

doi: 10.3969/j.issn.1002-0268.2020.12.001

不同活化温度橡胶沥青微观结构特性与 宏观性能联系研究

张广泰, 易 宝, 张晓旭, 章金鹏
(新疆大学 建筑工程学院, 新疆 乌鲁木齐 830047)

摘要:为探讨不同活化温度下橡胶改性沥青微观结构特性与宏观力学性能之间的联系,通过红外光谱试验,在常规性能试验、动态剪切流变试验以及多应力蠕变恢复试验的基础上,得到橡胶改性沥青的微观结构和宏观力学性能变化规律,建立两者之间的联系;并通过灰色关联分析,得到橡胶改性沥青不同活化温度与宏观力学性能和微观结构指标与宏观力学指标之间的关联程度。结果表明:在红外光谱下,胶粉的活化主要改变了橡胶改性沥青在 $1\,030\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,600\text{ cm}^{-1}$ 处亚砷基和丁二烯基两处官能团的伸缩振动区强度;随着活化温度的升高,红外光谱中亚砷基($\text{S}=\text{O}$)和丁二烯基($\text{C}=\text{C}$)指数逐渐降低,抗车辙因子($G^*/\sin\delta$)、蠕变回复率 $R3.2$ 呈现逐渐降低的趋势,损耗因子($\tan\delta$)、不可回复蠕变柔量 $J_{nr3.2}$ 呈现逐渐升高的趋势。通过微观和宏观指标之间的关系模型可知,橡胶改性沥青 $\text{S}=\text{O}$ 指数与宏观力学性能均有较好的相关性,其中与延度之间的线性相关性最好,可决系数 R^2 为 $0.888\,0$; $\text{C}=\text{C}$ 指数与 $135\text{ }^\circ\text{C}$ 时布氏黏度的线性相关性最好,可决系数 R^2 为 $0.990\,9$,与针入度之间的相关性则较差。由灰色关联分析得到在活化温度为 $70\text{ }^\circ\text{C}$ 时橡胶改性沥青的综合力学性能最优, $\text{S}=\text{O}$ 指数与 $135\text{ }^\circ\text{C}$ 布氏黏度关联程度最好, $\text{C}=\text{C}$ 指数与软化点关联程度最好。

关键词:道路工程;活化温度;灰色关联分析;橡胶沥青;微观结构

中图分类号:U416

文献标识码:A

文章编号:1002-0268(2020)12-0001-08

Study on Relationship between Microstructure Properties and Macro-mechanical Characteristics of Rubber Asphalt at Different Activation Temperatures

ZHANG Guang-tai, YI Bao, ZHANG Xiao-xu, ZHANG Jin-peng
(School of Architectural Engineering, Xinjiang University, Urumqi Xinjiang 830047, China)

Abstract: In order to explore the relationship between the microstructure properties and the macro-mechanical characteristics of rubber modified asphalt at different activation temperatures, on the basis of conventional performance testing, dynamic shear rheological test and multi-stress creep recovery test, the change rules of microstructure and macro-mechanical characteristics of rubber modified asphalt are obtained and the relationship between them is established through infrared spectrum test. The correlation degree of different activation temperatures with macro-mechanical characteristics and micro-structural indicators of rubber modified asphalt is obtained through grey correlation analysis. The result shows that (1) Under the infrared spectrum, the activation of the rubber powder mainly changed the strength of the stretching vibration zone of the sulfoxide group and the butadienyl group at $1\,030\text{ cm}^{-1}$ and $1\,600\text{ cm}^{-1}$ of the rubber modified asphalt respectively. (2) With the increase of activation temperature, the indicators of sulfoxide group ($\text{S}=\text{O}$) and butadienyl group ($\text{C}=\text{C}$) gradually decrease, the anti-rutting factor $G^*/\sin\delta$ and the creep recovery rate $R3.2$ show the gradual decrease trend, while the loss factor $\tan\delta$ and the non-recoverable creep

收稿日期:2019-09-03

基金项目:国家自然科学基金项目(51568064)

作者简介:张广泰(1963-),男,新疆伊犁人,教授。(zgtlxh@126.com)

compliance $J_{nr3.2}$ show the gradually increase trend. (3) From the relationship model between micro and macro indicators, it can be seen that the $S = O$ indicator of rubber modified asphalt has a good correlation with the macro mechanical characteristics, among them, $S = O$ shows the best linear correlation with the ductility, and the determination coefficient R^2 is 0.888 0. The $C = C$ indicator shows a best linear correlation with Brookfield viscosity at 135 °C, and the determination coefficient R^2 is 0.990 9. It has a poor correlation with the penetration degree. (3) The gray correlation analysis shows that the comprehensive mechanical properties of rubber modified asphalt are the best when the activation temperature is 70 °C. The $S = O$ indicator has the best correlation with the Brookfield viscosity at 135 °C, and the $C = C$ indicator has the best correlation with the softening point.

