



文章栏目：固体废物处理与资源化

DOI 10.12030/j.cjee.201904168

中图分类号 X734.2

文献标识码 A

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 Yinqing, ZHANG Chen, LI Cuihong, 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.

## 聚苯乙烯接枝胶粉对改性沥青性能的影响

张寅清<sup>1</sup>, 张琛<sup>2</sup>, 李翠红<sup>2</sup>, 李彤彤<sup>1</sup>, 张楠<sup>1</sup>, 汪锦<sup>1</sup>, 于凯<sup>1,\*</sup>, 刘双喜<sup>2</sup>

1. 南开大学环境科学与工程学院, 天津 300350

2. 南开大学材料科学与工程学院, 天津 300350

第一作者: 张寅清(1982—), 男, 博士, 讲师。研究方向: 纳米材料环境行为。E-mail: yinqing.zhang@nankai.edu.cn

\*通信作者: 于凯(1981—), 男, 博士, 副教授。研究方向: 固体废物资源化和环境催化。E-mail: kaiyu@nankai.edu.cn

**摘要** 采用苯乙烯对废轮胎胶粉进行表面接枝聚合改性, 并将接枝改性胶粉用于制备湿法胶粉改性沥青。接枝改性后, 废轮胎胶粉的 X 射线光电子能谱和<sup>13</sup>C 固体核磁检测结果表明, 苯乙烯链段成功接枝到废轮胎胶粉表面, 同时系统研究了苯乙烯接枝率对胶粉改性沥青 25 °C 针入度、软化点和 5 °C 延度的影响规律。实验结果表明, 当苯乙烯接枝率小于 36% 时, 随着苯乙烯接枝率的提高, 胶粉改性沥青的 25 °C 针入度和 5 °C 延度增大, 软化点下降, 说明胶粉表面苯乙烯链段的接枝, 能够显著提高胶粉-沥青的界面相容性; 当苯乙烯接枝率为 36% 时, 胶粉改性沥青的 5 °C 延度达到 11.0 cm, 相比于普通胶粉改性沥青 (7.0 cm) 提高了 57%; 但当苯乙烯接枝率大于 36% 时, 随着苯乙烯接枝率的提高, 胶粉改性沥青的 25 °C 针入度和 5 °C 延度下降, 软化点升高, 表明胶粉-沥青界面层中过量的聚苯乙烯链段, 使胶粉改性沥青的低温延展性有所降低。通过分析可知, 在胶粉表面接枝适当比例的聚苯乙烯能够显著改善胶粉改性沥青的低温延展性能。

**关键词** 废轮胎; 胶粉; 聚苯乙烯; 接枝率; 改性沥青

近年来, 汽车工业飞速发展, 汽车保有量持续增加, 这给人们出行带来了极大便利但同时产生了大量的废轮胎。据统计, 2015 年, 我国产生废轮胎  $3.3 \times 10^8$  条, 超过  $1.2 \times 10^6$  t, 已成为世界上产生废轮胎最多的国家<sup>[1]</sup>。废橡胶不易降解, 堆积、填埋、焚烧都会对大气、土壤、水源造成污染, 如何处理日益增加的废橡胶已经成为一个严重的环境问题。自 20 世纪 70 年代, 美国、瑞典、英国、法国等先后开展了橡胶沥青和橡胶粉沥青混合料的应用研究和铺路实验, 极大地促进了废轮胎在道路工程中的利用<sup>[2]</sup>。我国自 20 世纪 80 年代, 开始对胶粉沥青进行研究应用。将废轮胎胶粉用于制备胶粉改性沥青, 能够大量消耗废轮胎, 同时也能够显著改善路面的耐磨、抗老化、抗开裂等性能, 对于满足飞速发展的公路建设需求具有重要的意义<sup>[3-5]</sup>。

胶粉改性沥青性能的改善来源于胶粉与沥青之间的相互作用, 但两者之间的作用十分复杂。关于胶粉改性沥青中胶粉与沥青相互作用机理至今仍存在争议, 目前主要有物理共混机理、网络填充机理、化学共混机理和溶胀降解机理等几种不同观点<sup>[5-6]</sup>。其中获得较多人支持的观点<sup>[7]</sup>认为, 废胶粉和沥青混合后, 胶粉发生溶胀和部分溶解而在沥青中扩散, 这些高分子链和沥青轻质

