

doi: 10.3969/j.issn.1002-0268.2024.11.004

# 废食用油预脱硫胶粉改性沥青流变特性研究

杨杰<sup>1,2</sup>, 赵梦珍<sup>\*3</sup>, 蔡燕霞<sup>1,2</sup>, 路凯冀<sup>1,2</sup>, 高颖<sup>4</sup>

- (1. 中路高科(北京)公路技术有限公司, 北京 100088;
2. 公路建设与养护新材料技术应用交通运输行业研发中心, 北京 100088;
3. 鲁东大学 水利土木学院, 山东 烟台 264025;
4. 河北工程大学 土木工程学院, 河北 邯郸 056038)

**摘要:** 针对橡胶沥青黏度高、存储稳定性差、施工污染较大及废食用油循环利用程度低等问题, 提出了废食用油预脱硫处理废轮胎胶粉技术, 并将高温下制备的废食用油与胶粉混合物用于改性基质沥青。采用离析试验评价了废食用油预脱硫胶粉改性沥青的存储稳定性。通过 Brookfield 旋转黏度试验、动态剪切流变试验、弯曲梁流变试验, 深入研究了废食用油预脱硫胶粉改性沥青的流变特性; 分析了不同类型的废食用油与胶粉混合物对改性沥青胶结料黏度、失效温度、复数剪切模量、相位角、蠕变劲度、蠕变速率等流变学指标的影响。结果表明: 废食用油预脱硫胶粉改性沥青的存储稳定性相比橡胶沥青大幅提升, 改性沥青加工时间对离析指标影响较小; 预脱硫胶粉改性沥青具有良好的加工流动性, 黏度对温度的敏感性较低; 加入废食用油与胶粉混合物后, 沥青的失效温度和复数剪切模量均降低, 高温抗车辙变形能力减弱; 相位角减小, 变形恢复能力得到提高; 改性沥青失效温度与加工时间呈线性增长关系; 随着废食用油与胶粉混合物零剪切黏度的增大, 改性沥青高温性能显著改善; 废食用油与胶粉混合物对增强沥青的低温抗裂性能有显著效果; 通过延长制备时间, 沥青的复数剪切模量增长, 相位角减小, 失效温度达 75 °C, 优于基质沥青; -36 °C 下的蠕变劲度增大、蠕变速率降低, 但与基质沥青相比仍拥有出色的低温抗裂性能。

**关键词:** 道路工程; 改性沥青; 流变学; 废食用油; 胶粉

中图分类号: U414

文献标识码: A

文章编号: 1002-0268 (2024) 10-0033-08

## Rheological Characteristics of Waste Cooking Oil Pre-desulfurized Crumb Rubber Modified Asphalt

YANG Jie<sup>1,2</sup>, ZHAO Meng-zhen<sup>\*3</sup>, CAI Yan-xia<sup>1,2</sup>, LU Kai-ji<sup>1,2</sup>, GAO Ying<sup>4</sup>

- (1. Zhong Lu Gao Ke (Beijing) Road Technology Co., Ltd., Beijing 100088, China;
2. Research and Development Center of Transport Industry of New Materials, Technologies Application for Highway Construction and Maintenance, Beijing 100088, China;
3. School of Hydraulic and Civil Engineering, Ludong University, Yantai, Shandong 264025, China;
4. School of Civil Engineering, Hebei University of Engineering, Handan, Hebei 056038, China)

**Abstract:** Aiming at the problems of rubber asphalt high viscosity, poor storage stability, high pollution in construction and the low recycling degree of waste cooking oil, the technology on crumb rubber pre-desulfurization with waste cooking oil was proposed. The mixture of waste cooking oil and crumb rubber prepared at high temperature was used to modify the matrix asphalt. The storage stability of waste cooking oil pre-desulfurized crumb rubber modified asphalt was evaluated by using the segregation experiment. Through the Brookfield rotational viscosity test, dynamic shear rheology test and bending beam rheological test, the

收稿日期: 2022-07-19

基金项目: 重庆市自然科学基金面上项目 (CSTB2022NSCQ-MSX1269); 重庆市博士“直通车”科研项目 (2022BSXM-JCX0169)

作者简介: 杨杰 (1990-), 男, 湖北潜江人, 硕士. (851598846@qq.com)

\* 通讯作者: 赵梦珍 (1991-), 女, 宁夏银川人, 博士, 副教授. (zmz@ldu.edu.cn)

rheological properties of waste cooking oil pre-desulfurized crumb rubber modified asphalt were studied in depth. The influences of different mixture types of waste cooking oil and crumb rubber on rheological properties were analyzed, e. g., viscosity, failure temperature, complex modulus, phase angle, creep stiffness, and creep rate. The result indicates that compared with rubber asphalt, the storage stability of waste cooking oil pre-desulfurized rubber powder modified asphalt is greatly improved. The modified asphalt processing time has little effect on the segregation index. The modified asphalt with pre-desulfurized crumb rubber has good processing fluidity and low viscosity sensitivity to temperature. When the mixture of waste cooking oil and crumb rubber is added, the asphalt failure temperature and complex modulus are reduced; and the high temperature resistance to rutting deformation is weakened. With the phase angle decreases, the deformation recovery ability is improved. The failure temperature of modified asphalt has the linear increasing relation with the processing time. As the zero shear viscosity of mixture of waste cooking oil and crumb rubber increases, the high temperature performance of modified asphalt is significantly improved. The mixture of waste cooking oil and crumb rubber has the significant effect on improving the low temperature crack resistance of matrix asphalt. By extending the preparation time, the asphalt complex modulus increases, and the phase angle decreases. The failure temperature is up to 75 °C, which is better than that of matrix asphalt. The creep stiffness increases and the creep rate decreases at -36 °C; but it still has excellent low temperature cracking resistance compared with the matrix asphalt.