Key words: road engineering; activation temperature; grey correlation analysis; rubber asphalt; microstructure

0 引言

废旧橡胶轮胎由于其独特的力学和温度特性,加工成胶粉应用于道路工程,可以大幅提高沥青路面性能^[1-2]。然而传统橡胶沥青因橡胶分子化学交联的存在,相容性很差,使用传统橡胶沥青的路面其稳定性并非十分良好^[3]。橡胶粉经过活化后制得的橡胶改性沥青,其性能则明显优于传统橡胶沥青。根据国家相关《办法》规定,废机油、柴油、重油等均属于国家规定的危险废物,然而废机油中含有大量的轻质组分,能够很好地对胶粉进行活化。胶粉活化是为了增强胶粉和沥青之间的相容性,增加胶粉在沥青中的溶胀效果,使胶粉在其表面形成新的活性基团。这种新生成的活性基团能够与沥青中的轻质组分发生反应,使得沥青与胶粉更紧密地结合,从而提高了改性沥青的稳定性,扩大了橡胶在道路工程的应用^[4-6]。

国内外对胶粉的活化早有研究,陈戈^[7]采用次氯酸钠对橡胶粉进行活化,得到活化可增加胶粉与沥青之间的接触面积,使得胶粉表面活性增大,而活化后的胶粉可显著降低橡胶沥青的黏度。肖鹏飞^[8]对胶粉进行微波活化后研究改性沥青热稳定性变化规律,得到活化 90 s 时,改性沥青的热稳定性最好,胶粉微波活化可以改善沥青的热稳定性和高温抗车辙能力。何东坡等^[9]使用汽油对胶粉进行活化,得到汽油活化过的胶粉能够更好地改善橡胶改性沥青的低温性能和弹性恢复性能,并且有益于改善高掺量下橡胶改性沥青高温性能。Shatanawi 等^[10]采用过氧化氢对胶粉进行活化,得到活化后较未活化的橡胶改性沥青储存稳定性显著提高。Biro^[11]通过糠醛对胶粉进行活化,得到橡胶改性沥青的储存稳定性明显提高,糠醛可使改性沥青中的胶核更好地

发生溶胀。Arshad^[12]通过加入废机油研究老化沥青性能的变化规律,得到废机油的加入使得老化沥青硬度得到改善,同时可以降低黏度,提高流动性能。

根据国内外的研究现状来看,大多数研究集中在使用不同方法对胶粉进行活化,研究活化方法的改性效果,却并未对经过活化后制得的橡胶改性沥青建立微观与宏观之间的联系。沥青的宏观性能由微观结构所决定,只有通过微观机理的分析、认知与理解,才能准确分析预测沥青宏观性能并对沥青性能做出更好的改善。因此,选用废机油对胶粉进行活化,借助红外光谱试验,结合流变试验,研究不同活化温度下改性沥青的微观结构变化和宏观力学性能,并建立两者之间的联系,通过灰色关联分析,得到微观结构指标与宏观力学指标之间的关联程度,为废旧橡胶的再次利用提供更好的依据。

1 原材料及试验方法

1.1 原料

沥青选用 AH-50 重交通道路石油沥青,其基本物理指标的测试按照 JTG E20—2011 进行,废机油购自汽车 4S 维修站,主要成分包括基础油和防锈剂、分散剂等添加剂,废胶粉采用 60 目卡车轮胎橡胶粉,基本参数见表 1~表 3。

表 1 AH-50 重交通道路石油沥青技术标准

Tab. 1 Technical criterion for AH-50 heavy traffic road petroleum asphalt

试验项目	试验结果	技术要求
针入度 (25 °C, 100 g, 5 s)/(0.1 mm)	49	40~60
软化点/°C	47	≥45
延度 (5 cm/min, 10 °C)/cm	20.6	≥10
黏度 (135 °C)/(Pa·s)	0.726	实测

表 2 废机油性能参数

Tab. 2 Performance parameters of waste oil

温度/℃	动力黏度/ (mPa · s)	密度/ (g · mL ⁻¹)	杂质含量/%	闪点/℃
25	56	0.906	0.36	230
40	91			

表 3 胶粉主要化学成分

Tab. 3 Main chemical composition of rubber powder

成分	丙酮提取物	橡胶烃	炭黑	灰分
质量百分数/%	4.7	54.8	28.6	11.9

1.2 制备工艺

将质量比为 3:1 的卡车轮胎胶粉与废机油充分混合后, 置于温度分别为 70, 100, 130 ℃ 的烘箱内 1 h 进行活化, 将活化后的胶粉以 20% 掺量缓慢加入到温度为 170 ~ 180 ℃ 的基质沥青 (BA, Base Asphalt) 中, 调节剪切机转速至 3 000 ~ 4 000 r/min, 高速剪切 1 h, 得到橡胶改性沥青。

试验设未活化橡胶沥青为对照组, 简称 RA (Rubberized Asphalt)。

1.3 试验方法

红外光谱试验: 选用 TENSOR 27 傅里叶变换红外光谱仪, 主要分析 2 000 ~ 600 cm⁻¹ 的区域。布氏黏度试验: 采用旋转黏度仪, 按 GB/T 0625—2000 测试, 选择 27# 转子, 质量为 12.5 g, 转速 20 r · min⁻¹。动态剪切流变试验: 在 AR-1500ex 流变仪上进行, 选用 8 mm 和 25 mm 的转子, 转子距 DSR 夹具下平行板距离为 1 mm。DSR 试验采用频率扫描 (0.1 ~ 30 Hz), 温度区间为 5 ~ 75 ℃。多应力蠕变恢复试验: 在 AR-1500ex 流变仪上进行, 将试样在 0.1 kPa 应力水平下加载 1 s 后卸载, 回复时间为 9 s, 循环 10 次试验, 然后在 3.2 kPa 应力水平下循环 10 次试验, 2 个加载应力之间不发生间歇^[13]。

2 试验结果与分析

2.1 红外光谱测试

红外吸收光谱的谱图可以用来分析物质可能的分子结构, 确定有机化合物含有的官能团和推测可能发生的化学反应过程。图 1 反映了不同活化温度下的橡胶改性胶沥青 FTIR 图谱的变化规律。由图 1 可知, 不同活化温度下橡胶改性沥青的官能团变化主要发生在 1 030 cm⁻¹ 和 1 600 cm⁻¹ 处, 而这两处分别是亚砷基和丁二烯基团伸缩振动区。