收稿日期: 2019-04-25; 录用日期: 2019-06-20

基金项目: 国家高技术研究发展计划 (863 计划) (2012AA063008); 天津市应用基础与前沿技术研究计划项目 (15JCTPJC63500, 17JCYBJC22600)

组分在胶粉表面形成界面层。同时, 界面层的外围吸附沥青中的胶质形成界面过渡层。界面层与沥青中胶团(沥青质和胶质)的外层胶质有亲和作用, 使沥青中的胶团与废轮胎胶粉表面的界面层通过界面过渡层紧紧地结合为一体, 形成了废轮胎胶粉和沥青连续或相互交错的三维空间网络结构。但这个三维网状结构多是通过范德华力缔结的, 因此, 这种结构较不稳定, 对长时间和高温下的存储较为不利<sup>[8]</sup>。同时也有研究<sup>[7]</sup>表明, 胶粉表面特征官能团与沥青中特征基团的化学作用, 能够显著影响胶粉改性沥青的性能。

通过对废轮胎胶粉进行表面化学改性<sup>[9-11]</sup>、脱硫改性<sup>[12-14]</sup>、微波改性<sup>[15]</sup>、共混改性<sup>[16-21]</sup>等, 能够显著改善胶粉表面的物理化学结构, 增强胶粉界面层与沥青胶团的相互作用, 改善胶粉改性沥青的性能。于凯等<sup>[9-10]</sup>采用  $H_2O_2$  和次氯酸钠等为氧化剂改性废轮胎胶粉, 在胶粉表面形成羟基、环氧基等有机官能团, 能够与沥青中的羧基等基团发生化学反应, 形成强相互作用, 使改性沥青的软化点显著提高。而脱硫改性能够部分切断交联橡胶中的 S—S 键和 C—S 键, 使废轮胎胶粉中的交联网状结构部分破坏, 在沥青中溶胀更加充分, 界面结合层厚度显著提高, 使脱硫胶粉改性沥青延度提高, 黏度降低, 低温性能和加工性能明显改善<sup>[12-14]</sup>。通过以上研究不难发现, 在废轮胎胶粉表面修饰特定有机官能团或者增加胶粉-沥青界面结合层的厚度, 能够显著提高胶粉改性沥青的界面相容性和界面结合强度, 改善胶粉改性沥青的高/低温性能。

由于橡胶的主要成分是聚烯烃, 其表面存在着丰富的不饱和键, 因此, 通过接枝聚合改性的方法, 能够在橡胶表面接枝不同的聚合物链段, 可以对橡胶的物理化学性质起到明显的改善作用。目前常见的橡胶接枝聚合改性方法包括乳液聚合<sup>[22-24]</sup>、溶液聚合<sup>[25-26]</sup>、本体聚合<sup>[27-28]</sup>和辐射接枝<sup>[29]</sup>等, 常见的接枝单体包括苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯、甲壳素、马来酸酐等。其中乳液聚合以水为分散介质, 条件较为温和, 更适于在橡胶粉表面的接枝聚合改性。通过接枝聚合改性的方法将特定的聚合物链段接枝到废轮胎胶粉的表面, 可以显著增加胶粉-沥青界面层的厚度, 从而增强胶粉-沥青界面相容性与结合强度。但到目前为止, 采用接枝聚合改性胶粉制备胶粉改性沥青的研究还未见报道。

本研究尝试在废轮胎胶粉表面接枝聚苯乙烯链段, 并将其用于制备湿法胶粉改性沥青; 利用废轮胎胶粉表面的接枝聚苯乙烯链段, 提高胶粉/沥青界面层与沥青中胶质的相互作用, 增强胶粉与沥青的界面结合强度; 系统研究废轮胎胶粉表面聚苯乙烯链段的接枝率对胶粉改性沥青 25 °C 针入度、5 °C 延度和软化点等主要性能指标的影响规律, 探讨废轮胎胶粉的接枝改性对胶粉改性沥青性能的影响机理, 为胶粉改性沥青的界面增强和性能调控机制研究提供参考。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

