http://pmse.scu.edu.cn

废旧胶粉接枝苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物的制备及其在沥青中的应用

唐逸珺[1], 孙文暖[2], 唐 维[2], 孙华东[1], 庞来学[1], 康杰分[1,3], 丁永玲[1]

(1. 山东交通学院 交通土建工程学院,山东 济南 250357; 2. 烟台市城市排水服务中心,山东 烟台 264013;
3. 中建材苏州防水研究院有限公司,江苏 苏州 215004)

摘要:为提高固体废胶粉的回收利用价值,推动新型复合材料改性剂的制备与研究,以自由基聚合为基础,设计三水平四因素正交试验优选出综合性能最佳组合进行胶粉表面改性,研究了胶粉的接枝性能、疏水性能和发光性能。通过三大指标与动态剪切流变试验(DSR)分析了改性沥青(AM-WRP-SBS)的高低温性能。结果表明,最佳改性参数为反应温度 85 ℃,反应时间 4 h,掺量比例(胶粉/SBS)3∶1,溶剂量 120 mL;采用扫描电子显微镜对 AM-WRP-SBS 表面进行微观形貌观察,发现接枝苯乙烯-丁二烯-苯乙烯(SBS)以致密交联网状结构分布于 AM-WRP-SBS 表面,且 C 和 N 元素含量相较于 WRP 分别提升了 7.2%与 169%;接触角测试发现,AM-WRP-SBS 具有明显疏水特性,且最大接触角为 121.5°;借助荧光显微镜观察到,AM-WRP-SBS 表面呈绿色荧光,且红外光谱证实其表面存在 N—H 键与 C═C 键,证明 SBS 与活化胶粉接枝成功;通过对照试验可知,AM-WRP-SBS 改性沥青的高温稳定性与低温延展性显著增强。

关键词:废旧胶粉;苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物;接枝;复合材料;正交试验
中图分类号:U414 **文献标识码**:A **文章编号**:1000-7555(2025)12-0075-12

现如今,汽车工业发展迅速,废旧轮胎已被世界公认为“黑色污染”。因此,加快废旧轮胎的综合利用,减少“黑色污染”对环境的破坏,促进社会经济的可持续发展,具有十分重要的战略意义。目前,废旧橡胶制粉的成本低,产量大,被认为是一种有效回收再利用的重要工艺。通过粉碎,热解,再生等技术得到的废胶粉,已广泛应用于防水材料、道路铺装材料等领域[1,2]。

废旧胶粉具有复杂的交联网络结构和低表面活性,与其他聚合物共混相容性差,需对其进行表面改性,改变其表面结构和性质,以满足不同加工工艺和制品性能的需求。研究人员发现,可通过物理方法、化学方法、改性接枝[3]、微波方法[4]和超声波方法等方式对废胶粉进行活化处理。其中,化学接枝改性可实现胶粉表面基团重构及先进功能化构建,提高胶粉在聚合物基体的热力学表现、理化特性及相容性。通过不同的界面活性剂(单体、预聚体),使活性剂分子在胶粉表面发生聚合反应形成化学键合,改变胶粉的表面性质。同时,在胶粉表面引入特定极性或反应活性的官能团,可以提高胶粉与聚合物基体间的相容性和黏结力,从而改善橡胶粉在复合材料体系的分散状态和界面结合强度,减少相分离,提

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2025.0222
收稿日期: 2024-11-16
基金项目: 山东省高等学校“青创科技支持计划”(2021KJO84); 山东省交通科技发展计划(2023B89, 2022B101); 山东省科技型中小企业创新能力提升工程项目(2022TSGC2056)
通讯联系人: 丁永玲, 主要从事功能性路面材料研究, E-mail: 204130@sdjtu.edu.cn;
孙华东, 主要从事沥青基新材料、道路新材料、固废利用等方面研究, E-mail: 204113@sdjtu.edu.cn

高相容性。与其它活化工艺相比,表面接枝活化法通过控制表面接枝反应,提高接枝率和接枝链段的定向性,可实现胶粉表面功能层的精准构建和精确控制。目前,胶粉接枝聚合物虽已有研究报道,但大多是基于表面改性方法制备胶粉接枝聚合物,该方法虽能在一定程度上改善胶粉和沥青的相容性,但其改性效果受限于表面接触,对储存稳定性的影响不及整体改性技术深入和全面[5,6]。本文结合溶液浸泡法和表面接枝法,通过表面的粗糙度和活性位点的增加及表面新化学键的形成,实现胶粉表面的整体改性。2 种改性工艺的协同增效作用可有效提高胶粉在基质沥青中的分散性和稳定性,确保两者之间形成牢固、持久的相互作用,从而显著增强改性沥青的整体稳定性和耐久性。

本文利用自由基聚合法,采用马来酸酐作为桥梁纽带,将活化胶粉与 SBS 嵌段共聚物进行共价接枝并分析其键合作用机理[7]。以反应温度、反应时间、掺量比例(胶粉/SBS)、溶剂量作为影响因素,设计正交试验和连续性试验对胶粉进行表面改性,确定活化胶粉接枝 SBS 的最佳制备工艺。本文通过不同表征方式系统分析探讨了接枝机理,探索不同改性方法之间的协同耦合作用,推动胶粉预处理技术向高效、绿色和功能化方向发展。

1 实验部分

1.1 主要原料

废旧胶粉(WRP):40 目,陕西宏瑞橡胶加工厂;SBS:线型,30/70 嵌段比,岳阳石化工厂;橡胶油:深圳市华美特润滑科技有限公司;硫磺、氢氧化钠、环己烷、过硫酸钾($K_2S_2O_8$)、丙烯酰胺(AM)、过氧化苯甲酰(BPO)、马来酸酐(MAH):上海麦克林生化科技股份有限公司;基质沥青:齐鲁 70#石油沥青。

1.2 丙烯酰胺活化胶粉接枝 SBS 的制备

采用质量分数 5% NaOH 溶液清洗废旧胶粉,以去除表面杂质,利用去离子水将碱洗胶粉清洗至中性并烘干,获得 NaOH 处理胶粉(N-WRP);加入 3% N-WRP 质量的橡胶油,搅拌均匀,置于 60 ℃的烘箱保温 3 h,保证其充分溶胀,获得橡胶油处理胶粉(RO-WRP);将去离子水、橡胶油处理胶粉、丙烯酰胺与过硫酸钾按照 20∶2∶1∶0.05 的质量比搅拌均匀,在 65 ℃油浴锅内反应 4 h,反应结束后利用真空抽滤仪将多余水分抽滤干净,并置于 60 ℃烘箱干燥,得到丙烯酰胺活化胶粉(AM-WRP);最后将 8 g AM-WRP,1 g MAH 与 8 g SBS 加入 120 mL 环已烷,在氮气气氛环境,加入引发剂 BPO,待反应结束,减压蒸馏除掉多余溶剂,真空干燥至恒量,得到丙烯酰胺活化胶粉接枝 SBS(AM-WRP-SBS)。

