文章编号:1674-2869(2024)06-0694-05

低熔型聚丙烯基沥青改性剂的制备与性能评价

储亚明[1,2],李子晴[1,2],杨南南[1,2],彭昱昊[1,2],闫嘉铭[1,2],徐 雄*[1,2]
1. 武汉工程大学土木工程与建筑学院,湖北 武汉 430074;
2. 绿色土木工程材料与结构湖北省工程研究中心,湖北 武汉 430074

摘 要:废旧聚丙烯(PP)的熔融温度远超过沥青常规拌合温度是其用于沥青改性的技术难题。本研究采用不同掺量的过氧化二异丙苯(DCP)通过力化学降解方法对废旧PP进行预处理,制备不同低熔型沥青改性剂,并通过熔融共混法将其用于制备改性沥青,其中DCP与废旧PP的质量比分别为0.0%、0.1%、0.3%与0.5%。通过差示扫描量热分析研究DCP掺量对废旧PP热稳定性的影响规律,并且进一步通过傅里叶变换红外光谱、荧光显微镜和动态剪切流变测试,评价不同PP改性剂对沥青分子结构、微观形态和流变性能的影响。结果表明:DCP会降低废旧PP的热稳定性,且当DCP与废旧PP的质量比为0.3%时,DCP对废旧PP的降解程度最大;PP改性剂对沥青的改性过程属于物理作用;废旧PP与沥青之间的相容性得到了较大改善;DCP对废旧PP的降解作用不会明显影响沥青的抗变形性,且DCP与废旧PP的质量比为0.0%和0.3%时,其改性沥青的流变性能相接近。

关键词:废旧聚丙烯;力化学降解;改性沥青;相容性;流变性能
中图分类号:U416.21 **文献标识码**:A **DOI**:10.19843/j.cnki.CN42-1779/TQ.202305001

Preparation and performance evaluation of low-melting polypropylene-based asphalt modifier

CHU Yaming[1,2], *LI Ziqing*[1,2], *YANG Nannan*[1,2], *PENG Yuhao*[1,2], *YAN Jiaming*[1,2], *XU Xiong*[*1,2]
1. School of Civil Engineering and Architecture, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China;
2. Hubei Engineering Research Center for Green Civil Engineering Materials and Structures, Wuhan 430074, China

Abstract: The use of waste polypropylene (PP) in bitumen modification is a technical bottleneck because its melting temperature is far higher than the conventional blending temperature of asphalt. This study adopted different dosages of dicumyl peroxide (DCP) to pretreat waste PP for preparing different low-melting asphalt modifiers through a mechanochemical degradation method, and the modified asphalts were prepared using a melt-mixing method, which the mass ratios of DCP to waste PP were 0.0%, 0.1%, 0.3%, and 0.5%, respectively. Using the differential scanning calorimeter test, the effect of DCP dosages on the thermal stability of waste PP was studied, and the effects of different PP modifiers on the molecular structure, microscopic morphology and rheological properties of bitumen were also evaluated using the Fourier transform infrared spectroscopy, fluorescence microscopy, and dynamic shear rheology tests. The results show that DCP reduces the thermal stability of waste PP, and the degradation degree of waste PP reaches a maximum level as the mass ratio of DCP to waste PP is 0.3%; the modification processes of PP modifiers to

收稿日期:2023-05-02
基金项目:湖北省自然科学基金(2023AFB245);湖北省建设科技计划项目(2023177);武汉工程大学第十四届研究生教育创新基金(CX2022178);武汉工程大学校内科学基金(K201932)
作者简介:储亚明,硕士研究生。Email:22104010062@stu.wit.edu.cn
***通信作者**:徐 雄,博士,讲师。Email:xxucea@wit.edu.cn
引文格式:储亚明,李子晴,杨南南,等. 低熔型聚丙烯基沥青改性剂的制备与性能评价[J]. 武汉工程大学学报,2024,46(6):694-698.

bitumen physical interaction; the compatibility between waste PP and bitumen can be further improved; and the degradation impact of DCP on waste PP does not significantly affect the deformation resistance of asphalt binder, and the rheological properties of their modified asphalts are close to each other when the mass ratios of DCP to waste PP are 0.0% and 0.3%, respectively.