**Key words:** road engineering; modified asphalt; rheology; waste cooking oil; crumb rubber

## 0 引言

废轮胎橡胶粉的回收利用为可持续发展做出了巨大贡献,尤其作为道路沥青改性剂受到广泛关注<sup>[1]</sup>。然而,橡胶沥青在工程应用中存在黏度高、易离析等问题<sup>[2-3]</sup>,极大制约了橡胶沥青技术的推广和应用。橡胶沥青的黏度比一般聚合物改性沥青大,其混合料需在高温下拌和及碾压,该过程不仅能耗大、压实困难,且释放的污染性气体对施工人员身体健康及自然环境造成威胁。实践表明<sup>[4-5]</sup>,降低橡胶沥青黏度可改善混合料施工性能,具有环保优势。废食用油是一种来源广泛、经济环保的轻质油,在降低老化沥青黏度方面表现优异<sup>[6-7]</sup>。然而,目前废食用油在道路沥青中的应用局限于沥青混合料再生,将其用于改进橡胶沥青技术的研究较为少见。此外,胶粉和沥青的密度差及热力学不相容引起二者的离析<sup>[8-9]</sup>,导致橡胶沥青达不到预期的性能。研究人员在提高胶粉与沥青相容性方面做了大量尝试,如采用助剂、辐射、力化学等方式使胶粉部分恢复线型结构以改善胶粉界面与沥青的亲水性<sup>[2]</sup>。姚鸿儒等<sup>[10]</sup>通过等密度法缩小了SBS、胶粉与沥青的密度差以利于聚合物在沥青中的稳定悬浮;黄卫东等<sup>[3, 11-12]</sup>和周艳等<sup>[13]</sup>采用剪切和高温手段使胶粉在沥青中脱硫降解,以提高胶粉在沥青中的分散程度。源自美国的TB胶粉改性沥青技术提出将胶粉在热沥

青中脱硫降解,再辅以SBS和交联剂获得储存稳定、性能优良的胶粉改性沥青。研究和实践表明<sup>[12-15]</sup>,TB技术是一种环保型胶粉改性沥青技术。然而,胶粉在高温沥青中长时间脱硫降解会导致沥青老化,因而TB沥青的长期性能表现不佳。同时,长时间高温加热基质沥青存在燃烧与爆炸的隐患。为此,Dong等<sup>[14]</sup>提出采用废食用油对胶粉进行预脱硫处理,并将废食用油预脱硫胶粉作为沥青改性剂。陈骏<sup>[16]</sup>的研究表明,添加废食用油的改性沥青混合料水稳定性优于普通橡胶沥青混合料。然而,现有研究对不同制备工艺的废食用油预脱硫胶粉与改性沥青性能的关系研究较少,制约了废食用油预脱硫胶粉制备工艺的优化。

研究表明<sup>[17-18]</sup>,沥青的流变性能与其路面使用性能密切相关。因此,本研究通过Brookfield黏度仪、动态剪切流变仪、弯曲梁流变仪对废食用油预脱硫胶粉改性沥青进行流变学试验,旨在探索不同制备工艺下获得的不同脱硫裂解程度与流变性质的预脱硫胶粉对改性沥青黏度、复数剪切模量、相位角、劲度模量、低温蠕变速率的影响规律,以期为废食用油预脱硫胶粉改性剂的制备提供支撑。

## 1 试验部分

### 1.1 原材料

PG64-22基质沥青为70#石油沥青,废轮胎胶粉

为 40 目大车子午胎胶粉, 废食用油由重庆某企业提供。基质沥青的流变性指标和废食用油的主要理化性质指标分别列于表 1。

表 1 基质沥青与废食用油的主要理化性质指标

Tab. 1 Main physicochemical properties of matrix asphalt and waste cooking oil

指标	值
135 °C 黏度/(mPa·s)	450
52 °C 复数剪切模量/Pa	9 585
58 °C 复数剪切模量/Pa	4 165
高温 PG/°C	64
失效温度/°C	68.03
165 °C 黏度/(mPa·s)	264
52 °C 相位角/(°)	81.04
58 °C 相位角/(°)	83.21
低温 PG/°C	-22
酸值/[mg(KOH)·g <sup>-1</sup> ]	6.4
闪点/°C	298
十四碳酸/%	—
十六碳烯酸/%	0.49
十六碳酸/%	5.38
十八碳烯酸/%	90.98
十七碳酸/%	3.15

## 1.2 制备工艺

废食用油预脱硫胶粉的制备流程为: 首先将废食用油和胶粉按照质量比 3:7 和 4:6 投入到小型反应釜中混合均匀; 然后采用变速搅拌器进行搅拌, 边搅拌边加热; 分别在 240 °C 和 260 °C 下进行胶粉的预脱硫处理, 得到的黏稠态混合物为废食用油与胶粉混合物。本试验共制备 4 种废食用油与胶粉混合物, 制备工艺见表 2。

表 2 废食用油与胶粉混合物制备工艺及其零剪切黏度

Tab. 3 Preparation technology and zero shear viscosity of mixture of waste cooking oil and crumb rubber

改性剂 编号	温度/°C	时间/h	油胶 质量比	25 °C 零剪切黏度/ (Pa·s)
1 <sup>#</sup>	260	1.0	4:6	22.456
2 <sup>#</sup>	260	0.5	4:6	25.335
3 <sup>#</sup>	240	1.0	4:6	85.556
4 <sup>#</sup>	260	1.0	3:7	96.828

改性沥青的制备流程为: 首先在室温下将废食用油与胶粉混合物添加到基质沥青中, 废食用油与胶粉混合物的质量为改性沥青质量的 30%; 然后采用小型反应釜对沥青混合物进行加热; 待沥青呈流动状态后, 采用变速搅拌器进行搅拌, 搅拌速率为 230 rpm, 搅拌过程中温度为 160 °C, 搅拌时间分别为 0.5, 1.0, 2.0, 4.0, 8.0 h。

## 1.3 试验方法

### 1.3.1 离析试验

将沥青试样注入竖立的铝管, 铝管密封后放入 163 °C 的烘箱中静置 48 h; 加热结束后将铝管取出, 冷凝固化沥青试样; 然后把铝管分成长度相等的 3 段, 测试上、下端试样的软化点, 将上、下端软化点之差作为胶粉改性沥青的离析指标。