基质沥青采用市售滨阳 70 号沥青。40 目废轮胎胶粉由天津海泰环保科技发展有限公司提供, 接枝改性前用环己烷洗涤并干燥后使用。苯乙烯、过氧化二苯甲酰、环己烷等均为市售分析纯试剂。苯乙烯通过预处理去除阻聚剂, 其余试剂未经预处理。

主要实验仪器有英国 Kratos Analytical Ltd 生产的 Axis Ultra DLD 型 X 射线光电子能谱仪, 美国瓦里安公司生产的 Infinityplus-300 固体核磁共振谱仪, 中国上海昌吉地质仪器有限公司生产的 SYD-2810D 型针入度检测仪, 中国无锡市石油仪器设备有限公司生产的 LYY-9A 型沥青延伸度测定仪, 以及中国北京兰航测控技术研究所生产的 RH-2 型沥青软化点测定仪。

基质沥青及改性沥青的 25 °C 针入度按照 GB/T 4509-2010 测定, 软化点按照 GB/T 4507-2014 测定, 5 °C 延度按照 GB/T 4508-2010 测定。在延度仪上对样品以  $5 \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1}$  的速度进行拉伸, 直至断

裂, 指针指示的标尺读数即为所测沥青的延度。取2次25℃针入度和软化点结果, 测试平均值, 取3次5℃延度结果, 测试平均值。

## 1.2 实验过程

1) 废轮胎胶粉的苯乙烯接枝改性。将废轮胎胶粉2g置于100mL圆底烧瓶中, 加入0.1~0.2g过氧化苯甲酰, 并在圆底烧瓶中分别加入2、4、6mL苯乙烯和8mL去离子水, 搅拌, 使之均匀分散混合, 油浴加热至120℃, 恒温反应2~12h。对反应后的胶粉用环己烷进行多次抽滤清洗, 至无明显白色物质, 以除去样品中未接枝的聚苯乙烯。将清洗好的胶粉样品置于60℃烘箱, 干燥2h, 称取胶粉质量, 则可初步计算胶粉的质量接枝率, 计算方法见式(1)。

$$R = \frac{m_t - m_0}{m_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中:  $R$  为胶粉的质量接枝率;  $m_0$  为初始胶粉质量, 即反应前胶粉质量, g;  $m_t$  为反应前胶粉质量, g。

2) 湿法制备胶粉改性沥青。将400g的基质沥青搅拌加热, 待温度升高到185~190℃, 缓慢加入质量分数为21%的改性废轮胎胶粉, 在1400 r·min<sup>-1</sup>的转速下, 搅拌30min, 过胶体磨研磨, 在180~185℃下, 搅拌发育4h, 得到胶粉改性沥青。

## 2 结果与讨论

### 2.1 苯乙烯用量及反应时间对接枝率的影响

在引发剂用量、反应时间相同的条件下, 改变苯乙烯用量, 计算胶粉的质量接枝率, 结果如图1所示。过氧化苯甲酰用量为0.1g, 分别取1、2和3份的苯乙烯, 在120℃条件下, 分别反应2、4、6、8、10、12h。由图1可知, 在相同苯乙烯用量的条件下, 反应时间越长, 胶粉的质量接枝率越大。反应时间大于8h后的胶粉质量接枝率显著高于反应时间小于8h的胶粉样品。而在反应时间相同的条件下, 苯乙烯用量越大, 胶粉的质量接枝率越大, 当胶粉与苯乙烯的质量比为1:1时, 胶粉的接枝率均低于10%, 当苯乙烯与胶粉用量为

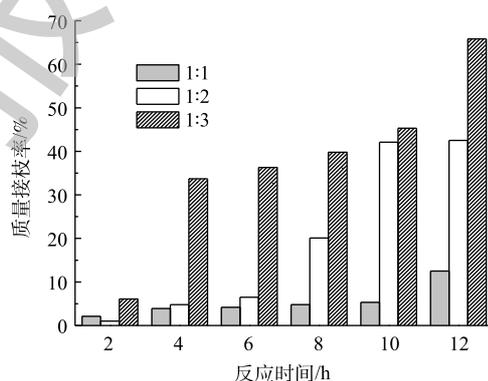


图1 接枝率随苯乙烯用量及反应时间的变化

Fig. 1 Change of the grafting degree with the dosage of styrene and the reaction time