1.3 改性沥青的制备

根据现有研究成果,废旧胶粉的掺量宜选择为沥青质量的 10%~20%。本文中废旧胶粉与活化接枝胶粉的掺量均为沥青质量的 15%。将基质沥青在 140 ℃烘箱内加热直至熔融流动状态,移至 175 ℃加热套内放置,搅拌机搅拌时间 30 min,1000 r/min,期间将 15% 质量分数的 AM-WRP-SBS 加入到熔融基质沥青中;在 180 ℃进行剪切,剪切时间 30~40 min,剪切速率 4500 r/min;在 180 ℃低速搅拌,搅拌时间 30 min,搅拌速率 500 r/min,期间加入沥青 0.1% 的硫磺;将其转移至 180 ℃烘箱内发育 30 min,改性沥青制备完成。

1.4 正交试验设计

由正交试验确定 AM-WRP-SBS 的最佳制备工艺,选取反应温度、反应时间、掺量比例(胶粉/SBS)与溶剂量四因素为研究因素进行 L9(34)正交试验,其因素与水平如 Tab.1 所示。

Tab. 1 Factors and levels of orthogonal tests

Groups	Reaction temperature/℃	Reaction time/h	Admixture ratio (adhesive powder/SBS)	Solvent quantity/mL
1	85	3	1∶1	120
2	90	4	2∶1	200
3	95	5	3∶1	280

1.5　测试与表征

1.5.1　接触角测定:采用光学接触角测试仪(DSA 100)在 25 ℃对不同样品进行测定,每种样品测试 3 个不同位置,取其平均值。

1.5.2　形貌分析:采用荧光显微镜(LW3000LFT-LED)观察不同接枝样品的荧光显微图像[8],由于荧光显微镜拍摄结果为真彩图像,利用 Python 软件将真彩图像转换为灰度图像,设置恰当阈值,将荧光图像转换为二值图像,使用 Image J 软件对二值图像中的微观形态进行量化计算,得到 AM-WRP-SBS 的接枝荧光面积占比和平均光密度值,并进行极差分析;采用场发射扫描电子显微镜(捷克 TESCAN MIRA LMS)观察不同样品的微观形貌,并结合 EDS 能谱分析胶粉表面元素含量。

1.5.3　化学结构分析:利用傅里叶变换红外光谱仪(美国 Thermo Fisher Scientific Nicolet iS20),采用 ATR 模式对样品进行红外光谱分析。扫描波数范围为 400~4000 cm^{-1},分辨率为 4 cm^{-1}。

1.5.4　热稳定性分析:采用热重分析仪(日本 HITACHI STA200)对样品的热稳定性进行测试。实验气氛为氮气,气体流量为 20 mL/min,升温速率为 10 ℃/min,反应温度为 30~800 ℃。

1.5.5　力学性能测试:按照标准《JTG E20—2011》T 0604—2011,T 0605—2011 和 T 0605—2011 对基质沥青及改性沥青进行针入度、延度、软化点试验测定。

1.5.6　流变性分析:参考 AASHTO 试验规程,采用动态剪切流变仪(美国 GeminiIIADS)对基质沥青和复合改性沥青进行温度扫描试验。试验采用 25 mm 平行板,板间距为 1 mm,应变水平为 12%,设置加载频率为 10 rad/s,试验温度为 52~82 ℃,采样间隔温度为 6 ℃。

1.5.7　接枝率测定:采用称量法计算 AM-WRP-SBS 的质量接枝率,其计算公式如式(1)所示

$$R=\frac{m_1-m_0}{m_0} \tag{1}$$

式中:R——AM-WRP-SBS 胶粉的质量接枝率[9];m_0 和 m_1——分别为 AM-WRP 和 AM-WRP-SBS 的质量,g。

2　结果与讨论

2.1　正交试验结果分析

AM-WRP-SBS 制备工艺的正交试验结果见 Tab.2。根据各项影响因素对胶粉接枝改性性能影响趋势进行分析,按照极差大小排列出各项性能指标下的不同因素主次顺序,见 Tab.3,可初步确定胶粉接枝改性的最优水平组合。

由 Tab.2 和 Tab.3 可见,因素 C 对改性胶粉质量接枝率、接触角与荧光面积占比影响最大,掺量比例(胶粉/SBS)决定了改性胶粉的接枝效果及表面润湿性,随着掺量比例(胶粉/SBS)增加,试样的质量接枝率逐渐提高;接触角由于 SBS 中甲基、亚甲基、烯烃等非极性基团的引入呈逐渐增大趋势;荧光性能有波动,但整体变化不大。因此,因素 C 应选择 C3。D 和 A 因素主要是辅助提高接枝效果,其中 D 因素对改性胶粉质量接枝率、接触角与荧光面积占比影响较大,为满足试样接枝要求,因素 D 和 A 应选择 D1,A1。因素 B 对试样平均光密度值影响最大,而对质量接枝率影响最小,为满足接枝率要求,因素 B 优选 B2。因此,选定这 4 个因素正交试验的最佳水平 A1B2C3D1(反应温度 85 ℃,反应时间 4 h,掺量比例(胶粉/SBS)3∶1,溶剂量 120 mL)作为最佳改性条件。

由于 C 因素掺量比例(胶粉/SBS)最佳水平点落在正交试验水平的上限,现需扩大边界范围设计连续性试验进一步研究 C 因素对改性胶粉性能的影响。设定试验条件为反应温度 85 ℃,反应时间 4 h,溶剂量 120 mL,掺量比例(胶粉/SBS)作为唯一变量,根据质量接枝率、接触角、荧光面积占比及平均光密度值测试,进一步确定最优掺量比例(胶粉/SBS),结果如 Fig.1 所示。随着掺量比例(胶粉/SBS)增加,各项测试结果均呈现先增加后减小趋势。当掺量比例(胶粉/SBS)大于 3∶1 时,各项测试结果显著下降,表明掺量比例过大,易交联过度,从而破坏接枝聚合反应,影响接枝效果。掺量比例(胶粉/SBS)为 3∶1 的各项测试结果最佳,符合正交试验结果。