采用基线法测得各特征峰面积, 由指数计算公式^[14]:

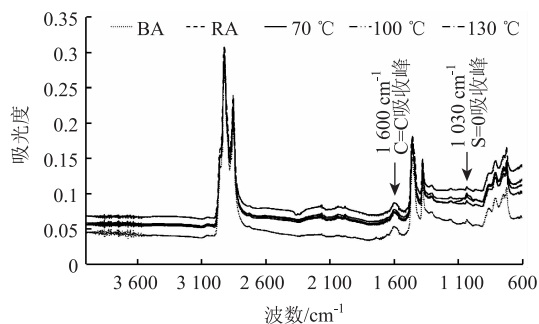


图 1 橡胶改性沥青 FTIR 图谱

Fig. 1 FTIR spectrum of rubber modified asphalt

亚砷基指数:

$$I_{S=O} = \frac{\text{亚砷基峰区(以 } 1\,030\text{ cm}^{-1} \text{ 为中心) 面积}}{2\,000 \sim 600\text{ cm}^{-1} \text{ 之间的峰区面积}},$$

丁二烯基指数:

$$I_{C=C} = \frac{\text{丁二烯基峰区(以 } 1\,600\text{ cm}^{-1} \text{ 为中心) 面积}}{2\,000 \sim 600\text{ cm}^{-1} \text{ 之间的峰区面积}}。$$

可得到亚砷基和丁二烯基指数, 用特征峰指数来定量分析特征官能团的含量变化。在表 4 中分析了胶粉改性沥青两个具有代表性的官能团 S = O 与 C = C 峰面积指数在不同活化温度时的变化。

表 4 S = O、C = C 峰指数表

Tab. 4 Peak indicators of S = O and C = C

特征峰指数	BA	RA	70 ℃	100 ℃	130 ℃
S = O 指数/×10 ⁻⁴	20.16	27.35	25.39	11.70	7.78
C = C 指数/×10 ⁻⁴	19.13	21.44	19.96	19.27	18.58

由表 4 可知, 未活化的橡胶改性沥青与基质沥青相比, S = O 和 C = C 指数均较高, 这是因为胶粉内橡胶烃中硫在沥青制备过程时发生脱硫反应, 交联硫键 C - S 和 S - S 断裂, 形成 S = O 和 C = C 基团, 吸光度升高, 其指数较大。经过废机油活化后的胶粉, 废机油中的有机酸、胶质等化学物质会与胶粉中的烃类化合物反应, 从而生成伸缩振动区段更大的饱和性酮类化合物。随着活化温度的升高降解反应加剧, 导致橡胶分子的主链发生断裂, 1 030 cm⁻¹ 和 1 600 cm⁻¹ 处吸光度降低, 进而引起 S = O 和 C = C 指数降低, 使其随活化温度升高呈现降低的趋势。

2.2 常规性能测试

对不同活化温度下制备的橡胶沥青进行针入度、软化点、10 ℃ 延度试验, 以及 135 ℃ 和 180 ℃ 布氏黏度试验, 试验数据见表 5。

表 5 橡胶改性沥青常规性能

Tab. 5 Conventional properties of rubber modified asphalt

活化温度	RA	70 ℃	100 ℃	130 ℃
针入度 (25 ℃, 100 g, 5 s)/ (0.1 mm)	40.0	41.5	53.2	50.2
软化点/℃	60.2	58.2	55.2	56.1
延度 (5 cm/min, 10 ℃)/cm	113	135	154	182
135 ℃ 布氏黏度/(Pa·s)	6.38	4.14	2.44	1.39
180 ℃ 布氏黏度/(Pa·s)	0.944	0.732	0.572	0.516

由表 5 可知,较未活化的橡胶改性沥青,活化后的橡胶改性沥青针入度和延度普遍升高,软化点和布氏黏度普遍降低。随着活化温度的不断升高,针入度呈现先增加后减小的趋势,在 100 ℃ 时达到最大;软化点呈现先减小后增加的趋势,在活化温度为

100 ℃ 时达到最低,为 55.2 ℃;而 135 ℃ 和 180 ℃ 布氏黏度则呈现随活化温度升高逐渐降低的趋势。这是由于废机油活化增加了沥青中的轻质组分,使得胶粉与沥青的反应更加充分,而活化温度的升高加速了胶粉脱硫降解,从而降低了胶核之间的交联作用。

表 6 为 S = O 和 C = C 指数与常规性能指标之间的关系。由表可知,随着 S = O 和 C = C 指数的增加,针入度和延度呈现降低的趋势,软化点、135 ℃ 和 180 ℃ 布氏黏度呈现升高的趋势,其中 S = O 指数与延度线性相关性最好,可决系数为 0.888 0; C = C 指数与 135 ℃ 布氏黏度线性相关性最好,可决系数为 0.990 9;而与针入度的可决系数为 0.676 4,这可能是由于胶核的原因使得针入度试验数据产生差异。

表 6 S = O、C = C 指数与常规性能之间的关系

Tab. 6 Relationship between indicators of S = O or C = C and conventional performance