Keywords: waste polypropylene; mechanochemical degradation; modified bitumen; compatibility; rheological properties

沥青路面具有行车舒适、低噪音、耐磨耗等优点，广泛应用于各级公路建设中[1-2]。路面交通流量的增加、车辆大型化和严重超载等现象的发生，会导致普通沥青路面出现车辙、坑槽、裂缝、剥落等病害，服役寿命严重缩短[3-5]。为了弥补基质沥青路面在高温抗变形及抗水损害性等方面的不足，使用聚合物改性沥青是一种合适的方法。

聚丙烯（polypropylene，PP）是日常生活中常用的热塑性聚合物之一，其产品包括一次性碗、盆、汽车保险杠等[6-7]。通常对废旧PP进行填埋或堆放处理，既浪费资源又污染环境[8]。研究人员通过室内和现场实践，分析了废旧PP对沥青性能提升的显著优势。例如，Mashaan等[9]证实了使用废旧PP改性剂可以提高沥青胶结料的黏附性、高温性能和抗车辙变形性能。Vamegh等[10]指出废旧PP的加入改善了沥青混合料的马歇尔稳定性，从而提高了其抗车辙性能。这些研究表明，将废旧PP用于沥青改性并进行路面铺筑是一种促进废旧PP回收利用、提升沥青路面性能的双效方式。

废旧PP改性沥青的常见方法是将其机械破碎后加入沥青进行改性[11-13]。这种改性方法需要在高于180 ℃的温度下混合1.5 h才能保证PP对沥青的改性效果。然而，过高的拌和温度会导致混合过程中巨大的能源消耗和明显可见的排放。对于大多数废旧PP塑料，这种改性方法也不能使其在沥青中达到很好地均匀分散[14-16]。如Xu等[17]使用废旧PP塑料对沥青进行改性，发现过高的改性温度会造成有毒有害气体的持续释放，并且废旧PP颗粒在沥青中的不均匀分散也会造成改性沥青整体性能的不均一性。因此，如何有效降低废旧PP的熔融温度，对清洁生产和实现改性沥青的性能均质性具有重要意义。

为解决上述问题，本研究拟采用过氧化二异丙苯（dicumyl peroxide，DCP）对废旧PP进行热机械化学降解，并将得到的熔融温度较低的降解产物作为沥青改性剂（PP modifiers，PPM），用于制备PP改性沥青（PP modified asphalt，PPMA）。通过差示扫描量热法（differential scanning calorimetry，DSC）对PPM的热特性进行表征，进一步通过傅里叶变换红外光谱（Fourier transform infrared spectroscopy，FTIR）、荧光显微镜（fluorescence microscopy，FM）和动态剪切流变（dynamic shear rheometer，DSR）试验对PPMA的分子结构、微观形态和流变性能进行研究，评价PPM对沥青结构与性能的影响。

1　实验部分

1.1　材　料

本研究选用的沥青为市场采购的70#基质沥青，其主要性能指标见表1。

表1　基质沥青主要技术指标

Tab. 1　Main technical indexes of virgin bitumen

试验项目	试验结果	技术要求
25 ℃针入度 / 0.1mm	63	60~80
软化点 / ℃	48.5	≥43
15 ℃延度 / cm	> 100	≥100

废旧PP为回收的一次性餐具，使用前对其进行机械粉碎处理。通过热性能测试，确定其熔融温度超过180 ℃。

为更好实现废弃PP与沥青胶结料的有效熔融共混，本研究采用DCP作为预降解添加剂对废旧PP进行热氧降解。DCP是一种具有强氧化性的有机化合物，在高温下能够破坏聚合物的大分子结构并产生机械降解效应。DCP的熔点和密度分别为39~41 ℃和1.56 g/cm^3。