### 1.3.2 Brookfield 黏度试验

利用旋转黏度计参照规程《沥青旋转黏度试验(布洛克菲尔德黏度计法)》(T0625—2011)的试验方法测试沥青试样在 135 °C 和 165 °C 的黏度, 采用 27<sup>#</sup>转子, 转速为 50 rpm。

### 1.3.3 动态剪切流变试验

在 AR-1500ex 型动态剪切流变仪上进行沥青的中温流变性能试验。采用应变控制模式, 应变值为 12%, 试验频率为 10 rad/s。试验温度范围为 46~82 °C, 每 6 °C 为 1 个间隔, 测定不同沥青胶结料的复数剪切模量、相位角及车辙因子。

### 1.3.4 弯曲梁流变试验

采用弯曲梁流变仪, 选择试验温度为 -36 °C, 测定沥青试样在 60 s 时的蠕变劲度和蠕变速率, 对沥青胶结料进行低温流变性能评价。

## 2 试验结果与分析

### 2.1 预脱硫胶粉与沥青的相容性

本研究对不同种类废食用油预脱硫胶粉改性沥青及橡胶沥青进行离析试验, 试验结果如表 3 所示。与橡胶沥青相比, 不同预脱硫胶粉改性沥青的离析程度均较低, 且满足规范要求(上下软化点差 ≤ 2.5 °C), 这说明预脱硫胶粉与基质沥青的相容性有很大改善。

表 3 胶粉改性沥青的离析试验结果

Tab. 3 Segregation experiment result of crumb rubber modified asphalt

改性沥青	改性剂	加工 温度/°C	加工 时间/h	上、下软 化点差/°C
橡胶沥青	普通橡胶粉	175	1.0	7.20 <sup>[19]</sup>
1 <sup>#</sup>	1 <sup>#</sup> 废食用油与胶粉混合物	160	4.0	0.40
2 <sup>#</sup> -1	2 <sup>#</sup> 废食用油与胶粉混合物	160	0.5	0.35
2 <sup>#</sup> -2	2 <sup>#</sup> 废食用油与胶粉混合物	160	1.0	0.20
2 <sup>#</sup> -3	2 <sup>#</sup> 废食用油与胶粉混合物	160	2.0	0.10
2 <sup>#</sup> -4	2 <sup>#</sup> 废食用油与胶粉混合物	160	4.0	0.30
3 <sup>#</sup>	3 <sup>#</sup> 废食用油与胶粉混合物	160	4.0	2.20
4 <sup>#</sup>	4 <sup>#</sup> 废食用油与胶粉混合物	160	4.0	1.45

在动态剪切流变仪中进行频率扫描试验, 测定

预脱硫胶粉改性沥青的损失黏度和动力黏度，将结果绘于 Cole-Cole 图（见图 1）以评价预脱硫胶粉与基质沥青的相容性<sup>[20]</sup>。由图可见，改性沥青的损失黏度随动力黏度增大，基本呈抛物线形式变化，这说明预脱硫胶粉与基质沥青的相容性良好。3<sup>#</sup>和 4<sup>#</sup>

改性沥青的相容性比 1<sup>#</sup>和 2<sup>#</sup>改性沥青的略差，尤其 3<sup>#</sup>改性沥青的相容性最差，相应地，Cole-Cole 曲线的拟合优度也最小。此外，由 2<sup>#</sup>改性沥青的结果可知，加工时间的延长对预脱硫胶粉改性沥青的离析程度影响不大。

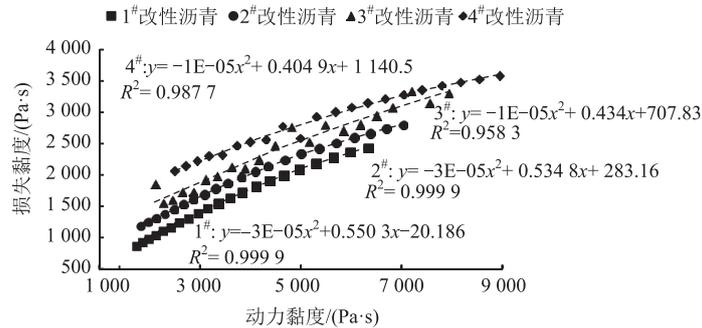


图 1 废食用油预脱硫胶粉改性沥青的 Cole-Cole 图

Fig. 1 Cole-Cole plot of waste cooking oil pre-desulfurized crumb rubber modified asphalt

## 2.2 黏温特性

本研究对废食用油预脱硫胶粉改性沥青、橡胶沥青与基质沥青进行了 135 ℃ 和 165 ℃ 布氏黏度测试，比较各沥青之间的黏流特性及其对温度的敏感性，测试结果如图 2 所示，图中  $k$  为曲线斜率。

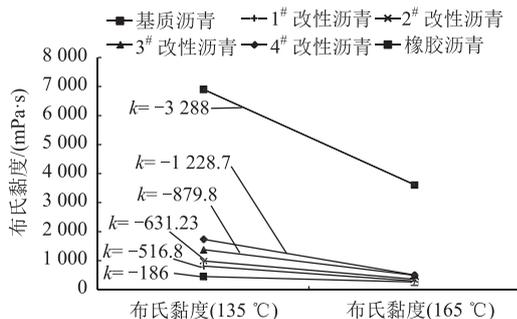


图 2 不同沥青样品的黏温曲线

Fig. 2 Viscosity-temperature curves of different asphalt samples

由图 2 可知，橡胶沥青的 135 ℃ 和 165 ℃ 黏度分别为 6 903 mPa·s 和 3 615 mPa·s，在所有沥青样品中黏度最大，黏温曲线的斜率最大 ( $k = -3 288$ )，温度敏感性最高。基质沥青 2 个温度下的黏度均在所有沥青中最小，温度敏感性也最低。预脱硫胶粉改性沥青的黏度介于基质沥青与橡胶沥青之间，均在 2 000 mPa·s 以下，具有良好的加工流动性，且脱硫胶粉改性沥青的温度敏感性显著降低。可以看出，胶粉脱硫有益于改善橡胶沥青的高温流动性，脱硫裂解后的胶粉更易于与基质沥青形成均质体系，降低橡胶沥青温度敏感性。其中 4<sup>#</sup>改