常规性能	亚砷基 (S = O) 指数/($\times 10^{-4}$)		丁二烯基 (C = C) 指数/($\times 10^{-4}$)	
	关系模型	可决系数 (R ²)	关系模型	可决系数 (R ²)
针入度/(0.1 mm)	$y = -0.6208x + 57.433$	0.878 9	$y = -4.3504x + 132.41$	0.676 4
软化点/℃	$y = 0.2069x + 53.689$	0.816 8	$y = 1.6664x + 24.411$	0.829 5
延度/cm	$y = -2.8234x + 196.98$	0.888 0	$y = -23.197x + 605.58$	0.938 7
135 ℃ 布氏黏度/(Pa·s)	$y = 0.2092x - 0.1894$	0.879 3	$y = 1.7746x - 31.571$	0.990 9
180 ℃ 布氏黏度/(Pa·s)	$y = 0.0182x + 0.3626$	0.857 4	$y = 0.1557x - 2.3935$	0.983 7

2.3 动态剪切流变试验

频率扫描试验可以用来模拟车辆在路面行驶速度的快慢,10 Hz 的加载频率等效于车辆在 60 km/h 行驶速度下对路面的作用效果,而低频 0.1 Hz 可以

模拟渠化交通低速行驶车辆^[15]。本试验以 25 ℃ 为参考温度,以 Sigmoidal 模型^[16]与 Double Logistic 模型^[17]得到复数剪切模量主曲线与相位角主曲线,如图 2 所示。

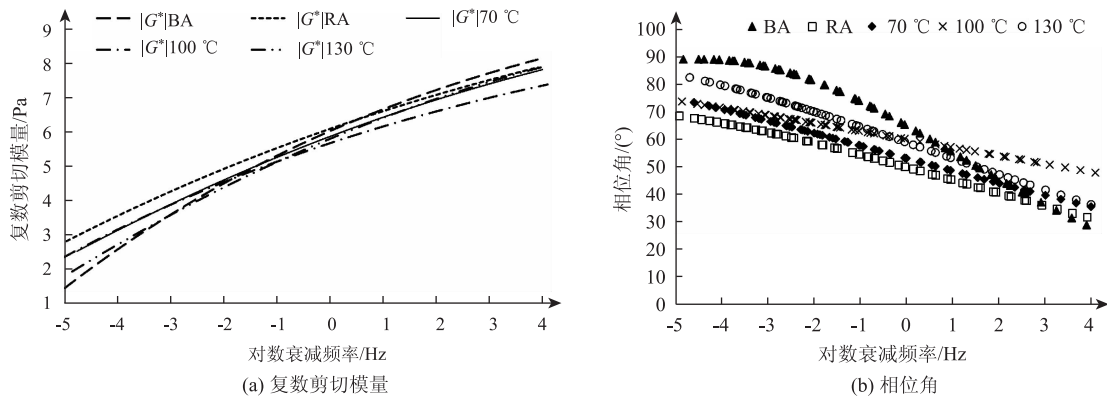


图 2 复数剪切模量与相位角主曲线

Fig. 2 Principal curves of complex shear modulus and phase angle

由图 2 可知,在低频加载时,未活化的橡胶改性沥青相位角最小,说明在车辆低速荷载作用下,未活化的橡胶改性沥青有更好的抵抗高温变形的能力。随着加载频率不断增加,各沥青的相位角呈现逐渐减小、复数剪切模量呈现逐渐增大的趋势,说

明在高速行驶条件下,沥青的弹性比例成分逐渐增大,抵抗永久变形能力逐渐增强。

试验取 25 ℃、10 Hz 加载频率,得到改性沥青抗车辙因子与相位角,如表 7 所示。

由表 7 可知,随着活化温度不断升高, $G^*/\sin \delta$

呈现逐渐降低、 $\tan \delta$ 逐渐增加的趋势, 这是因为废机油活化可使沥青中轻质组分含量增高, 轻质组分能够与橡胶颗粒表面形成的活性基团更充分地发生反应, 使胶粉均匀地分散在沥青中, 从而使得橡胶改性沥青的低温性能提高。由于活化剂的溶胀作用, 溶于沥青中的橡胶颗粒胶核尺寸变小, 从而橡胶改性沥青的弹性性能变差。对于未活化的橡胶改性沥青, 因其胶核尺寸较大, 为沥青弹性性能的提高做出了贡献, 故其 $G^*/\sin \delta$ 较高, $\tan \delta$ 较小。

表 7 橡胶改性沥青 $G^*/\sin \delta$ 与 $\tan \delta$ Tab. 7 $G^*/\sin \delta$ and $\tan \delta$ of rubber modified asphalt

	RA	70 °C	100 °C	130 °C
$G \cdot \sin \delta^{-1}/\text{Pa}$	54 798.95	40 839.73	34 592.61	23 245.41
$\tan \delta/\text{Pa}$	1.64	1.89	2.21	2.73

表 8 为 $S=O$ 和 $C=C$ 指数与 $G^*/\sin \delta$ 、 $\tan \delta$ 之间的关系。由表 8 可知, 随着 $S=O$ 和 $C=C$ 指数的增加, $G^*/\sin \delta$ 呈现逐渐升高的趋势, $\tan \delta$ 呈现逐渐降低的趋势; $S=O$ 和 $C=C$ 指数与 25 °C, 10 Hz 加载频率下橡胶改性沥青的 $G^*/\sin \delta$ 、 $\tan \delta$ 之间均有较好的关系, 其中 $S=O$ 指数与 $\tan \delta$ 的可决系数为 0.887 6, $C=C$ 指数与 $G^*/\sin \delta$ 的可决系数达到 0.981 2。

表 8 $S=O$ 、 $C=C$ 指数与 $G^*/\sin \delta$ 、 $\tan \delta$ 之间的关系Tab. 8 Relationship of indicators of $S=O$ and $C=C$ with $G^*/\sin \delta$ and $\tan \delta$