Tab. 2 Orthogonal test results

Groups	Parameter				Factor			
	Reaction temperature/℃	Reaction time/h	Admixture ratio (adhesive powder/SBS)	Solvent quantity/mL	Mass grafting rate/%	Contact angle/(°)	Percentage of fluorescent area/%	Average optical density value
1	85	3	1∶1	120	22.8	105.353	3.52	0.67
2	85	4	3∶1	200	27.1	119.495	5.39	0.43
3	85	5	2∶1	280	14.3	105.280	3.37	0.21
4	90	3	3∶1	280	17.2	106.725	3.93	0.21
5	90	4	2∶1	120	25.5	114.399	4.30	0.21
6	90	5	1∶1	200	22.1	100.638	3.03	0.21
7	95	3	2∶1	200	25.3	109.156	4.11	0.35
8	95	4	1∶1	280	13.2	98.334	2.82	0.42
9	95	5	3∶1	120	25.6	116.819	5.01	0.22

Tab. 3 Orthogonal test polar analysis table

Evaluation indicators	Test number	Factor level				Order of priority of factors	Optimal level combination
		Reaction temperature/℃(A)	Reaction time/h(B)	Admixture ratio (adhesive powder/SBS) (C)	Solvent quantity/mL(D)		
Mass grafting rate/%	k1	22.07	21.83	14.90	22.70	C>D>A>B	A1 B2 C3 D1
	k2	21.70	21.83	23.37	21.37		
	k3	20.53	20.63	26.03	20.23		
	R	22.07	21.83	14.90	22.70		
Contact angle/(°)	k1	110.04	107.08	101.14	112.19	C>D>A>B	A1 B2 C3 D1
	k2	106.96	110.74	109.61	109.46		
	k3	108.10	107.28	114.35	103.45		
	R	3.09	3.66	13.20	8.74		
Percentage of fluorescent area/%	k1	0.04	0.04	0.04	0.04	C>D>A>B	A1 B2 C3 D1
	k2	0.04	0.04	0.03	0.04		
	k3	0.04	0.04	0.05	0.03		
	R	0.01	0.01	0.03	0.02		
Average optical density value	k1	0.30	0.36	0.34	0.36	B>C>D>A	A3 B1 C2 D1
	k2	0.28	0.36	0.35	0.30		
	k3	0.35	0.22	0.24	0.27		
	R	0.07	0.14	0.12	0.09		

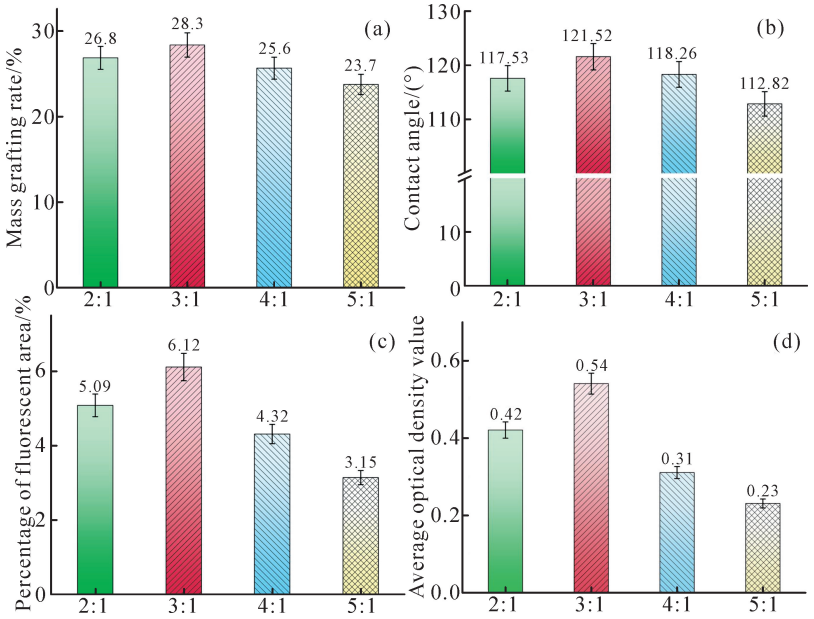


Fig. 1　Sample continuity test with different doping ratios (gum powder/SBS): (a) mass grafting rate; (b) contact angle; (c) fluorescence area share; (d) average optical density

2.2　荧光显微镜分析

根据连续性试验,Fig.2 为 4 种不同掺量比例(胶粉/SBS)AM-WRP-SBS 的荧光图像。由于胶粉自身不发荧光显示为黑色,SBS 在蓝光照射下散发绿色荧光[10]。由 Fig.2 可知,发光 SBS 均匀分布于胶粉表面,呈现清晰的绿色荧光结构,当掺量比例(胶粉/SBS)为 3∶1 时,接枝聚合物分散均匀且荧光强度最强,未出现明显团聚现象,这是由于 SBS 溶解后与颗粒状 AM-WRP 相互交织,二者通过接枝聚合反应相互交联形成稳定的空间结构,对 AM-WRP 产生良好的稳定作用,在蓝光照射下呈现明显荧光,SBS 聚合物与 AM-WRP 边界亲和性较好,且接枝聚合物以凝胶形态分布,形成稳定体系,证明 AM-WRP 与 SBS 成功接枝。随掺量比例(胶粉/SBS)增加,由于胶粉表面接枝率下降,部分 AM-WRP 未能与 SBS 发生接枝聚合,导致接枝聚合物颗粒间的联结强度减小,AM-WRP-SBS 的荧光强度明显减弱。

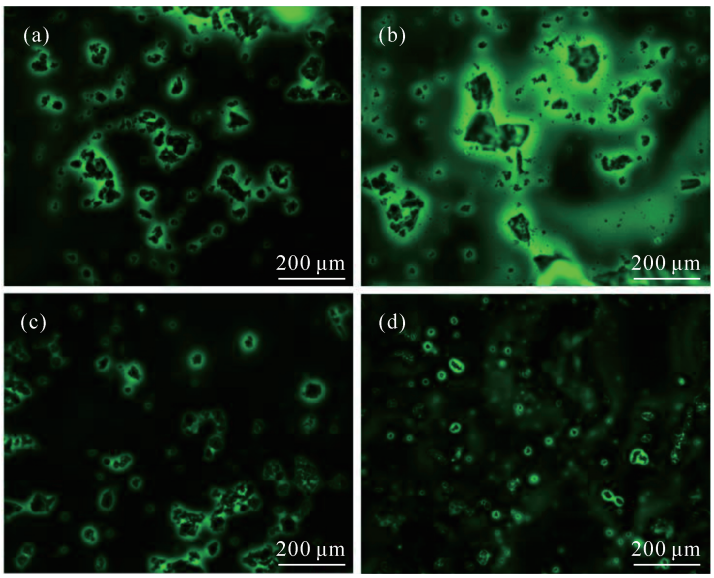


Fig. 2　Fluorescence microscopy images of AM-WRP-SBS prepared with different doping ratios (gum powder/SBS): (a) 2∶1; (b) 3∶1; (c) 4∶1; (d) 5∶1