1.2　废旧PP的热机械力化学预处理

首先，将废旧PP和DCP（DCP与废旧PP的质量比分别为0.0%、0.1%、0.3%和0.5%）混合均匀后，在温度为180 ℃，转速为40 r/min的哈克转矩流变仪中密炼5 min。密炼完成后将其进行破碎造粒得到PPM，分别记为PPM0、PPM1、PPM3和PPM5。PPM的热机械力化学预处理过程如图1所示。通过热性能测试确定PPM0的熔融温度为180 ℃，PPM1、PPM3和PPM5的熔融温度为160 ℃，表明热机械力化学降解可使废旧PP的熔

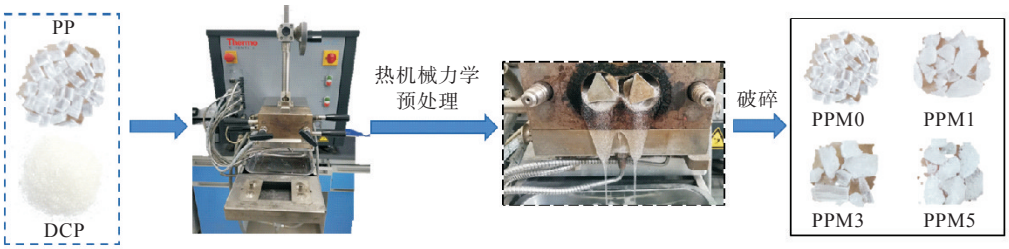


图1 PPM的热机械力化学预处理过程

Fig. 1 Thermo-mechanochemical pretreatment process of PPM

融温度降低20 ℃。此外,DCP在180 ℃下不会导致PP链发生严重降解而发生气化,且其与PP质量比小于0.5%,因此该制备工艺不会对生态环境造成污染。

1.3 PPMA的制备

首先,将基质沥青加热至150~160 ℃。然后在不同溶胀温度(PPM0为170~180 ℃,PPM1、PPM3和PPM5为160~170 ℃)下,将与基质沥青质量比为4%的PPM加入熔融沥青中。再将共混物在170 ℃下溶胀发育20 min,最后以4 000 r/min的转速高速剪切30 min,得到PPMA,分别记为PPMA0、PPMA1、PPMA3和PPMA5。

1.4 试验方案

1.4.1 DSC试验 采用DSC测试分析PPM的热稳定性。测试条件:加热温度范围为30~800 ℃,升温速率为20 ℃/min,气氛为氮气。

1.4.2 FTIR测试 采用FTIR分析PPM对沥青分子结构变化的影响。扫描范围为4 000~400 cm^{-1},分辨率为4 cm^{-1},扫描次数为32次。

1.4.3 FM观测 聚合物与沥青的相容性直接影响改性沥青胶结料的性能。采用FM在100倍放大镜下观察PPM改性剂在沥青胶结料中的微观形态和相态分布,以评价改性剂与沥青的相容性。

1.4.4 DSR试验 采用DSR测定沥青胶结料在不同频率下的流变特性,以模拟车辆荷载变化条件下的弹性动力学。当测试温度小于或等于28 ℃时,使用1对直径为8 mm的平行板;当测试温度大于28 ℃时,使用1对直径为25 mm的平行板,平行板间隙为1 mm。同时,加载频率控制为0.628~628 rad/s。

2 结果与讨论

2.1 DCP掺量对PPM热稳定性的影响

图2为PPMs的DSC曲线,同时使用切线法计算了DSC曲线的峰面积,并列于表2中。从图2中可以看出,PPM的DSC曲线在100~200 ℃之间出现了熔融峰,表明沥青的聚集状态和组分发生明显的变化。其中,PPM0的熔融峰最高,达163.84 ℃。当加入DCP后,PPM的熔融峰向低温方向移动,峰面积呈现先增大后减小的趋势。结果表明,加入DCP可降低PP的熔融温度和热稳定性。同时,随着DCP与PP的质量比从0.1%增加到0.3%再到0.5%时,改性剂的热流变化规律呈现先减小后增大的趋势。结果表明,0.3%掺量DCP可使PP的降解达到最大值,但0.5%掺量的DCP确实在一定程度上提高了热稳定性。这是因为由DCP引发的PP降解反应和交联反应是一对竞争反应,当DCP用量不足时,第一阶段降解起主导作用,而当DCP用量过多时,后期交联反应起主导作用。正因过量的DCP将在PP降解的后期引发交联反应,从而导致PPM具有更高的热稳定性。上述结果表明PPM3的热稳定性最低,与沥青胶结料的拌和温度更匹配。