	亚砷基 ($S=O$) 指数/ ($\times 10^{-4}$)		丁二烯基 ($C=C$) 指数/ ($\times 10^{-4}$)	
	关系模型	可决系数 (R^2)	关系模型	可决系数 (R^2)
$G \cdot \sin \delta^{-1}/\text{Pa}$	$y = 1\,223.5x + 16\,279$	0.825 8	$y = 10\,658x - 172\,788$	0.981 2
$\tan \delta$	$y = -0.045\,5x + 2.938\,2$	0.887 6	$y = -0.361\,2x + 9.272\,5$	0.874 8

2.4 多应力蠕变回复试验

依据 AASHTO MP19-10 分级标准^[18]的要求, 采用 3.2 kPa 的应力水平, 以不可回复蠕变柔量 Jnr 和蠕变回复率 R 作为评价指标^[19], 选择试验温度为 64 °C 和 70 °C, 得到试验结果如表 9 所示。

表 9 橡胶改性胶沥青的 $Jnr3.2$ 、 $R3.2$ Tab. 9 $Jnr3.2$ and $R3.2$ of rubber modified asphalt

评价指标	RA	70 °C	100 °C	130 °C
64 °C $R3.2$	27.82	17.61	14.77	4.86
70 °C $R3.2$	13.95	8.49	6.74	2.14
64 °C $Jnr3.2$	0.56	0.77	1.48	3.21
70 °C $Jnr3.2$	1.47	1.83	3.46	6.78

由表 9 可知, 随着活化温度的升高, 蠕变回复率 $R3.2$ 呈现逐渐减小的趋势, 不可回复蠕变柔量 $Jnr3.2$ 呈现逐渐升高的趋势, 这是因为胶粉中的弹性成分在高温下不断降解, 导致改性沥青弹性恢复性能逐渐减弱。

表 10 为 $S=O$ 和 $C=C$ 指数与 $R3.2$ 、 $Jnr3.2$ 之间的关系。由表 10 可知, 随着 $S=O$ 和 $C=C$ 指数的增加, 蠕变回复率 $R3.2$ 呈现升高的趋势, 不可回复蠕变柔量 $Jnr3.2$ 呈现降低的趋势。 $S=O$ 和 $C=C$ 指数与 $R3.2$ 有较好的线性相关性, 与 $Jnr3.2$ 有较好的幂函数关系。其中 $S=O$ 指数与 70 °C 时的 $Jnr3.2$ 相关性最好, 可决系数为 0.875 0; $C=C$ 指数与 70 °C 时的 $R3.2$ 相关性最好, 可决系数为 0.973 2。

表 10 $S=O$ 、 $C=C$ 指数与 $Jnr3.2$ 、 $R3.2$ 之间的关系Tab. 10 Relationship of indicators of $S=O$ and $C=C$ with $Jnr3.2$ and $R3.2$

	亚砷基 ($S=O$) 指数/ ($\times 10^{-4}$)		丁二烯基 ($C=C$) 指数/ ($\times 10^{-4}$)	
	关系模型	可决系数 (R^2)	关系模型	可决系数 (R^2)
64 °C $R3.2$	$y = 0.852x + 0.881\,7$	0.776 9	$y = 7.551\,9x - 133.35$	0.955 8
70 °C $R3.2$	$y = 0.444\,2x - 0.191$	0.790 2	$y = 3.939\,4x - 70.218$	0.973 2
64 °C $Jnr3.2$	$y = 36.739x^{-1.239}$	0.864 0	$y = 2E + 15x^{-11.82}$	0.875 7
70 °C $Jnr3.2$	$y = 61.253x^{-1.114}$	0.875 0	$y = 1E + 14x^{-10.45}$	0.855 7

3 灰色关联分析

灰色系统理论是由邓聚龙于 1982 年提出的一种新型工程系统理论^[20], 它用关联度分析方法作系统分析, 关联度是表征两个事物的关联程度。灰色关联分析法的一般步骤如下:

(1) 确定参考数列 $x_0 = \{x_0(k) \mid k=1, 2, \dots, n\}$ 。

(2) 将上述数列作均值化处理^[21]和比较数列 $x_i = \{x_i(k) \mid k=1, 2, \dots, n\}$ ($i=1, 2, \dots, n$),

参考数列 $y_0 = \{x_0(k)/x_0 \mid k=1, 2, \dots, n\}$,

比较数列 $y_i = \{x_i(k)/x_0 \mid k=1, 2, \dots, n\}$ ($i=1, 2, \dots, n$)。

(3) 求关联系数

$$\xi_i(k) = \frac{\min_{i=1,n} \min_{k=1,n} \Delta_i(k) + \rho \max_{i=1,n} \max_{k=1,n} \Delta_i(k)}{\Delta_i(k) + \rho \max_{i=1,n} \max_{k=1,n} \Delta_i(k)}, \quad (1)$$

$$\Delta_i(k) = |x_0(k) - x_i(k)|, \quad (2)$$

式中, ρ 为分辨系数, 一般 ρ 取 0.5; $\min_{i=1,n} \min_{k=1,n} \Delta_i(k)$

为两极最小差; $\max_{i=1, n} \max_{k=1, n} \Delta_i(k)$ 为两极最大差。

(4) 求关联度 γ_i :

$$\gamma_i = \frac{1}{n} \sum_{k=1}^n \xi_i(k), \quad (3)$$

$$\gamma_{ij} = \frac{u_{ij}}{\max_j u_{ij}} \circ \gamma_{ij} = \frac{\min_j u_{ij}}{u_{ij}} \circ \gamma_{ij} = \frac{\min\{u_{ij}, u(0)\}}{\max\{u_{ij}, u(0)\}} \circ \quad (4)$$