1:2时, 胶粉的接枝率均低于20%, 当苯乙烯与胶粉用量为1:3时, 胶粉的质量接枝率显著高于前2种情况。总体上看, 苯乙烯用量对于胶粉接枝率的影响要高于反应时间对接枝率的影响。

### 2.2 X射线光电子能谱表征(XPS)

图2中XPS分析了废轮胎胶粉表面元素及元素含量的变化情况。由图2(a)看出, 未改性胶粉XPS谱图显示出C1s峰、O1s峰和Zn2p<sub>3/2</sub>峰, 表明胶粉表面含有较多碳元素、氧元素和锌元素, 且碳元素为胶粉表面最主要的元素。但接枝反应后, 由于在胶粉表面引入聚苯乙烯链段, 使得其表面碳元素含量及价态发生了相应变化, 因此, 对接枝胶粉的C1s峰进行分峰拟合, 以进一步研究改性胶粉的接枝率变化情况。选取质量接枝率为6%、36%、46%的改性胶粉, 利用XPS表征其C1s峰, 并通过XPS谱图中C1s峰的分峰拟合, 分析接枝胶粉中碳元素的化学键类型以及含量。图2(b)、图2(c)和图2(d)为不同接枝率的改性胶粉C1s峰分峰拟合结果。通过图2可以分析胶粉表面碳元素化学键的连接情况。表1为接枝前后胶粉表面碳元素的化学键种类及其所占比例。

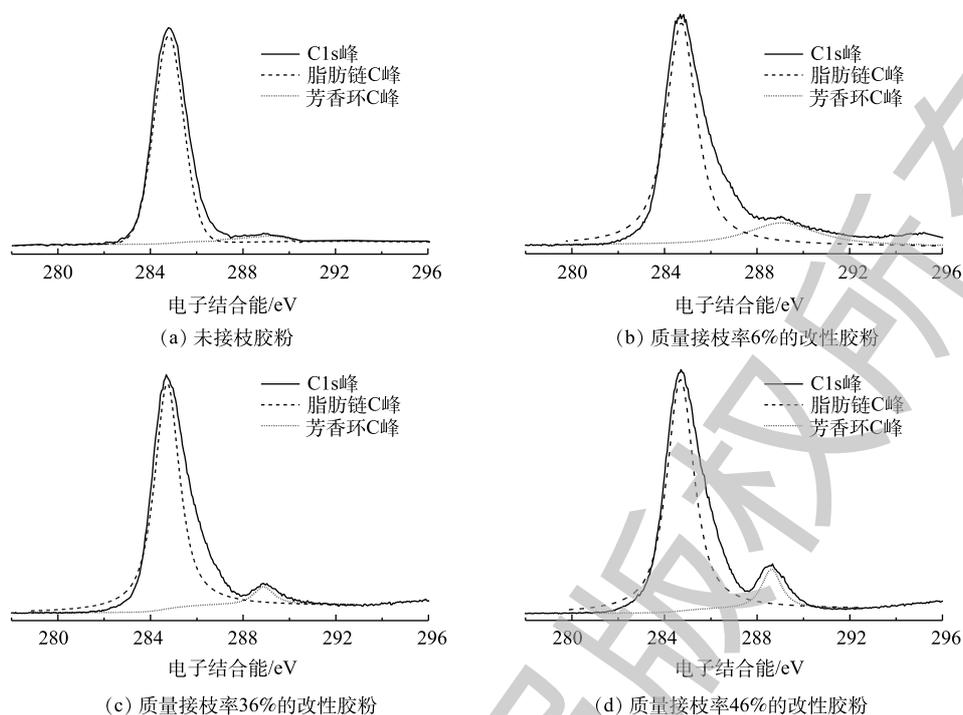


图 2 不同接枝率的改性胶粉 C1s 峰的分峰拟合

Fig. 2 Peak-fitted C1s region of polystyrene grafted crumb tire rubbers with different grafting ratio