2.3 SEM 分析

为直观分析废旧胶粉经活化、接枝反应前后表面形貌的变化，采用 SEM 对不同处理阶段的胶粉进行微观表征[11]。由 Fig.3(a)可知，原始胶粉 WRP 其表面致密光滑，分布大小不同的颗粒，归因于 WRP 由废弃轮胎通过剪切粉碎而成，其本身由橡胶、炭黑、无机添加剂与其他杂质共混而成，粉碎过程内部结构分子并未遭到破坏；Fig.3(b)中，N-WRP 经 NaOH 处理侵蚀后孔洞数量增加，表面粗糙，出现细小絮状结构，胶粉颗粒之间呈现絮状物的交联接触，比表面积增大，在一定程度上提高了 N-WRP 的极性与表面活性，这与文献研究结果一致[12]。Fig.3(c)中，RO-WRP 经橡胶油的活化，胶粉颗粒表面呈蓬松状，体积变大，溶胀效果显著；Fig.3(d)中，AM-WRP 经丙烯酰胺活化，其表面突起和凹槽褶皱变多，形成大量微观缝隙，比表面积显著增加，颗粒间距减小。与其他活化胶粉相比，Fig.3(e)中可以看出，AM-WRP 与 SBS 接枝活化改性后，其形貌结构差异明显，大量溶胀胶粉颗粒之间被薄膜状聚合物黏结在一起，构成致密的整体交联网络结构，其表面接枝的 SBS 层清晰可见。整体而言，胶粉颗粒较为均匀的凹陷“嵌合”在聚合物 SBS 基体中，形成交联网状凝胶膜结构。同时，已有研究表明[13]，嵌段聚合物的接枝改性可有效增加胶粉颗粒之间的静电排斥和空间位阻，从而使胶粉颗粒具有更好地分散稳定性及相容性。SEM 分析进一步证明，SBS 成功接枝 AM-WRP，为胶粉与其它共聚物的接枝反应提供了有效借鉴。

为进一步表征胶粉表面接枝改性效果，采用 EDS 对改性前后胶粉表面元素组成及含量进行分析，由 Fig.4 和 Fig.5 可知，WRP 与 AM-WRP-SBS 表面均含有 C，S，O 和 N 元素，活化后胶粉的硫元素含量由未活化的 5.7% 降低至 1.1%，表面含硫量降低 80.7%，说明 NaOH 与 AM 活化工艺破坏了胶粉中的 S═S 和 C═S 键，使胶粉表面发生解聚微脱硫效应[14, 15]。经丙烯酰胺活化和 SBS 接枝后，AM-WRP-SBS 的 C，N 元素含量显著增加，其元素含量分别由 85.2% 和 1.3% 提升至 91.4% 和 3.5%，相较 WRP 分别提升了 7.2% 和 169%，这主要归因于 N-WRP 表面携带的羟基与酰胺基团通过缩合反应生成酰胺化合物，成功活化胶粉表面形成 AM-WRP。同时，基于烯烃-马来酸酐聚合反应，进一步实现极性 SBS 的聚合接枝修饰。因此，胶粉颗粒表面碳分子长链延长，其元素含量发生明显变化；同时，N 元素含量的提升表明胶粉表面极性得到增强。EDS 元素分析证实了 SBS 与 AM-WRP 的接枝聚合反应，与 SEM 分析结果一致。

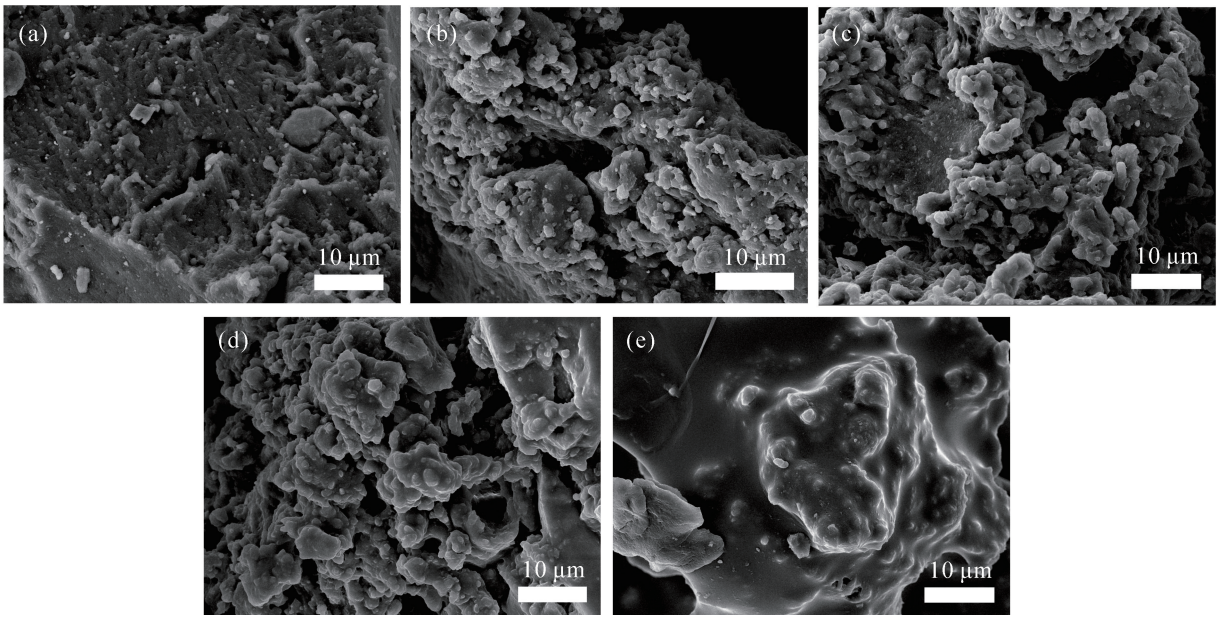


Fig. 3 SEM images of different samples: (a) WRP; (b) N-WRP; (c) RO-WRP; (d) AM-WRP; (e) AM-WRP-SBS