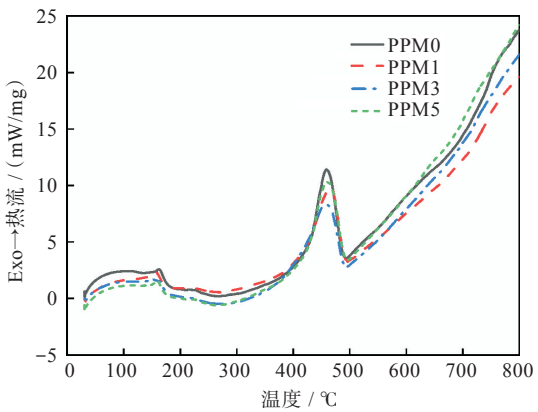


图2 PPMs的DSC曲线

Fig. 2 DSC curves of PPMs

表2 PPM的熔融峰和峰面积

Tab. 2 Melting peak and peak area of PPM

样品	熔融峰 / ℃	峰面积
PPM0	163.84	37.80
PPM1	158.42	38.23
PPM3	160.14	30.11
PPM5	159.80	23.02

2.2　PPM对沥青分子结构的影响

为了更好识别PPM对沥青分子结构的影响，不同PPMAs的FTIR光谱如图3所示。从图3中可以看出，与PPMA0相比，其他改性沥青各基团峰的强度均有所减弱，但并未产生新的特征峰，表明PPM与沥青属于物理共混。位于2 914和2 848 cm^{-1}处的吸收峰归属于亚甲基（$-CH_2-$）的C—H反对称和对称伸缩振动，是沥青与PPM分子结构中的特征吸收峰。位于807和714 cm^{-1}处的吸收峰是苯环上C—H面外摇摆振动的结果，反映了苯环上的取代情况。此外，在1 375 cm^{-1}处也有典型的吸收峰，归属于甲基（$-CH_3$）的C—H弯曲振动，是PP的特征吸收峰。随着DCP的使用，位于1 596和1 467 cm^{-1}处归属于苯环C=C骨架振动的特征峰强度明显减弱，表明PP经热机械力化学预处理后发生了显著的热氧降解。这是因为DCP在高温和机械效应下破坏了PP聚合物的大分子结构。

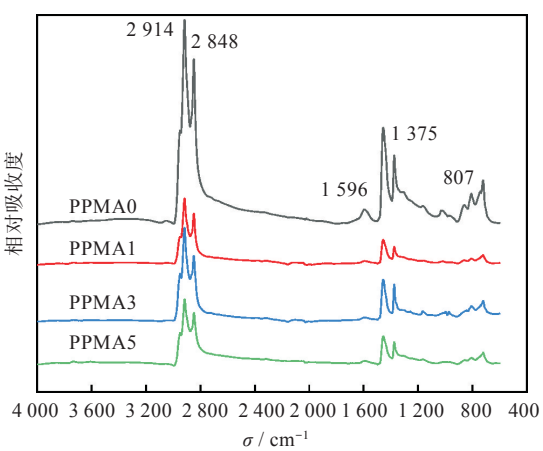


图3　PPMAs的FTIR光谱

Fig. 3　FTIR spectra of PPMAs

2.3　PPM对沥青微观形态的影响

图4为PPMAs的FM图。通过对比，PPM0在沥青胶结料中的粒径较大，且存在明显的团状聚集，说明此时PPM0与基质沥青之间的相容性较差。这是因为未经处理的PP的结晶属性会导致其在沥青连续相中发生分子聚集，从而降低对沥青的改性效果。相较于PPM0，其他改性剂在沥青胶结料中分散更加均匀，且粒径更小，尤其是PPM3，改性剂相与沥青相之间的界面更模糊，表明经DCP降解后的改性剂与沥青之间具有更好的相容性。这是因为这种降解方式可使PPM0分子结构弱极性化，实现其与沥青分子之间“相似相容”，避免强结晶性产生的团聚而致使改性效果较差的问题。