表 1 胶粉表面碳元素的化学键存在形式

Table 1 Chemical bonds on the surface of three crumb tire rubbers

碳原子种类	结合能/eV	未接枝胶粉/%	接枝改性胶粉中碳元素含量/%		
			接枝率6%	接枝率36%	接枝率46%
脂肪链碳	284.8	98.5	92.8	91.1	87.5
芳香环碳	289.0	1.5	7.2	8.9	12.5

在未接枝胶粉中，脂肪链碳的含量是 98.5%，芳香环碳的含量为 1.5%。随着聚苯乙烯接枝率提高，胶粉中芳香环碳的含量逐步上升，脂肪链碳的含量下降。当聚苯乙烯接枝率为 46% 时，芳香环碳的含量达到 12.5%。这表明聚苯乙烯链段成功接枝到胶粉表面。

### 2.3 固体核磁共振谱图表征

对不同接枝率的改性胶粉进行固体核磁<sup>13</sup>C NMR 表征，如图 3 所示，化学位移在 10~45 的峰可

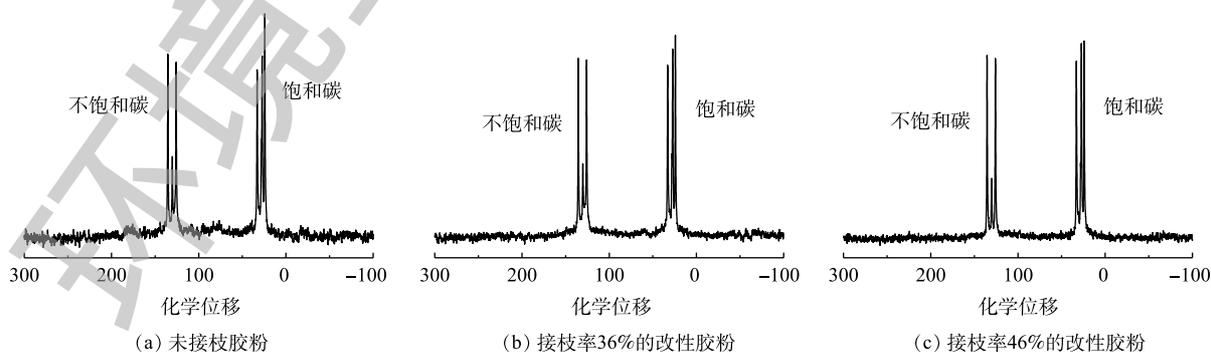


图 3 未接枝胶粉和接枝聚苯乙烯胶粉的<sup>13</sup>C NMR 谱图

Fig. 3 <sup>13</sup>C NMR spectrum of different crumb tire rubbers

归属为饱和碳核磁共振峰, 不饱和碳的核磁共振峰化学位移在 120~145。谱峰的强度与相应碳原子的摩尔含量成正比, 通过对比接枝改性废轮胎胶粉中饱和碳与不饱和碳的峰面积比值, 可以判断聚苯乙烯的接枝情况。

通过计算可以得出不同接枝率的改性胶粉样品中不饱和碳与饱和碳的峰面积比值。未接枝胶粉的不饱和碳与饱和碳的比值为 0.70, 质量接枝率为 36% 的改性胶粉的比值增大到 0.83, 而质量接枝率为 46% 的改性胶粉的比值则增大到 0.88。可见, 随着质量接枝率的提高, 废轮胎胶粉中不饱和碳与饱和碳的比值明显提高, 这进一步证明了聚苯乙烯链段成功接枝到了胶粉表面。

#### 2.4 接枝胶粉对改性沥青的影响

根据聚苯乙烯接枝率的变化规律, 依次选取接枝率为 6%、13%、26%、36%、46% 和 67% 的接枝改性胶粉以及未接枝胶粉制备胶粉改性沥青, 并检测 25 °C 针入度、5 °C 延度和软化点等改性沥青主要性能指标。根据胶粉改性沥青的性能指标结果, 得到其与胶粉表面聚苯乙烯接枝率的变化规律, 如图 4 所示。