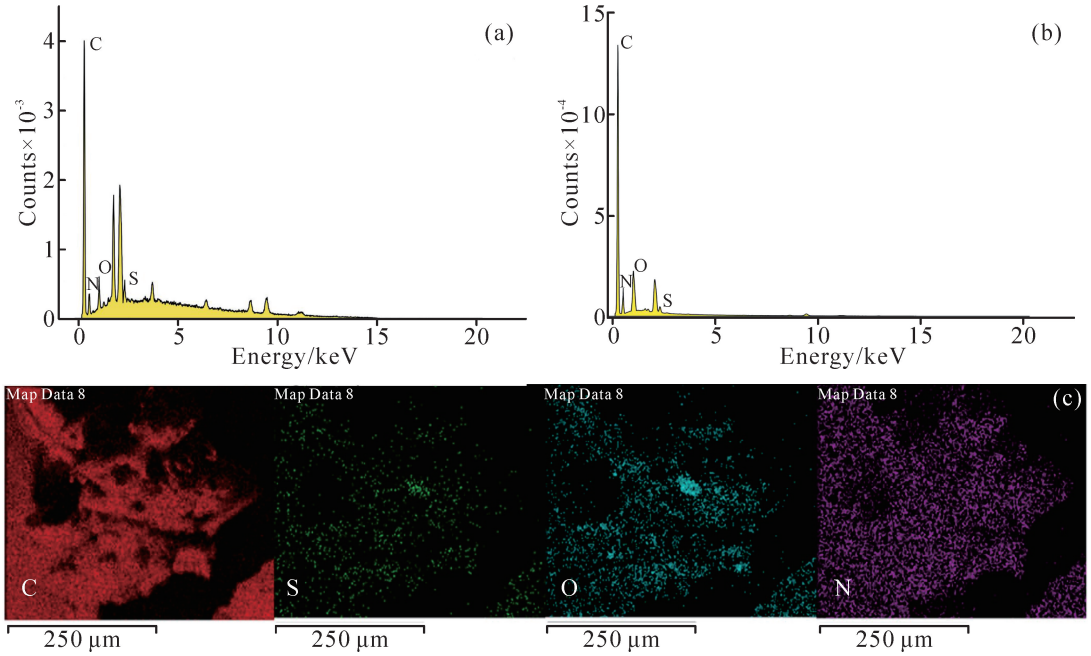


Fig. 4　EDS energy spectrum analysis map with elemental mapping images: (a) WRP energy spectrum analysis; (b) AM-WRP-SBS energy spectrum analysis; (c) AM-WRP-SBS elemental mapping map

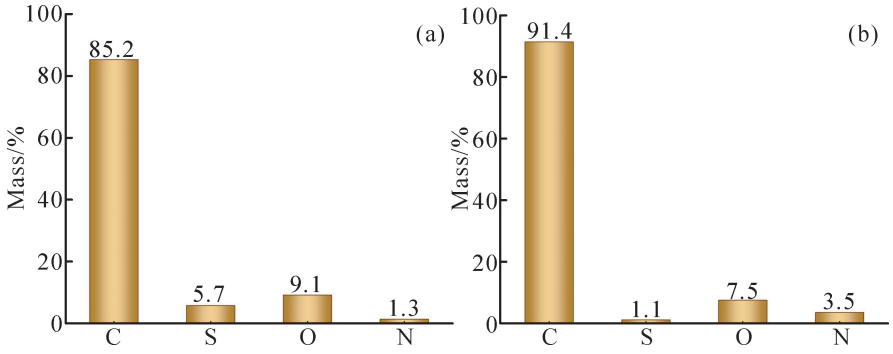


Fig. 5　EDS energy spectrum elemental content analysis: (a) WRP; (b) AM-WRP-SBS

2.4　TGA 分析

热重分析可以检测样品在加热过程中的降解情况,估算材料的有效温度范围,深入了解材料的热降解机理[16]。Fig.6 为不同样品的热重曲线(TGA)及一阶导数曲线(DTG)。

据 Fig.6 和 Tab.4 可知,SBS 改性剂在 350 ℃之前质量几乎未发生变化,当温度达到 500 ℃左右时,SBS 的质量接近于 0,说明此时 SBS 热分解完全,DTG 曲线中唯一的峰值出现在 454 ℃处。从 TGA 曲线可知,WRP 在 N_2 气氛下加热,开始阶段有轻微波动,这是由于轮胎中的极少量水分逸出,此阶段 TGA 曲线保持平直状态;此后进入胶粉热分解的主要失重区,在 200 ℃时开始失重,此时失去的是胶粉中的水分、焦油及增塑剂、有机助剂等;在 300~480 ℃区间内,胶粉质量发生了显著变化,DTG 曲线出现 2 个最大失重率峰值,根据文献报道[17],推断这 2 个峰分别对应胶粉中天然橡胶和合成橡胶的热分解,其中天然橡胶的最大失重率出现在 375 ℃,合成橡胶出现在 426 ℃。对比 WRP,AM-WRP 的起始热分解温度和最大失重率温度均有所降低,主要原因是胶粉表面的酰胺基团在较低温度即开始分解,降低了 AM-WRP 的热分解温度。AM-WRP-SBS 的 DTG 曲线出现了 2 个质量损失速率峰值,归因于接枝在胶粉表面 SBS 的分解,其中 374 ℃对应胶粉中的天然橡胶,453 ℃对应 SBS 聚合嵌段物。对比 WRP,AM-WRP 和 AM-WRP-SBS 的残留质量分数逐渐降

低,分别为 25.4% 与 16.3%,说明通过丙烯酰胺活化与 SBS 的接枝聚合改性后,WRP 得到深度炭化及接枝改性造成的表面分子结构重排。

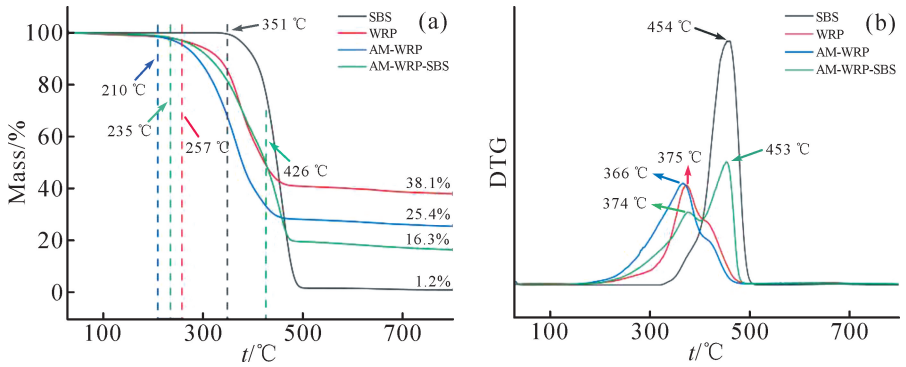


Fig. 6 (a) TGA and (b) DTG profiles of different samples

Tab. 4 Thermal decomposition temperatures and residual mass fractions of SBS, WRP and WRP-modified