性沥青的黏度和黏温曲线斜率最大，温度敏感性最差，3<sup>#</sup>，2<sup>#</sup>，1<sup>#</sup>改性沥青的温度敏感性依次提升。这是由于 4<sup>#</sup>沥青中交联态的橡胶含量最多，其与沥青的组成状态最接近橡胶沥青。3<sup>#</sup>沥青中改性剂的制备温度较低，2<sup>#</sup>沥青中改性剂的制备时间较短，对改性剂黏流特性有不同程度的影响，进而影响改性沥青的黏度及黏温特性。由此也可以看出，对预脱硫胶粉改性沥青黏度及温度敏感性影响较大的改性剂制备工艺依次为胶粉掺量、制备温度、制备时间。

## 2.3 失效温度

利用 DSR 对 160 ℃ 下分别加工 0.5，1.0，2.0，4.0 h 的 4 种废食用油预脱硫胶粉系列改性沥青进行时间扫描试验，获得各沥青在不同温度下的 Superpave 车辙因子  $G^*/\sin \delta$ 。按照 ASTM D764 计算得到各样品的失效温度以评价沥青胶结料的高温流变性能，各系列沥青的失效温度数据如图 3 所示。

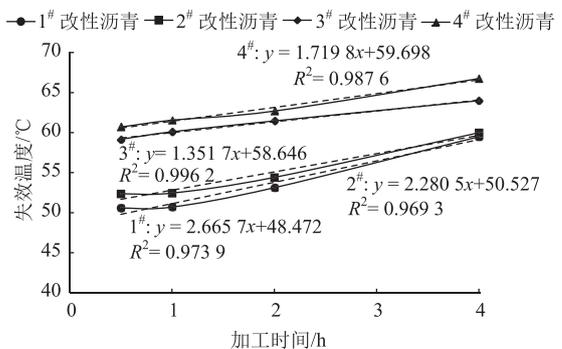


图 3 不同预脱硫胶粉改性沥青的失效温度

Fig. 3 Failure temperatures of different pre-desulfurized crumb rubber modified asphalts

由图 3 可知, 与基质沥青的失效温度 68.03 °C 相比, 1#~4#系列沥青的失效温度均有所下降, 下降程度由小到大依次为 4#, 3#, 2#, 1#。这说明废食用油预脱硫胶粉的引入对基质沥青抗高温永久变形的能力有损伤, 这是由于废食用油会降低沥青的高温性能<sup>[21]</sup>。此外, 脱硫降解胶粉对沥青的高温模量也有削弱<sup>[22]</sup>。本研究利用 DSR 在动态稳流模式下对 4 种改性剂进行剪切黏度测试, 并通过 Carreau 模型求取各改性剂的零剪切黏度, 如表 2 所示。零剪切黏度越大表明改性剂的流动性能越差。可见降低加工温度、缩短加工时间及提高胶粉在改性剂中的掺量能够增大改性剂的零剪切黏度, 各改性剂零剪切黏度值由大到小依次为 4#, 3#, 2#, 1#。结合改性剂的零剪切黏度与各改性剂改性沥青的失效温度可知, 不同预脱硫胶粉改性沥青的失效温度大小与改性剂的流变性大小呈正相关。Dong 等<sup>[14]</sup>研究表明, 废食用油预脱硫处理胶粉中, 提高加工温度、延长加工时间及降低胶粉在改性剂中的掺量有利于胶粉脱硫降解程度的提高, 胶粉中的线型溶胶分子增多, 交联态凝胶分子减少。作为对橡胶沥青剪切模量和弹

性有贡献的主要部分, 凝胶含量的减少意味着胶粉改性沥青抵抗高温变形能力的减弱。因此, 4 种改性沥青表现为改性剂的流变性越好, 改性沥青的高温失效温度越低。

此外, 由图 3 可知, 延长加工时间有助于改善沥青胶结料的高温性能。其中, 1#系列沥青提升了 2 个 Superpave 中的沥青 PG 等级, 2#~4#系列沥青均提升了 1 个 PG 等级。对 4 种系列沥青的失效温度随时间变化的增长曲线进行线性模拟, 发现均呈较好的线性关系, 拟合优度均>0.969。从曲线斜率的变化可以看出, 1#系列沥青对加工时间的敏感性最强, 2#次之, 3#系列沥青组的时间敏感性最弱, 4#次之。

### 2.4 复数剪切模量和相位角

在指定温度下采用 DSR 对 4 种预脱硫胶粉系列改性沥青进行时间扫描试验, 获得各沥青试样的复数剪切模量  $G^*$  和相位角, 试验结果如图 4 所示。其中, 1#和 2#系列沥青在 52 °C 下进行测试, 3#和 4#系列沥青在 58 °C 下进行测试, 测试温度选取 2#和 4#系列沥青中最小的失效温度所在的 PG 等级温度。