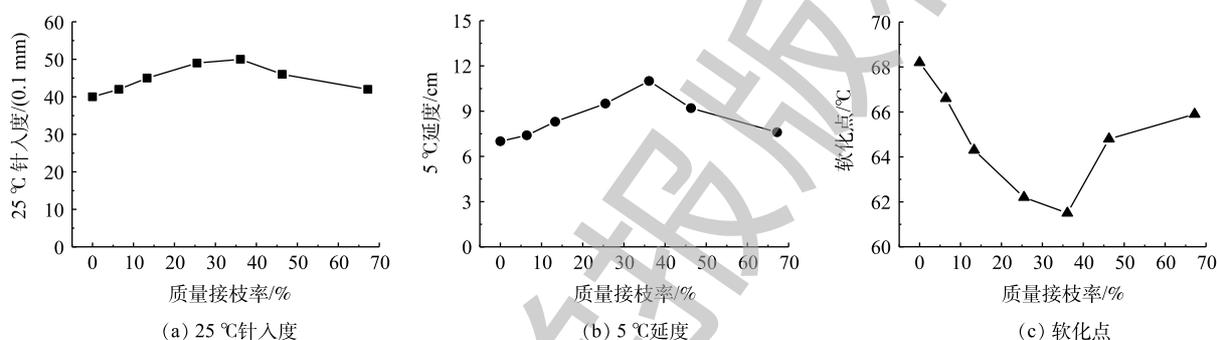


图 4 胶粉改性沥青的性能指标随胶粉表面聚苯乙烯接枝率的变化

Fig. 4 Change of the properties of crumb tire rubber modified bitumen with polystyrene grafting ratio

由图 4 可知, 随着胶粉表面聚苯乙烯接枝率的增加, 胶粉改性沥青的 25 °C 针入度、5 °C 延度均呈先上升后下降的变化趋势; 软化点则呈先下降后上升的变化趋势。同时, 25 °C 针入度、5 °C 延度、软化点均在接枝率为 36% 时出现极值。其中, 接枝率为 36% 的接枝胶粉改性沥青的 5 °C 延度达到了 11.0 cm, 相比于原样胶粉改性沥青 (5 °C 延度为 7.0 cm) 提高了 57%。

分析上述结果, 其原因可能为, 随着接枝率的提高, 胶粉表面聚苯乙烯链段比例增加。聚苯乙烯链段中的苯环结构与沥青中的芳香类化合物具有良好的相容性, 使得胶粉与沥青的界面结合强度加强, 改性沥青的延展性能提高, 因此, 5 °C 延度和 25 °C 针入度增加, 黏度和软化点降低。但进一步增加胶粉中聚苯乙烯链段的接枝比例, 胶粉-沥青界面层的延展性降低, 因而改性沥青 5 °C 延度和 25 °C 针入度降低, 软化点上升。

#### 2.5 聚苯乙烯与胶粉共混对改性沥青性能的影响

为进一步探究胶粉表面接枝聚苯乙烯链段对改性沥青性能的作用, 设置对照实验: 将一定量的聚苯乙烯颗粒与未接枝胶粉混合, 制备改性沥青, 测定改性沥青主要性能指标。其中聚苯乙烯颗粒参照文献中的方法<sup>[30]</sup>, 采用悬浮聚合的方式制备, 粒径约为 3 mm。

在聚苯乙烯颗粒占胶粉和聚苯乙烯总量的质量分数分别为 0、18%、36% 和 100% 时, 测得改性沥青主要性能指标 (如表 2 所示)。当胶粉中混有少量聚苯乙烯颗粒时 (<36%), 改性沥青的性能变化与表面接枝聚苯乙烯链段的胶粉改性沥青类似, 25 °C 针入度、5 °C 延度上升, 软化点下降。由此可见, 一定量的聚苯乙烯共混改性也能够改善胶粉改性沥青的界面相容性。但是, 当聚苯乙烯加入量为 36% 时, 所得胶粉改性沥青的 5 °C 延度为 8.3 cm, 低于接枝率为 36% 的接枝改性胶粉