Groups	Initial decomposition temperature/℃	Maximum mass loss rate temperature/℃	Residual mass fraction at 800 ℃/%
SBS	351	454	1.2
WRP	257	375	38.1
AM-WRP	210	366	25.4
AM-WRP-SBS	235	453	16.3

2.5 FT-IR 分析

为证明 SBS 成功接枝在 AM-WRP 表面,利用 FT-IR 分析不同修饰过程胶粉表面共聚物的化学键或官能团的信息,测试结果见 Fig.7。由 Fig.7 可知,对比 3 种胶粉,2913 cm^{-1} 和 2842 cm^{-1} 是 CH_2 中 C—H 反对称与对称伸缩振动;与 WRP 相比,AM-WRP 的红外吸收光谱在 1590 cm^{-1} 处出现 1 个新的吸收峰,归因于丙烯酰胺的修饰引入的 N—H 面内弯曲振动引起。红外光谱证实了丙烯酰胺的存在,这主要是由于橡胶粉进行丙烯酰胺活化时利用过硫酸钾作引发剂,借助过硫酸钾在高温热分解形成的硫酸根离子与橡胶分子链末端的高活性烯丙基作为活性位点进行了活化聚合,说明丙烯酰胺活化胶粉的成功制备[18]。对比 AM-WRP, AM-WRP-SBS 在 1868 cm^{-1} 处较强的特征吸收带源于环状酸酐基团 C═O 键的不对称伸缩振动,酸酐基团中 C—O 键的伸缩振动出现在 1243 cm^{-1} 和 1069 cm^{-1} 处,表明共聚物中存在环状酸酐基团且含量较高。685~905 cm^{-1} 区域内新出现的吸收峰是芳香族 C—H 键的面外弯曲振动[19],表明共聚物中含有苯环基团。在 961 cm^{-1} 和 905 cm^{-1} 处可观察到 SBS 的特征吸收峰,分别归属于丁二烯(—CH═CH—)双键中 C—H 的弯曲振动和苯环的 C—H 振动。3070 cm^{-1} 和 3015 cm^{-1} 处的吸收峰分别对应苯环中 —CH 和 ═CH 基团的伸缩振动。

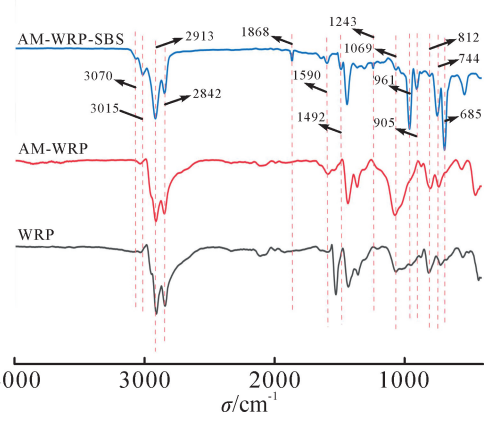


Fig. 7 FT-IR spectra of gum powder in different activation stages

基于以上特征峰,可以断定合成的接枝共聚物是 SBS-马来酸酐-胶粉共聚物。这主要是胶粉表面存在酰胺基团与 SBS 之间的自由基反应导致,此过程中,BPO 为自由基引发剂,MAH 作为 AM-WRP 与

SBS 之间的桥梁纽带,反应过程如 Fig.8 所示,Fig.8(a)中,BPO 在加热条件下分解成苯基活性基团;Fig.8(b)中,苯基活性基团取代 AM-WRP 主链酰胺基团的 1 个氢原子,形成 AM-WRP 自由基;Fig.8(c)中,AM-WRP 自由基与 MAH 发生反应,形成连接琥珀酸酐单元的大分子自由基,MAH 作为桥梁纽带连接到 AM-WRP 表面;Fig.8(d)中,SBS 经加热聚苯乙烯嵌段逐渐软化导致交联结构消失,SBS 嵌段共聚物呈现熔融分散状态;最终经烯烃-马来酸酐聚合反应 (Fig.8(e)),实现了 AM-WRP 与 SBS 的自由基接枝聚合,这与红外分析结果是一致的。