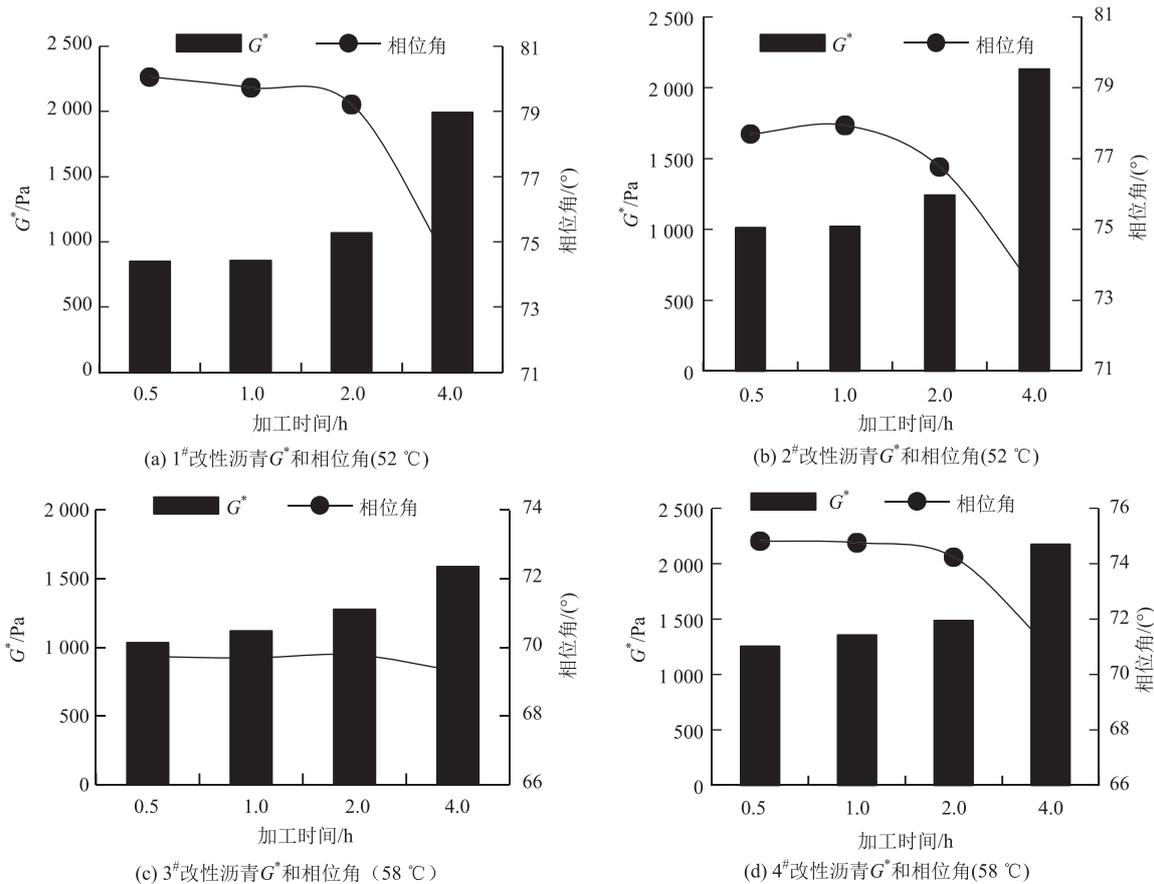


图 4 不同预脱硫胶粉改性沥青的  $G^*$  和相位角

Fig. 4  $G^*$  and phase angles of different pre-desulfurized crumb rubber modified asphalts

由图4可见,与基质沥青52℃和58℃的复数剪切模量和相位角相比(见表1),各系列改性沥青的模量和相位角均有所下降。这说明预脱硫胶粉对基质沥青的高温模量有损伤,但增强了基质沥青的弹性性能,这是废食用油和脱硫胶粉共同作用的结果。此外,2#系列沥青的 $G^*$ 普遍比1#系列的大,4#系列的 $G^*$ 普遍比3#系列的大,相位角的对比恰好与之相反。结合各改性剂的零剪切黏度数据来看,改性剂的流动性越好,对相应的改性沥青的模量损伤越大,但对其变形恢复能力的增长有益。还可以看到,各系列沥青的 $G^*$ 均随时间的延长而增大,即改性沥青的高温抗变形能力得到提高。加工2h之内, $G^*$ 的增大趋势较为缓慢;4h后 $G^*$ 增长趋势有较大的变化。其中,1#系列沥青的 $G^*$ 增长相比2#系列的较为明显,4#系列的相比3#系列的较为明显。从相位角结果来看,加工时间的延长会导致相位角的降低,即改性沥青的变形恢复能力得到改善。其中,加工时间对1#系列沥青的影响最为明显,对3#系列的影响最不明显。

## 2.5 低温蠕变劲度和蠕变速率

不同预脱硫胶粉改性沥青的劲度模量和蠕变速率如图5所示,所有试样均在 $-36\text{℃}$ 下进行测试。劲度模量( $t=60\text{ s}$ )反映了沥青的低温柔性和抗变形性能,劲度模量值越小其性能越优异。蠕变速率反映了沥青的应力松弛性能和低温抗开裂性能,蠕变速率值越大,其应力松弛能力和抗裂性能越好。 $-36\text{℃}$ 下,1#~3#改性沥青的劲度模量均 $<300\text{ MPa}$ ,蠕变速率值均符合大于等于0.3的条件,这意味着预脱硫胶粉对基质沥青的低温性能有极大的改善。4#改性沥青在该温度下的蠕变速率值0.299略小于要求值,劲度模量 $340\text{ MPa}$ 稍大,但可以看出其低温性能较基质沥青仍然有较大提高。1#和2#沥青的劲度模量和蠕变速率相当,均表现出良好的低温抗裂和抗变形能力,3#沥青的低温性能与二者相比在低温柔性和抗变形性能上稍显优势,但应力松弛和抗变形能力稍显不足。对比1#~3#和4#改性沥青的低温性能可知,改性剂中废食用油比例对沥青低温性能有显著影响。

## 2.6 长时间加工对改性沥青流变特性的影响

由2.4节可知,加工时间超过4h后,各系列改性沥青的高低温性能有较陡的变化,因此本研究对预脱硫胶粉改性沥青进行长时间加工,考察长时间加工对改性沥青流变性能的影响。综合4个系列改

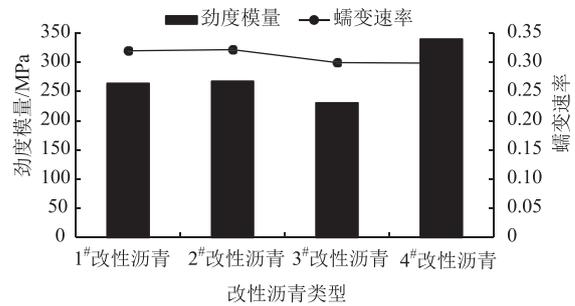


图5 不同预脱硫胶粉改性沥青的劲度模量和蠕变速率  
Fig. 5 Stiffness modulus and creep rate of different pre-desulfurized crumb rubber modified asphalts