所制备的胶粉改性沥青 (11.0 cm)。这表明, 废轮胎胶粉表面接枝聚苯乙烯链段, 相比共混改性, 能够更加显著地提高胶粉改性沥青的界面结合强度。当采用 100% 的聚苯乙烯对沥青进行改性时, 制备沥青的 25 °C 针入度提高, 5 °C 延度和软化点明显降低, 表明改性沥青的性能明显降低。

基于以上研究, 探讨废轮胎胶粉的苯乙烯接枝改性对所制备胶粉改性沥青性能的影响机理。将改性后的胶粉加入沥青中后, 在高温及机械力的作用下, 吸收沥青中的轻质组分, 胶粉本身致密的高分子网状结构发生溶胀, 一些交联点和分子链发生断裂。废胎胶粉在沥青中不断溶胀的过程中, 其表面的高分子链段可以扩散到沥青中, 而一些沥青中的轻质组分则进入到胶粉的高分子网络中。这样, 这些高分子链和沥青轻质组分在胶粉表面形成界面层。同时, 界面层的外围吸附沥青中的胶质形成界面过渡层。界面层与沥青中胶团 (沥青质和胶质) 的外层胶质有亲和作用, 从而形成废胎胶粉和沥青连续或相互交错的三维空间网络结构。在胶粉表面聚合接枝聚苯乙烯链段, 可以使胶粉表面的界面层和界面过渡层增厚, 由于芳香基团的相似相容原理, 界面层与沥青胶团的相互作用增强, 从而增大了三维空间网络结构的结合强度, 进而提高改性沥青的界面稳定性和性能。

### 3 结论

1) 采用乳液聚合的方式对废轮胎胶粉进行聚苯乙烯接枝改性, 通过 XPS、<sup>13</sup>C NMR 等表征手段, 证明了聚苯乙烯链段的成功接枝。

2) 通过研究不同接枝率的胶粉改性沥青 25 °C 针入度、软化点和 5 °C 延度 3 个主要性能指标的影响规律发现: 随着胶粉表面聚苯乙烯接枝率的增加, 胶粉改性沥青的 25 °C 针入度、5 °C 延度均呈先上升后下降的变化趋势; 软化点则呈先下降后上升的变化趋势。同时 25 °C 针入度、5 °C 延度、软化点均在接枝率为 36% 附近出现极值。此时, 接枝胶粉改性沥青的 5 °C 延度达到 11.0 cm, 显著高于未接枝胶粉改性沥青和胶粉苯乙烯共混改性沥青。

3) 由于在废轮胎胶粉表面接枝适量的聚苯乙烯链段, 能够显著提高胶粉/沥青界面层和界面过渡层的厚度。同时由于聚苯乙烯与沥青中胶质基团的亲和作用, 使胶粉改性沥青的界面层结合强度显著提高, 显著改善胶粉改性沥青的低温延展性。

### 参考文献

- [1] LO PRESTI D. Recycled tyre rubber modified bitumens for road asphalt mixtures: A literature review[J]. *Construction and Building Materials*, 2013, 49: 863-881.
- [2] 杨志峰, 李美江, 王旭东. 废旧橡胶粉在道路工程中应用的历史和现状[J]. *公路交通科技*, 2005, 22(7): 19-21.
- [3] 颜鹤. 废胶粉改性沥青研究进展[J]. *科技创新导报*, 2011, 14(1): 52-53.
- [4] PEREIRA S M S, OLIVEIRA J R M, FREITAS E F, et al. Mechanical performance of asphalt mixtures produced with cork or rubber granulates as aggregate partial substitutes[J]. *Construction and Building Materials*, 2013, 41: 209-215.
- [5] 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.
- [6] 郭朝阳, 何兆益, 曹阳. 废胎胶粉改性沥青改性机理研究[J]. *中外公路*, 2008, 28(2): 172-176.
- [7] ZHU J Q, BIRGISSON B, KRINGOS N. Polymer modification of bitumen: Advances and challenges[J]. *European Polymer*