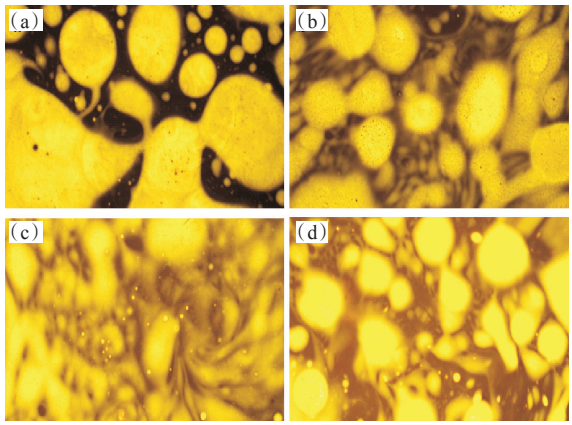


图4　PPMA0（a）、PPMA1（b）、PPMA3（c）和PPMA5（d）的FM图（100倍）

Fig. 4　FM images (100×) of PPMA0 (a), PPMA1 (b), PPMA3 (c), and PPMA5 (d)

2.4　PPM对沥青流变性能的影响

图5为PPMA在62 ℃下黏弹性转变的频率响应。随着频率的增加，PPMA的储能模量（G'）和损耗模量（G''）均呈现正相关的线性关系。对比发现，PPMA1的G'值略高于PPMA0，G''值略低于PPMA0。随着DCP与PP的质量比从0.3%增加到0.5%，PPMA3和PPMA5的G'值逐渐小幅度下降，G''值持续小幅度上升。其中，PPMA3的黏弹特性与PPMA0基本接近。结果表明，与PPMA0相比，PPMA1和PPMA3的抗变形性能略有提高，PPMA5的抗变形能力相对降低，但流变性能得到改善。这是因为DCP是一种可以同时引起PP交联和降解的化学物质，当DCP增加到适当的用量时，降解起主导作用。综上所述，DCP对PPM0的降解作用不会显著影响沥青胶结料的抗变形性能，而PPMA3可达到与PPMA0相似的流变性能。

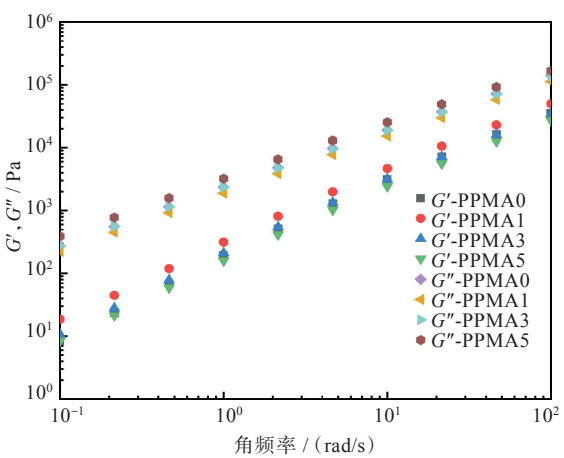


图5　PPMA在62 ℃下黏弹性转变的频率响应

Fig. 5　Frequency responses of viscoelastic transition of modified asphalt at 62 ℃

3 结 论

本研究采用DCP作为预降解添加剂，对废旧PP进行化学降解，并将其降解产物作为改性剂用于沥青的清洁共混和性能提升。对于含有PPM的沥青胶结料，其制备温度比对照组的180 ℃低约20 ℃。随后，通过DSC对PPM的热特性进行了表征，进一步采用FTIR、FM和DSR对PPMA的分子结构、微观形态和流变性能进行了研究。结论如下：