(5) 关联度按大小排列:

x_i 与 x_0 的关联度 γ_i 越大, 表示 x_i 与 x_0 的发展趋势越接近, 则 x_i 对 x_0 的影响就越大。

3.1 沥青不同活化温度与性能间的灰色关联分析

沥青的针入度和软化点可以分别表征沥青的软硬程度和高温稳定性, 延度可用以评定沥青的塑性; 135 °C、180 °C 的布氏黏度分别表征沥青混合料施工和改性沥青加工的难易程度; $G^*/\sin \delta$ 和 $\tan \delta$ 可以反映沥青的黏弹性能, 取 $\tan \delta$ 用于灰色关联分析; 蠕变回复率 $R3.2$ 可模拟沥青路面承受较大荷载时的情况; 不可回复蠕变柔量 $Jnr3.2$ 能反映沥青的抗永久变形能力。用以上指标来评价沥青的宏观力学性能, 通过灰色关联分析得到性能最优时橡胶改性沥青的活化温度。令 RA, 70, 100, 130 °C 活化温度下制得的橡胶改性沥青的性能指标序列分别为 x_1, x_2, x_3, x_4 , 由表 11 可知各指标的极性, 则参考序列 $x_0 = \{46.2, 57.4, 146, 3.59, 0.691, 1.64, 13.95, 1.47\}$, 用效果测度统一极性。

由公式 (4) 作效果测度变换, 如表 12 所示, 计算综合效果测度, $\gamma_1 = 0.861$; $\gamma_2 = 0.862$; $\gamma_3 = 0.742$; $\gamma_4 = 0.601$ 。取 $\gamma_i = \max\{\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3, \gamma_4\}$ 得到满意局势所对应的决策, 即在活化温度为 70 °C 时, 橡胶改性沥青的综合力学性能最优。

表 13 S = O 指数与各宏观指标之间的关联系数

Tab. 13 Correlation coefficient between S = O indicator and each macro indicator

参考数列	针入度	软化点	延度	135 °C 布氏黏度	180 °C 布氏黏度	$G^*/\sin \delta$	$\tan \delta$	64 °C R3.2	70 °C R3.2	64 °C Jnr3.2	70 °C Jnr3.2
RA	0.589	0.670	0.555	0.792	0.883	0.942	0.555	0.844	0.790	0.443	0.457
70 °C	0.650	0.710	0.663	0.800	0.737	0.740	0.647	0.752	0.753	0.506	0.514
100 °C	0.652	0.759	0.702	1.000	0.857	0.800	0.708	0.795	0.830	0.744	0.721
130 °C	0.586	0.632	0.530	0.987	0.757	0.861	0.517	0.898	0.876	0.346	0.364

由表 13 可知, 根据公式 (3) 求得 S = O 指数与各宏观指标之间相应的关联度为: $\gamma_1 = 0.619$; $\gamma_2 = 0.693$; $\gamma_3 = 0.612$; $\gamma_4 = 0.895$; $\gamma_5 = 0.809$; $\gamma_6 = 0.836$; $\gamma_7 = 0.607$; $\gamma_8 = 0.822$; $\gamma_9 = 0.812$; $\gamma_{10} =$

表 11 沥青性能指标

Tab. 11 Performance indicators of asphalt

指标	RA	70 °C	100 °C	130 °C	极性
针入度 (25 °C, 100 g, 5 s)/(0.1 mm)	40.0	41.5	53.2	50.2	$P_{OL}(\text{mem})$
软化点/°C	60.2	58.2	55.2	56.1	$P_{OL}(\text{mem})$
延度 (5 cm/min, 10 °C)/cm	113	135	154	182	$P_{OL}(\text{mem})$
135 °C 布氏黏度/(Pa · s)	6.38	4.14	2.44	1.39	$P_{OL}(\text{mem})$
180 °C 布氏黏度/(Pa · s)	0.944	0.732	0.572	0.516	$P_{OL}(\text{mem})$
$\tan \delta$	1.64	1.89	2.21	2.73	$P_{OL}(\text{min})$
70 °C R3.2	13.95	8.49	6.74	2.14	$P_{OL}(\text{max})$
70 °C Jnr3.2	1.47	1.83	3.46	6.78	$P_{OL}(\text{min})$

表 12 效果测度表

Tab. 12 Effect measurement table

指标	RA	70 °C	100 °C	130 °C
针入度 (25 °C, 100 g, 5 s)/(0.1 mm)	0.865	0.898	0.869	0.921
软化点/°C	0.954	0.987	0.961	0.977
延度 (5 cm/min, 10 °C)/cm	0.774	0.925	0.948	0.802
135 °C 布氏黏度/(Pa · s)	0.562	0.867	0.680	0.387
180 °C 布氏黏度/(Pa · s)	0.732	0.944	0.828	0.747
$\tan \delta$	1.000	0.868	0.742	0.601
70 °C R3.2	1.000	0.609	0.483	0.153
70 °C Jnr3.2	1.000	0.803	0.425	0.217

3.2 微观结构与宏观性能间的灰色关联分析

以 S = O 和 C = C 指数为参考数列 x_0 , 以针入度、软化点、延度、135 °C 布氏黏度、180 °C 布氏黏度、 $G^*/\sin \delta$, $\tan \delta$, 64 °C R3.2, 70 °C R3.2, 64 °C Jnr3.2, 70 °C Jnr3.2 分别为参考数列 $x_1, x_2, x_3, x_4, x_5, x_6, x_7, x_8, x_9, x_{10}, x_{11}$ 。由公式 (1)、(2) 得到 S = O、C = C 指数与各宏观指标之间的关联系数, 如表 13、表 14 所示。

