说明SBS提高了降解胶粉/SBS复合改性沥青黏度的温敏性，降解胶粉提高了降解胶粉/SBS复合改性沥青黏度的切敏性。因此，可以通过升高温度和提高剪切速率结合的方式降低降解胶粉/SBS复合改性沥青的黏度。在实际施工过程中如果无法升温（设备条件限制/避免高温老化/碾压过程），可以通过提高剪切速率（振动频率）的方式来提高降解胶粉改性沥青和降解胶粉/SBS复合改性沥青的流动性。

3 结论

本文探讨了胶粉的降解程度、掺量等对黏度的影响，并研究了黏度对剪切速率和温度的敏感特性，主要结论如下。

（1）胶粉的降解程度决定了其在沥青中分散的尺度。随降解程度提高，凝胶颗粒尺寸减小、数量增多、体积含量下降，因而沥青的黏度降低。

（2）随降解胶粉掺量的增加，凝胶颗粒和沥青相中溶胶的含量升高，使黏度升高。当降解胶粉掺量低于25%时，黏度随掺量增加而线性增长；当降解胶粉掺量超35%时，颗粒体积含量接近最大体积含量，凝胶颗粒相接触形成网络，改性沥青的黏度急剧上升。

（3）降解胶粉改性沥青具有明显的剪切敏感特性，而其温度敏感性弱。SBS复合改性沥青兼具较高的切敏性和温敏性。生产和施工中可采用提高剪切速率、升温结合的方式降黏。

参考文献：

[1] Li D, Leng Z, Zou F, *et al*. Effects of rubber absorption on the aging resistance of hot and warm asphalt rubber binders prepared with waste tire rubber[J]. Journal of Cleaner Production, 2021, 303: 127082.

[2] Yang X, You Z, PerramD, *et al*. Emission analysis of recycled tire rubber modified asphalt in hot and warm mix conditions [J]. Journal of Hazardous Materials, 2019, 365: 942-951.

[3] Jamal M, Giustozzi F. Enhancing the asphalt binder's performance against oxidative ageing and solar radiations by incorporating rubber from waste tyres[J]. Construction and Building Materials, 2022, 350: 128803.

[4] Salimi A, Abbassi Sourki F, Karrabi M, *et al*. Investigation on viscoelastic behavior of virgin EPDM/ reclaimed rubber blends using generalized maxwell model (GMM) [J]. Polymer Testing, 2021, 93: 106989.

[5] Xie Y, Hassan A A, Song P, *et al*. High scission of butadiene rubber vulcanizate under thermo- oxidation [J]. Polymer Degradation and Stability, 2019, 167: 292-301.

[6] Li J, Xiao X, Chen Z, *et al*. Internal de-crosslinking of scrap tire crumb rubber to improve compatibility of rubberized asphalt[J]. Sustainable Materials and Technologies, 2022, 32: e00417.

[7] Yu X, Yang W, Zhang L, *et a*l. Impact and stretching standardized tests as useful tools for assessment of viscoelastic behavior for highly rubberized asphalt binder[J]. Construction and Building Materials, 2022, 348: 128650.

[8] Wang J, Zhang Z, Li Z. Performance evaluation of desulfurized rubber asphalt based on rheological and environmental effects[J]. Journal of Materials in Civil Engineering, 2020, 32: 04019330.

[9] Li P, Jiang X, Ding Z, *et al*. Analysis of viscosity and composition properties for crumb rubber modified asphalt[J]. Construction and Building Materials, 2018, 169: 638-647.

[10] Notani M A, Arabzadeh A, Satvati S, *et al*. Investigating the high-temperature performance and activation energy of carbon black-modified asphalt binder[J]. SN Applied Sciences, 2020, 2: 303.

[11] Koca H D, Doganay S, Turgut A, *et al*. Effect of particle size on the viscosity of nanofluids: a review [J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2018, 82: 1664-1674.

[12] Closmann P J, Seba R D. A correlation of viscosity and molecular weight[J]. Journal of Canadian Petroleum Technology, 1990, 29. doi: https://doi.org/10.2118/90-04-11.

[13] Hieber C A, Chiang H H. Shear-rate-dependence modeling of polymer melt viscosity[J]. Polymer Engineering & Science, 1992, 32: 931-938.

[14] 王岚, 胡江三, 陈刚, 等. 不同改性沥青温度敏感性 [J]. 功能材料, 2015(4): 4086-4090.

Wang L, Hu J S, Chen G, *et al.* Temperature susceptibility of different kings of modified asphalt [J]. Journal of Functional Materials, 2015, (4): 4089-4090.

[15] Malkin A Y, Semakov A V, Kulichikhin V G. Modeling macromolecular movement in polymer melts and its relation to nonlinear rheology [J]. Rheologica Acta, 2011, 50: 485-489.

[16] Deepak S R, Dhinakaran S. Effective viscosity of nanofluids - a modified Krieger – Dougherty model based on particle size distribution (PSD) analysis[J]. Journal of Molecular Liquids, 2017, 225: 20-27.

Multi-Scale Characteristics of Processing Viscosity of Rubberized Asphalt

Xiaoxiao Yu[1,2], Shanshan Wang[1], Wei Yu[1], Shifeng Wang[1]

(*1.School of Chemistry and Chemical Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China; 2. Shanghai Road and Bridge Group Co. LTD, Shanghai 200433, China*)

ABSTRACT: The suspension system of rubberized asphalt causes high processing viscosity, leading to energy consumption, pollution and variation in engineering application. The pre-degradation of crumb rubber promoting the formation of colloid structure can significantly reduce the viscosity of rubberized asphalt. However, the viscosity as function of size of crumb rubber is still unclear. In this study, the effects of degradation degree, dosage of rubber and modifier type on the viscosity of degraded rubber modified asphalt, and the sensitivity of viscosity to shear rate and temperature were studied by analyzing the multi-structure of rubberized asphalts including its composition, morphology and molecular chain. Results show that the preprocessing (degradation) of rubber improves its dispersion in asphalt, increases the content of sol in the matrix, and decreases the content and size of gel particles, leading to the decreased viscosity with the increase of the degradation degree of rubber. Moreover, the viscosity of rubberized asphalt increases with the increase of the content of rubber. As the content is 35%, the gel particles contact with each other and form a net, the viscosity sharply rises. The degraded rubber modified asphalt has obvious rheological shear sensitivity and relatively weakened temperature sensitivity. In addition, the deeply degraded rubber/SBS hybrid modified asphalt has high shear sensitivity and temperature sensitivity. Accordingly, the processibility of rubberized asphalt could be improved by the combination of heating and increasing shear rate (vibration frequency) in engineering applications.

Keywords: rubberized asphalt; degraded rubber; processibility; viscosity; rheology