性沥青的高低温性能,选定4#废食用油与胶粉混合物为目标改性剂,在 $180\text{℃}$ 下分别加工0.5, 1.0, 2.0, 4.0, 8.0h获得一组改性沥青为目标改性沥青,试验结果如图6所示。

改性沥青布氏黏度与加工时间的变化规律如图6(a)所示。随时间的延长,加工0.5~8.0h内的改性沥青在 $135\text{℃}$ 和 $165\text{℃}$ 下的黏度持续不断地增长,但黏度均小于 $3\text{ Pa}\cdot\text{s}$ ,这表明长时间加工并不会减弱预脱硫胶粉改性沥青优良的加工流动性。

由图6(b)可见,随时间的延长,沥青的失效温度持续增长,即高温抗变形能力增强。与高温PG64基质沥青相比,加工8h的改性沥青其失效温度达到 $75\text{℃}$ ,引起该变化的原因与改性沥青中轻组分的部分挥发有关,类似于沥青的老化<sup>[23]</sup>。

由图6(c)可见,改性沥青的复数剪切模量整体随时间的延长而增大,相位角整体随时间的延长而减小,这说明长时间加工有利于提高改性沥青的高温抗变形能力和变形恢复能力。值得注意的是,加工0.5~1.0h时,沥青模量有轻微的下降,相位角有所增加;1h后各模量迅速增长,相位角迅速下降。引起这一现象的主要原因是加工前期胶粉发生降解反应,表现为沥青的弹性减弱,黏性增强;加工后期,由于沥青轻组分的挥发和老化加剧,沥青的弹性增强,黏性减弱。

改性沥青低温流变性能随时间的变化规律如图6(d)所示。由图可知,加工2h之前改性沥青满足劲度模量小于 $300\text{ MPa}$ 、蠕变速率大于0.3的要求;2h之后,沥青的劲度模量持续增大,蠕变速率持续减小,不满足规范要求。这是由于长时间加工会引起沥青中轻组分的挥发及沥青的老化,导致沥青变硬变脆。然而与基质沥青相比,其低温性能仍然优越,因为改性剂中的油分可补充沥青中流失的轻组分,同时脱硫胶粉释放出的炭黑能缓解沥青的老化<sup>[24]</sup>。

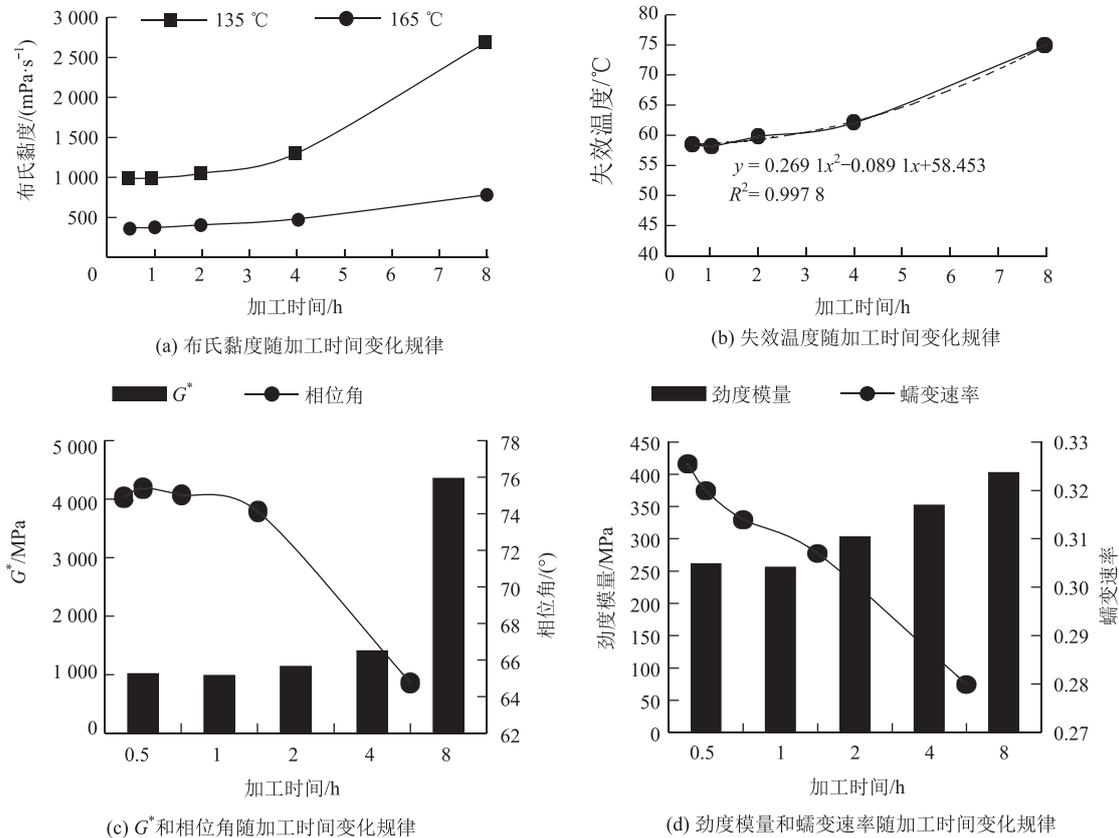


图 6 改性沥青流变性能随加工时间的变化关系

Fig. 6 Rheological properties of modified asphalt varying with processing time

### 3 结论

为实现胶粉在沥青中的稳定分散, 拓展废食用油在道路沥青材料中的应用途径, 本研究提出了高温废食用油预脱硫胶粉方法, 并采用流变学手段对废食用油预脱硫胶粉改性沥青的相容性、黏流性质、黏弹特性及低温抗裂性能进行研究。

(1) 胶粉经废食用油预脱硫处理后, 与基质沥青的相容性显著提高, 即使在 4 h 较长的加工时间下, 预脱硫胶粉改性沥青的离析指标仍在规范要求值 2.5 °C 以下。

(2) 不同种类的预脱硫胶粉改性沥青 135 °C 和 165 °C 布氏黏度均在 2 000 mPa · s 以下, 具有良好的加工流动性, 黏度对温度的敏感性较弱。对预脱硫胶粉改性沥青黏度及黏温特性影响较大的改性剂制备工艺依次为胶粉掺量、制备温度、制备时间。