（1）DCP与废旧PP质量比为0.3%时，其在自由基反应下对废旧PP的降解反应占主导作用，而交联反应较少，使得其降解产物作为改性剂与沥青拌合温度更匹配。

（2）废旧PP在热机械力化学预处理后发生了显著热氧降解，其降解产物改性剂与沥青之间的相互作用属于物理共混。

（3）DCP对废旧PP的热机械力化学预处理有助于改善其与沥青之间相容性，且DCP与废旧PP质量比为0.3%时，改善效果显著。

（4）DCP对废旧PP的降解作用不会显著影响沥青的抗变形性，且PPMA3可达到与PPMA0相似的流变性能。

参考文献

[1] ANGELONE S, CAUHAPÉ, CASAUX M, BORGHI M, et al. Green pavements: reuse of plastic waste in asphalt mixtures [J]. Materials and Structures, 2016, 49(5): 1655-1665.

[2] DALHAT M A, AL-ABDUL WAHHAB H I. Performance of recycled plastic waste modified asphalt binder in Saudi Arabia [J]. International Journal of Pavement Engineering, 2017, 18(4): 349-357.

[3] 李强，刘非易，罗宵，等. 冷补沥青混合料的制备工艺研究及性能评价[J]. 武汉工程大学学报，2021，43(2)：192-196，201.

[4] EL-NAGA I A, RAGAB M. Benefits of utilization the recycle polyethylene terephthalate waste plastic materials as a modifier to asphalt mixtures [J]. Construction and Building Materials, 2019, 219: 81-90.

[5] 杨锡武，刘克，何泽，等. 生活废旧塑料改性沥青混合料的路用性能研究[J]. 重庆交通大学学报(自然科学版)，2017，36(2)：38-42.

[6] HA K H, KIM M S. Application to refrigerator plastics by mechanical recycling from polypropylene in waste-appliances [J]. Materials & Design, 2012, 34: 252-257.

[7] 孙小东，曹鼎，胡倩倩，等. 废弃塑料的化学回收资源化利用研究进展[J]. 中国塑料，2021，35(8)：44-54.

[8] TAHERKHANI H, ARSHADI M R. Investigating the mechanical properties of asphalt concrete containing waste polyethylene terephthalate [J]. Road Materials and Pavement Design, 2019, 20(2): 381-398.

[9] MASHAAN N S, CHEGENIZADEH A, NIKRAZ H, et al. Investigating the engineering properties of asphalt binder modified with waste plastic polymer [J]. Ain Shams Engineering Journal, 2021, 12(2): 1569-1574.

[10] VAMEGH M, AMERI M, CHAVOSHIAN NAENI S F. Performance evaluation of fatigue resistance of asphalt mixtures modified by SBR/PP polymer blends and SBS [J]. Construction and Building Materials, 2019, 209: 202-214.

[11] SINGH B, KUMAR P. Effect of polymer modification on the ageing properties of asphalt binders: chemical and morphological investigation [J]. Construction and Building Materials, 2019, 205: 633-641.

[12] DALHAT M A, AL-ADHAM K. Review on laboratory preparation processes of polymer modified asphalt binder [J]. Journal of Traffic and Transportation Engineering (English Edition), 2023, 10(2): 159-184.

[13] 王涛，雷勇. 聚丙烯改性沥青母料的制备研究[J]. 石油沥青，2015，29(2)：40-43.

[14] ZHAO Z F, XIAO F P, AMIRKHANIAN S. Recent applications of waste solid materials in pavement engineering [J]. Waste Management, 2020, 108: 78-105.

[15] 程培峰，佟天宇. 废旧PP复配SBR改性沥青及其混合料性能研究[J]. 武汉大学学报(工学版)，2021，54(10)：927-933.

[16] BEHNOOD A, GHAREHVERAN M M. Morphology, rheology, and physical properties of polymer-modified asphalt binders [J]. European Polymer Journal, 2019, 112: 766-791.

[17] XU X, LENG Z, LAN J T, et al. Sustainable practice in pavement engineering through value-added collective recycling of waste plastic and waste tyre rubber [J]. Engineering, 2021, 7(6): 857-867.

本文编辑：苗 变