0.510; $\gamma_{11} = 0.514$ 。关联度顺序为: $\gamma_4 > \gamma_6 > \gamma_8 > \gamma_9 > \gamma_5 > \gamma_2 > \gamma_1 > \gamma_3 > \gamma_7 > \gamma_{11} > \gamma_{10}$ 。由关联序列可知, 与 S = O 指数关联度最好的是 135 °C 布氏黏度, 关联度最差的是不可回复蠕变柔量 Jnr3.2。

表 14 C = C 指数与各宏观指标之间的关联系数

Tab. 14 Correlation coefficient between C = C indicator and each macro indicator

指标	针入度	软化点	延度	135 ℃ 布氏黏度	180 ℃ 布氏黏度	$G^*/\sin \delta$	$\tan \delta$	64 ℃ R3.2	70 ℃ R3.2	64 ℃ Jnr3.2	70 ℃ Jnr3.2
RA	0.741	0.956	0.666	0.467	0.685	0.640	0.667	0.492	0.465	0.462	0.485
70 ℃	0.853	1.000	0.887	0.811	0.929	0.922	0.847	0.897	0.895	0.552	0.567
100 ℃	0.778	0.991	0.888	0.678	0.813	0.903	0.903	0.912	0.851	0.992	0.933
130 ℃	0.809	0.948	0.666	0.526	0.765	0.649	0.636	0.488	0.478	0.337	0.363

由表 14 可知, 根据公式 (3) 求得 C = C 指数与各宏观指标之间相应的关联度为: $\gamma_1 = 0.796$; $\gamma_2 = 0.974$; $\gamma_3 = 0.777$; $\gamma_4 = 0.620$; $\gamma_5 = 0.798$; $\gamma_6 = 0.779$; $\gamma_7 = 0.763$; $\gamma_8 = 0.697$; $\gamma_9 = 0.672$; $\gamma_{10} = 0.586$; $\gamma_{11} = 0.587$ 。关联度顺序为: $\gamma_2 > \gamma_5 > \gamma_1 > \gamma_6 > \gamma_3 > \gamma_7 > \gamma_8 > \gamma_9 > \gamma_4 > \gamma_{11} > \gamma_{10}$ 。由关联序列可知, 与 C = C 指数关联度最好的是软化点, 关联度最差的是不可回复蠕变柔量 Jnr3.2。

4 结论

(1) 红外光谱试验显示, 胶粉经过高温活化脱硫, 交联硫键 C-S 和 S-S 断裂, 形成 S=O 和 C=C 基团, 使得橡胶改性沥青 FTIR 图谱出现了原有峰的加强。随着活化温度的升高, 胶粉内脱硫降解反应加剧, 在沥青中发生反应生成伸缩振动区段更大的饱和性酮类化合物, 使得 S=O 和 C=C 指数呈现降低的趋势。

(2) 对 S=O 和 C=C 指数与宏观力学性能指标进行关联, 得到 S=O 指数与延度的线性相关性最好, 可决系数为 0.888 0; C=C 指数与 135 ℃ 时布氏黏度的线性相关性最好, 可决系数为 0.990 9。

(3) 通过灰色关联分析得到在活化温度为 70 ℃ 时橡胶改性沥青的力学性能最优。与 S=O 指数关联度最好的是 135 ℃ 布氏黏度, 与 C=C 指数关联度最好的是软化点, 不可回复蠕变柔量 Jnr3.2 与 S=O、C=C 指数的关联程度均较差。

参考文献:

References:

- [1] XU O, XIAO F, HAN S, et al. High Temperature Rheological Properties of Crumb Rubber Modified Asphalt Binders with Various Modifiers [J]. Construction & Building Materials, 2016, 112: 49-58.
- [2] 周梓豪, 刘朝晖, 王旭东, 等. 橡胶沥青混合料的动态弯拉模量研究 [J]. 公路交通科技, 2019, 36 (1): 16-21, 54.

ZHOU Zi-hao, LIU Zhao-hui, WANG Xu-dong, et al.

Study on Dynamic Flexural Modulus of Rubber Asphalt Mixture [J]. Journal of Highway and Transportation Research and Development, 2019, 36 (1): 16-21, 54.

- [3] 张广泰, 李悦, 陈柳灼, 等. 废机油活化废旧轿车轮胎胶粉改性沥青的流变性能 [J]. 建筑材料学报, 2018, 21 (2): 320-326.

ZHANG Guang-tai, LI Yue, CHEN Liu-zhuo, et al. Rheological Properties of the Asphalt Modified by the Activated Rubber in the Presence of Waste Engine Oil [J]. Journal of Building Materials, 2018, 21 (2): 320-326.

- [4] 许兢, 应祎, 钱庆荣, 等. 废胶粉改性沥青研究与应用现状 [J]. 再生资源与循环经济, 2014, 7 (6): 41-44.

XU Jing, YING Yi, QIAN Qing-rong, et al. Research and Application of Crumb Rubber-modified Asphalt [J]. Recyclable Resources and Circular Economy, 2014, 7 (6): 41-44.

- [5] 王铁庆, 杨人凤, 李爱国, 等. 橡胶沥青弹性恢复性能指标的对比试验研究 [J]. 公路交通科技, 2016, 33 (4): 32-38.