(3) 预脱硫胶粉对基质沥青的失效温度、复数剪切模量有损伤, 但提高了其变形恢复能力, 预脱硫胶粉的零剪切黏度越大, 损伤程度越小, 变形恢复能力越强。各系列改性沥青的失效温度与加工时间呈良好的线性增长关系, 改性剂的零剪切黏度对

改性沥青的加工时间敏感性有不同程度的影响。废食用油预脱硫胶粉改性沥青在 -36 °C 下表现出优异的低温抗裂和抗变形能力, 改性剂中废食用油比例对沥青低温性能的影响较胶粉更为显著。

(4) 在 8 h 的长时间加工过程中, 预脱硫胶粉改性沥青的黏度持续增长但仍然拥有优良的加工流动性。改性沥青的高温抗变形能力和变形恢复能力不断增长, 失效温度高达 75 °C, 其在 -36 °C 下的低温抗裂和抗变形能力不断下降, 但仍优于基质沥青的低温性能。

#### 参考文献:

#### References:

[1] 董瑞琨, 戚昌鹏, 郑凯军, 等. 高温裂解胶粉改性沥青的低温性能试验 [J]. 中国公路学报, 2017, 30 (10): 32-38.  
DONG Rui-kun, QI Chang-peng, ZHENG Kai-jun, et al. Test on Low-temperature Performance for High-temperature Pyrolytic Rubber Modified Asphalt [J]. China Journal of Highway and Transport, 2017, 30 (10): 32-38.

[2] 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, 132.

- 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.
- [3] 黄卫东, 吕泉, 柴冲冲. Terminal Blend 胶粉改性沥青的复合改性研究 [J]. 建筑材料学报, 2016, 19 (1): 111-118.  
HUANG Wei-dong, LÜ Quan, CHAI Chong-chong. Research on Composite Modification by Terminal Blend Asphalt [J]. Journal of Building Materials, 2016, 19 (1): 111-118.
- [4] 王贤良, 陈尚, 刘昭. 温拌橡胶沥青混合料级配路用性能试验研究 [J]. 西安建筑科技大学学报 (自然科学版), 2018, 50 (6): 895-900.  
WANG Xian-liang, CHEN Shang, LIU Zhao. Study on the Road Performance of Warm Mixed Rubber Asphalt Mixture Gradations [J]. Journal of Xian University of Architecture and Technology (Natural Science), 2018, 50 (6): 895-900.
- [5] WANG H N, DANG Z X, YOU Z P, et al. High-temperature Viscosity Performance of Crumb-rubber-modified Binder with Warm Mix Asphalt Additives [J]. Journal of Testing and Evaluation, 2012, 40 (5): 687-696.
- [6] 索智, 季节, 满琦, 等. 植物油再生沥青的性能研究 [J]. 北京工业大学学报, 2016, 42 (7): 1062-1065.  
SUO Zhi, JI Jie, MAN Qi, et al. Performance Evaluation of Regenerated Asphalt with Vegetable Oil [J]. Journal of Beijing University of Technology, 2016, 42 (7): 1062-1065.
- [7] JI J, YAO H, SUO Z, et al. Effectiveness of Vegetable Oils as Rejuvenators for Aged Asphalt Binders [J]. Journal of Materials in Civil Engineering, 2017, 29 (3). [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)MT.1943-5533.0001769](https://doi.org/10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0001769).
- [8] LIANG M, XIN X, FAN W Y, et al. Viscous Properties, Storage Stability and Their Relationships with Microstructure of Tire Scrap Rubber Modified Asphalt [J]. Construction and Building Materials, 2015, 74: 124-131.
- [9] GAO M X, CHEN Y L, FAN C H, et al. Molecular Dynamics Study on the Compatibility of Asphalt and Rubber Powder with Different Component Contents [J]. 2022, 7 (41), 36157-36164.
- [10] 姚鸿儒, 周帅, 王仕峰, 等. 胶粉稳定苯乙烯-丁二烯-苯乙烯三嵌段共聚物改性沥青的结构与性能 [J]. 合成橡胶工业, 2015, 38 (6): 461-465.  
YAO Hong-ru, ZHOU Shuai, WANG Shi-feng, et al. Structure and Properties of Styrene-butadiene-styrene Triblock Copolymer Modified Asphalt Stabilized by Ground Tire Rubber [J]. Synthetic Rubber Industry, 2015, 38 (6): 461-465.
- [11] 黄卫东, 李本亮, 黄明. 沥青混合料自愈合特性四点弯曲疲劳试验研究 [J]. 建筑材料学报, 2015, 18 (4): 572-577.  
HUANG Wei-dong, LI Ben-liang, HUANG Ming. Evaluation of Self-healing of Asphalt Mixture Through Four-point Bending Fatigue Test [J]. Journal of Building Materials, 2015, 18 (4): 572-577.
- [12] 黄卫东, 吕泉, 柴冲冲. TB+SBS 复合改性沥青的性能 [J]. 建筑材料学报, 2016, 19 (3): 522-527.  
HUANG Wei-dong, LÜ Quan, CHAI Chong-chong. Performance of TB+SBS Composite Modified Asphalt [J]. Journal of Building Materials, 2016, 19 (3): 522-527.
- [13] 周艳, 黄卫东, 林鹏, 等. 溶解性胶粉改性沥青与 SBS 的交联反应研究 [J]. 建筑材料学报, 2018, 21 (1): 54-59.  
ZHOU Yan, HUANG Wei-dong, LIN Peng, et al. Cross-linking Investigation of Terminal Blend Rubberized Asphalt with SBS [J]. Journal of Building Materials, 2018, 21 (1): 54-59.
- [14] DONG R K, ZHAO M Z, XIA W W, et al. Chemical and Microscopic Investigation of Co-pyrolysis of Crumb Tire Rubber with Waste Cooking Oil at Mild Temperature [J]. Waste Management, 2018, 79: 516-525.
- [15] 黄卫东, 莫定成, 吕泉, 等. 基于汉堡车辙试验的 TB 复合改性沥青混合料高温性能评价 [J]. 长安大学学报 (自然科学版), 2020, 40 (6): 12-21.  
HUANG Wei-dong, MO Ding-cheng, LÜ Quan, et al. High Temperature Performance Evaluation of TB Composite Modified Asphalt Mixture Based on Hamburg Wheel Tracking Test [J]. Journal of Chang'an University (Natural Science), 2020, 40 (6): 12-21.
- [16] 陈骏. 不同裂解工艺下胶粉改性沥青路用性能对比研究 [D]. 重庆: 重庆大学, 2020.  
CHEN Jun. Comparative Study on Pavement Performance of Crumb Rubber Modified Asphalt Under Different Cracking Processes [D]. Chongqing: Chongqing University, 2020.
- [17] KIM H S, LEE J S, AMIRKHANIAN S. Rheology Investigation of Crumb Rubber Modified Asphalt Binders [J]. KSCE Journal of Civil Engineering, 2010, 14 (6): 839-843.
- [18] 王国清, 曹东伟, 王志斌, 等. 大掺量胶粉改性沥青胶结料流变性能对比研究 [J]. 公路交通科技, 2022, 39 (7): 7-14, 22.