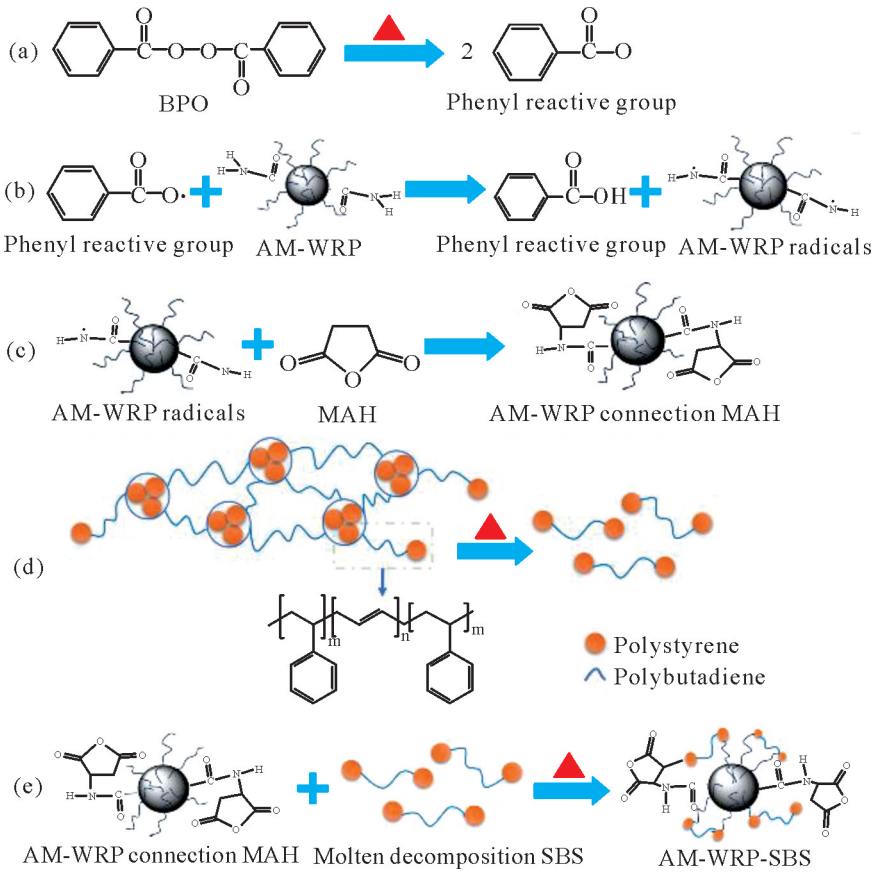


Fig. 8　AM-WRP-SBS reaction mechanism diagram

2.6　沥青性能试验

现选择基质沥青、WRP 改性沥青、AM-WRP 改性沥青及最优配比 AM-WRP-SBS 制备的改性沥青进行三大指标试验与 DSR 测试。由 Tab.5 和 Fig.9 可知,与 WRP 和 AM-WRP 相比,AM-WRP-SBS 改性沥青三大指标均有较大程度改善,尤其是软化点与低温延度,这是由于活化胶粉与 SBS 发生接枝聚合反应后形成整体结构,二者的协同作用有利于 AM-WRP-SBS 在沥青基体的溶胀、分散及发育,实现改性剂在沥青内部的均匀分布,构成稳定的网状交联体系,提升其高低温性能。

Tab. 5　Performance index of different modified asphalt

Groups	Needle penetration at 25 ℃/0.1 mm	5 ℃ Ductility/cm	Softening point/℃
Matrix asphalt	72	11	46
WRP modified asphalt	65	12	51
AM-WRP modified asphalt	61	16	57
AM-WRP-SBS modified asphalt	52	36	68

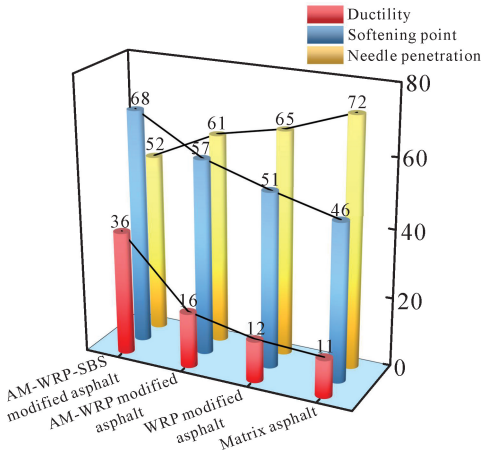


Fig. 9 Test results of three major indexes for different modified asphalt

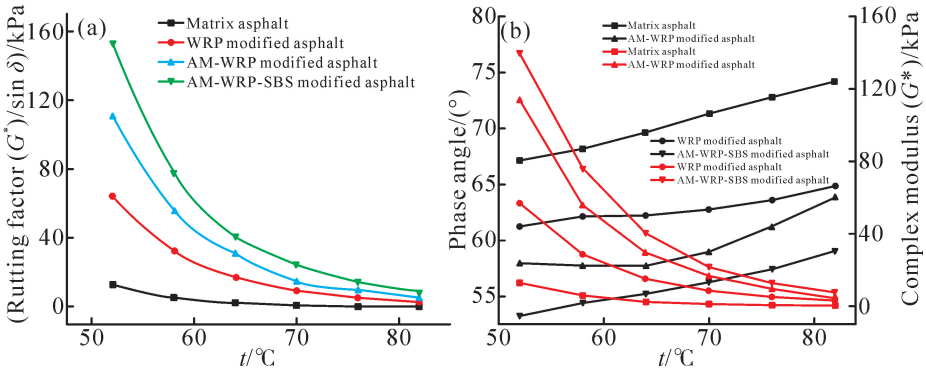


Fig. 10 Temperature scanning test results of different modified asphalt: (a) rutting factor; (b) complex modulus and phase angle

如 Fig.10 所示,随着温度升高,改性沥青的车辙因子与复数模量均显著降低,沥青相位角增大,表明温度升高增强沥青流动特性,沥青弹性性能损耗严重,不利于沥青路面的使用。相同温度下,AM-WRP-SBS 改性沥青的车辙因子最大,相位角最小,其高温抗车辙性能与抗变形能力最佳,这是由于 AM-WRP-SBS 在沥青中经剪切加工,胶粉加速脱硫、分散,SBS、胶粉吸收沥青轻质组分发生溶胀,复合改性剂经溶胀-脱硫降解-交联与沥青之间通过分子键连接,与沥青融合的更充分;同时,SBS 组分形成的网状结构解决了胶粉分散不充分的缺点,减弱了胶粉颗粒带来的应力集中,从而提升了其高温性能。

3 结论

本文基于自由基聚合方法,揭示了活化胶粉与 SBS 接枝聚合的作用机制,研究了 AM-WRP-SBS 复合材料的疏水性、发光性、热稳定性及对改性沥青基本性能及流变性能的影响,得到以下结论。

(1)活化胶粉与 SBS 通过自由基聚合法形成化学键紧密结合,实现了在活化胶粉表面接枝 SBS,制得一种高性能复合材料 AM-WRP-SBS,其表面接触角最大达到 121.5°,疏水效果显著增强。

(2)活化胶粉表面的接枝 SBS 层清晰可见,AM-WRP-SBS 复合材料分布均匀且呈现明显发光性,边界亲和性好,可有效参与改性沥青内部交联网络结构的形成。

(3)AM-WRP-SBS 改性沥青整体性能优于其他改性沥青,其车辙因子与软化点大幅提升,低温延度显著增强,AM-WRP-SBS 复合材料提高了改性沥青的低温抗裂性及高温稳定性,具有显著实用价值与社会意义。

参考文献:

[1] Dwivedi C, Manjare S, Rajan S K. Recycling of waste tire by pyrolysis to recover carbon black: alternative & environment-friendly reinforcing filler for natural rubber compounds[J]. Composites Part B: Engineering, 2020, 200: 108346.

[2] 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 D Y, Liu Z H, Li X, *et al*. Role andmechanism of thiol compound A/lauric acid for accurate desulphurisation of waste rubber powder[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2022, 38(10): 103-109.

[3] Liang M, Xin X, Fan W, *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.

[4] Liu J, Liu P, Zhang X, *et al*. Fabrication of magnetic rubber composites by recycling waste rubber powders via a microwave-assisted in situ surface modification and semi-devulcanization process[J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 295: 73-79.