WANG Tie-qing, YANG Ren-feng, LI Ai-guo, et al. Comparative Experimental Research of Elastic Recovery Performance Indexes of Rubber Asphalt [J]. Journal of Highway and Transportation Research and Development, 2016, 33 (4): 32-38.

- [6] 王筵铸, 王旭东, 张龙生, 等. 橡胶沥青配伍性及黏附性能研究 [J]. 公路交通科技, 2019, 36 (3): 34-41, 72.

WANG Yan-zhu, WANG Xu-dong, ZHANG Long-sheng, et al. Study on Compatibility and Adhesion Property of Rubber Asphalt [J]. Journal of Highway and Transportation Research and Development, 2019, 36 (3): 34-41, 72.

- [7] 陈戈. 基于活化特性的橡胶沥青性能及其改性机理研究 [J]. 中外公路, 2017, 37 (1): 249-253.

CHEN Ge. Study on Properties and Modification Mechanism of Rubber Asphalt Based on Activation Characteristics [J]. Journal of China & Foreign Highway,

- 2017, 37 (1): 249–253.
- [8] 肖飞鹏, 宗启迪, 陈军, 等. 等离子体微表处理胶粉改性沥青工艺条件优化分析 [J]. 中国公路学报, 2019, 32 (4): 174–180.
- XIAO Fei-peng, ZONG Qi-di, CHEN Jun, et al. Processing Conditions Optimization Analysis of Crumb Rubber Modified Asphalt Treated by Plasma Micrometer Processing Method [J]. China Journal of Highway and Transport, 2019, 32 (4): 174–180.
- [9] 何东坡, 王浩. 汽油活化橡胶粉制备的橡胶沥青路用性能研究 [J]. 中外公路, 2013, 33 (4): 288–291.
- HE Dong-po, WANG Hao. Study on Pavement Performance of Rubber Asphalt Prepared by Gasoline Activated Rubber Powder [J]. Journal of China & Foreign Highway, 2013, 33 (4): 288–291.
- [10] SHATANAWI K M, BIRO S, GEIGER A, et al. Effects of Furfural Activated Crumb Rubber on the Properties of Rubberized Asphalt [J]. Construction & Building Materials, 2012, 28 (1): 96–103.
- [11] SHATANAWI K, BIRO S, NASER M, et al. Improving the Rheological Properties of Crumb Rubber Modified Binder Using Hydrogen Peroxide [J]. Road Materials & Pavement Design, 2013, 14 (3): 723–734.
- [12] ARSHAD A K, KAMALUDDIN N A, HASHIM W, et al. Physical and Rheological Properties of Aged Bitumen Rejuvenated with Waste Engine Oil [J]. Applied Mechanics and Materials, 2015, 802: 363–368.
- [13] 唐乃彪, 黄卫东. 基于MSCR试验的SBS改性沥青高温性能评价与分级 [J]. 建筑材料学报, 2016, 19 (4): 665–671.
- TANG Nai-peng, HUANG Wei-dong. High High Temperature Performance Evaluation and Grading of SBS Modified Asphalt Based on Multiple Stress Creep Recovery Test [J]. Journal of Building Materials, 2016, 19 (4): 665–671.
- [14] 刘奔, 沈菊男, 石鹏程. 老化沥青纳米尺度微观特性及其官能团性能 [J]. 公路交通科技, 2016, 33 (2): 6–13.
- LIU Ben, SHEN Ju-man, SHI Peng-cheng. Nano-scale Microscopic Characteristics and Functional Groups of Aged Asphalt [J]. Journal of Highway and Transportation Research and Development, 2016, 33 (2): 6–13.
- [15] 谭华, 胡松山, 刘斌清, 等. 基于流变学的复合改性橡胶沥青黏弹特性研究 [J]. 土木工程学报, 2017, 50 (1): 115–122.
- TAN Hua, HU Song-shan, LIU Bin-qing, et al. Study on Viscoelastic Properties of Rubber Modified Asphalt Based on Rheology [J]. China Civil Engineering Journal, 2017, 50 (1): 115–122.
- [16] YUSOFF N I M, MOUNIER D, MARC-STÉPHANE G, et al. Modelling the Rheological Properties of Bituminous Binders Using the “2S2P1D” Model [J]. Construction & Building Materials, 2013, 38 (40): 395–406.
- [17] ASGHARZADEH S M, TABATABAEE N, NADER K, et al. An Empirical Model for Modified Bituminous Binder Master Curves [J]. Materials & Structures, 2013, 46 (9): 1459–1471.
- [18] AASHTO MP19-10, Standard Specification for Performance-graded Asphalt Binder Using Multiple Stress Creep Recovery (MSCR) Test [S].
- [19] 郭咏梅, 许丽, 吴亮, 等. 基于MSCR试验的改性沥青高温性能评价 [J]. 建筑材料学报, 2018, 21 (1): 154–158.
- GUO Yong-mei, XU Li, WU Liang, et al. High-temperature Performance Evaluation of Modified Asphalts Based on Multiple Stress Creep Recovery Test [J]. Journal of Building Materials, 2018, 21 (1): 154–158.
- [20] 邓聚龙. 灰色系统基本方法 [M]. 武汉: 华中理工大学出版社, 1987.
- DENG Ju-long. Basic Method of Grey System [M]. Wuhan: Central China University of Technology Press, 1987.
- [21] 李立寒. 沥青性能指标之间的关联程度分析 [J]. 石油沥青, 2000 (3): 6–10.
- LI Li-han. Analysis of Relation Degree of Asphalt Performance Index [J]. Petroleum Asphalt, 2000 (3): 6–10.