- Mechanics, 2015, 24 (5): 646-662.
- [10] YUAN R, LI H Q. Reliability Analysis Based on a Nonlinear Fatigue Damage Accumulation Model [J]. Journal of Donghua University (English Edition), 2014, 31: 741-743.
- [11] GAO H, HUANG H Z, ZHU S P, et al. A Modified Nonlinear Damage Accumulation Model for Fatigue Life Prediction Considering Load Interaction Effects [J/OL]. Scientific World Journal, 2014 (1): 164378. <https://doi.org/10.1155/2014/164378>
- [12] YUE P, MA J, ZHOU C, et al. A Fatigue Damage Accumulation Model for Reliability Analysis of Engine Components Under Combined Cycle Loadings [J]. Fatigue & Fracture of Engineering Materials & Structures, 2020, 43 (8): 1880-1892.
- [13] HAGHGOUEI H, BAGHBANAN A, HASHEMOLHOSSEINI H, et al. Variable Amplitude Fatigue Life Prediction of Rock Samples Under Completely Reversed Loading [J]. Geotechnical and Geological Engineering, 2021, 39: 1951-1962.
- [14] GAO K, LIU G, TANG W. An Improved Manson-halford Model for Multi-level Nonlinear Fatigue Life Prediction [J]. International Journal of Fatigue, 2021, 151, 106393. <https://doi.org/10.1016/j.ijfatigue.2021.106393>
- [15] ZHANG L. A New Fatigue Cumulative Damage Model Based on Material Parameters and Stress Interaction [J]. International Journal of Fatigue, 2024, 179: 108035. <https://doi.org/10.1016/j.ijfatigue.2023.108035>
- [16] ZHANG L, JIN J. A Fatigue Damage Prediction Model with Multi-parameter Correlation [J]. Materials & Design, 2024; 113081. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2024.113081>
- [17] WEIBULL W. Fatigue Testing and Analysis of Results [M]. Elsevier, 2013.
- [18] MANSON S S, FRECHE J C, ENSIGN C R. Application of a Double Linear Damage Rule to Cumulative Fatigue [J]. Fatigue Crack Propagation, 1967, 415: 384-412.
- [19] 胡明敏, 唐静静, 魏平. 一种 S-N 曲线移动法的寿命分析模型 [J]. 河海大学学报 (自然科学版), 2003, 31 (1): 60-63.  
HU Ming-min, TANG Jing-jing, WEI Ping. S-N Curve Movement-based Life Analytical Model [J]. Journal of Hohai University (Natural Sciences), 2003, 31 (1): 60-63.
- [20] MESMACQUE G, GARCIA S, AMROUCHE A. Sequential Law in Multiaxial Fatigue: A New Damage Indicator [J]. International Journal of Fatigue, 2005, 27 (4): 461-467.

(上接第40页)

- WANG Guo-qing, CAO Dong-wei, WANG Zhi-bin, et al. Comparative Study on Rheological Properties of Asphalt Binder Modified with High Content Crumb Rubber [J]. Journal of Highway and Transportation Research and Development, 2022, 39 (7): 7-14, 22.
- [19] DONG R, ZHAO M Z. Research on the Pyrolysis Process of Crumb Tire Rubber in Waste Cooking Oil [J]. Renewable Energy, 2018, 125: 557-567.
- [20] LIANG M, LIANG P, FAN W Y, et al. Thermo-rheological Behavior and Compatibility of Modified Asphalt with Various Styrene-butadiene Structures in SBS Copolymers [J]. Materials & Design, 2015, 88: 177-185.
- [21] WEN H F, BHUSAI S, WEN B. Laboratory Evaluation of Waste Cooking Oil-based Bioasphalt as an Alternative Binder for Hot Mix Asphalt [J]. Journal of Materials in Civil Engineering, 2013, 25 (10): 1432-1437.
- [22] DONG R K, ZHAO M Z, TANG N P. Characterization of Crumb Tire Rubber Lightly Pyrolyzed in Waste Cooking Oil and the Properties of Its Modified Bitumen [J]. Construction and Building Materials, 2019, 195: 10-18.
- [23] 王明, 刘黎萍, 罗东. 纳米尺度沥青微观结构特征演化分析 [J]. 中国公路学报, 2017, 30 (1): 10-16.  
WANG Ming, LIU Li-ping, LUO Dong. Analysis of Nanoscale Evolution Features of Microstructure of Asphalt [J]. China Journal of Highway and Transport, 2017, 30 (1): 10-16.
- [24] 印佳, 毛雨珺, 李金亮, 等. 橡胶沥青紫外老化过程的探索 [J]. 合成材料老化与应用, 2010, 39 (3): 18-22.  
YIN Jia, MAO Yu-jun, LI Jin-liang, et al. Investigation on the Ultraviolet Ageing of Asphalt Rubber [J]. Aging and Application of Synthetic Materials, 2010, 39 (3): 18-22.