[5] Liu B, Li J, Han M, *et al*. Properties of polystyrene grafted activated waste rubber powder (PS-ARP) composite SBS modified asphalt[J]. Construction and Building Materials, 2020, 238: 117737.

[6] Wang X P, Hong L, Wu H J, *et al*. Grafting waste rubber powder and its application in asphalt[J]. Construction and Building Materials, 2021, 271: 121881.

[7] Kong P, Chen X, Xu G, *et al*. Preparation and characterization of maleic anhydride-grafted desulfurization rubber powder by free-radical polymerization[J]. Polymer Engineering & Science, 2021, 61: 2567-2575.

[8] Ghosh S K, Abdullah F, Mukherjee A. Fabrication and fluorescent labeling of guar gum nanoparticles in a surfactant free aqueous environment[J]. Materials Science and Engineering: C, 2015, 46: 521-529.

[9] 张寅清, 张琛, 李翠红, 等. 聚苯乙烯接枝胶粉对改性沥青性能的影响[J]. 环境工程学报, 2020, 14(2): 490-497.
Zhang Y Q, Zhang C, Li C H, *et al*. Impacts of polystyrene grafting modified crumb tire rubber on the property of modified bitumen[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2020, 14(2): 490-497.

[10] Kong P, Xu P G, Yang J Y, *et al*. Study on storage stability of activated reclaimed rubber powder modified asphalt[J]. Materials, 2021, 14: 4684.

[11] Jiang H, Liu Y, Muhammad Y, *et al*. Preparation and evaluation of performance and mechanism of gallic acid-rubber powder-microalgae bio-oil/styrene block copolymers composite modified asphalt[J]. Arabian Journal for Science and Engineering, 2023, 48: 5229-5242.

[12] 苑志凯. 废旧胶粉的活化改性及其对水泥胶砂性能的影响研究[D]. 北京: 北京建筑大学, 2020.
Yuan Z K. Study on activation modification of waste rubber powder and its effect on the performance of cement mortar[D]. Bejing: Bejing University of Civil Engineering and Architecture, 2020.

[13] 刘子荣, 刘海, 刘祥贵, 等. 废旧胶粉改性及其在聚合物中的应用[J]. 现代塑料加工应用, 2024, 36(2): 44-46.
Liu Z R, Liu H, Liu X G, *et al*. Modification of waste rubber powder and its application in polymer[J]. Modern Plastics Processing and Applications, 2024, 36(2): 44-46.

[14] 申全军, 任海庆, 商红发, 等. 废胶粉改性机理及脱硫再生工艺概述[J]. 合成材料老化与应用, 2023, 52(6): 111-116.
Shen Q J, Ren H Q, Shang H F, *et al*. Overview of modification mechanism and desulfurization regeneration process of waste rubber powder[J]. Synthetic Materials Aging and Application, 2023, 52(6): 111-116.

[15] 张明, 吴俊青, 刘俊亮. 废弃橡胶胶粉化工艺及胶粉再生利用研究进展[J]. 橡胶工业, 2020, 67(1): 3-9.
Zhang M, Wu J Q, Liu J L. Development of rubber powder processing and applications of waster rubber[J]. China Rubber Industry, 2020, 67(1): 3-9.

[16] Liang H, Gaagne J D, Faye A, *et al*. Ground tire rubber (GTR) surface modification using thiol-ene click reaction: polystyrene grafting to modify a GTR/polystyrene (PS) blend[J]. Progress in Rubber, Plastics and Recycling Technology, 2020, 36: 81-101.

[17] 袁林新. 胶粉 SBS 复合高黏改性沥青性能及机理研究[D]. 成都: 西南交通大学, 2022.
Yuan L X. Research on properties and mechanism of crumb rubber/SBS composite high-viscosity modified asphalt[D]. Chengdu: Southwest Jiaotong University, 2022.

[18] 马云龙. 基于废橡胶粉接枝活化的改性沥青制备及性能研究[D]. 长沙: 长沙理工大学, 2018.
Ma Y L. Research on the preparation and properties of modified asphalt based on grafting activation of waste rubber powder[D]. Changsha: Changsha University of science technology, 2018.

[19] Xia C, Guo Y, Lü S, *et al*. Investigation on performance and mechanism of grafting activated waste leather powder modified asphalt[J]. Construction and Building Materials, 2022, 320: 126208.

Preparation of Grafted Styrene-Butadiene-Styrene Block Copolymer from Waste Rubber Powder and Its Application in Asphalt

Yijun Tang[1], Wennuan Sun[2], Wei Tang[2], Huadong Sun[1], Laixue Pang[1], Jiefen Kang[1,3], Yongling Ding[1]

(*1. School of Transportation and Civil Engineering, ShandongJiaotong University, Jinan 250357, China; 2. Yantai City Drainage Service Center, Yantai 264013, China; 3. China Building Materials Suzhou Waterproof Research Institute Co., LTD, Suzhou 215004, China*)

ABSTRACT: In order to improve the recycling value of solid waste adhesive powder and promote the preparation and research of new composite modifiers, based on free radical polymerization, a three-level four-factor orthogonal test was designed to optimize the best combination of comprehensive performance for the surface modification of adhesive powder, and grafting performance, hydrophobicity and luminescence performance of adhesive powder were investigated. The high and low temperature performance of modified asphalt was analyzed by three major indexes and dynamic shear rheological test (DSR). The results show that the optimal modification parameters are reaction temperature of 85 ℃, reaction time of 4 h, doping ratio (rubber powder/SBS) of 3∶1, solvent amount of 120 mL. The use of scanning electron microscope (SEM) on the surface of AM-WRP-SBS micro-morphological observation, reveals that grafted SBS is distributed on the surface of AM-WRP-SBS in a dense crosslinked mesh structure. Compared with WRP, the contents of C and N elements are increased by 7.2% and 169%, respectively. Contact angle test shows that AM-WRP-SBS has obvious hydrophobic properties and the maximum contact angle of 121.5°. With the aid of fluorescence microscopy, green fluorescence was observed on the surface of AM-WRP-SBS, and the infrared spectroscopy confirms the existence of N—H bonds and C═C bonds on its surface, proving that the grafting of SBS and activated gel powder was successful. It can be known from the control test that the high temperature stability and low-temperature ductility of AM-WRP-SBS modified asphalt are significantly enhanced.

Keywords: waste rubber powder; styrene-butadiene-styrene block copolymer; grafting; composite material; orthogonal test