表 2 胶粉与聚苯乙烯共混制备改性沥青的性能指标  
Table 2 Main properties of bitumen prepared through mixing crumb tire rubber with polystyrene

聚苯乙烯含量/%	25 °C 针入度/(0.1 mm)	5 °C 延度/cm	软化点/°C
0	40	7.0	68.2
18	45	8.2	64.1
36	48	8.3	62.5
100	55	4.4	57.4

- Journal, 2014, 54(1): 18-38.
- [8] 张文武. 废胎胶粉改性沥青机理研究[D]. 重庆: 重庆交通大学, 2009.
- [9] 于凯, 王欢, 韩赫兴, 等. 双氧水氧化废轮胎胶粉在改性沥青中的应用[J]. 天津大学学报(自然科学与工程技术版), 2014, 47: 949-954.
- [10] 于凯, 张琛, 王欢, 等. 次氯酸钠氧化废轮胎胶粉对改性沥青性能的影响[J]. 环境工程学报, 2016, 10(1): 350-354.
- [11] SHATANAWI K M, BIRO S, NASER M, et al. Improving the rheological properties of crumb rubber modified binder using hydrogen peroxide[J]. *Road Materials and Pavement Design*, 2013, 14: 723-734.
- [12] 胡吉良, 牡丹超, 李晓林, 等. 硫化胶粉与脱硫胶粉改性沥青性能研究[J]. 特种橡胶制品, 2014(5): 20-24.
- [13] 关庆文, 王仕峰, 张勇, 等. 脱硫胶粉改性沥青的研究[J]. 特种橡胶制品, 2009, 30(1): 28-30.
- [14] 牡丹超, 李晓林, 郑广宇, 等. 脱硫胶粉改性沥青性能的研究[J]. 公路, 2012(6): 208-211.
- [15] 康爱红. 活化废胎胶粉改性沥青机理研究[J]. 公路交通科技, 2008, 25(7): 12-16.
- [16] FORMELA K, SULKOSKI M, SAEB M R, et al. Assessment of microstructure, physical and thermal properties of bitumen modified with LDPE/GTR/elastomer ternary blends[J]. *Construction and Building Materials*, 2016, 106: 160-167.
- [17] XU O M, XIAO F P, HAN S, et al. High temperature rheological properties of crumb rubber modified asphalt binders with various modifiers[J]. *Construction and Building Materials*, 2016, 112: 49-58.
- [18] ZHANG F, HU C B. The research for crumb rubber/waste plastic compound modified asphalt[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2016, 124: 729-741.
- [19] FANG C Q, QIAO X T, YU R E, et al. Influence of modification process parameters on the properties of crumb rubber/EVA modified asphalt[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2016, 133: 43598-43600.
- [20] YAN K Z, XU H B, YOU L Y. Rheological properties of asphalts modified by waste tire rubber and reclaimed low density polyethylene[J]. *Construction and Building Materials*, 2015, 83: 143-149.
- [21] XU O M, CONG L, XIAO F P, et al. Rheology investigation of combined binders from various polymers with GTR under a short term aging process[J]. *Construction and Building Materials*, 2015, 93: 1012-1021.
- [22] CAI G D, YANG H Y, ZHU L D, et al. Toughening polystyrene by core-shell grafting copolymer polybutadiene-graft-polystyrene with potassium persulfate as initiator[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2013, 19: 823-828.
- [23] WONGTHONG P, NAKASON C, PAN Q, et al. Modification of deproteinized natural rubber via grafting polymerization with maleic anhydride[J]. *European Polymer Journal*, 2013, 49: 4035-4046.
- [24] SONGSING K, VATANATHAM T, HANSUPALLAK N. Kinetics and mechanism of grafting styrene onto natural rubber in emulsion polymerization using cumene hydroperoxide-tetraethylenepentamine as redox initiator[J]. *European Polymer Journal*, 2013, 49: 1007-1016.
- [25] PENG C C, ABETZ V. A simple pathway toward quantitative modification of polybutadiene: A new approach to thermoreversible cross-linking rubber comprising supramolecular hydrogen-bonding networks[J]. *Macromolecules*, 2005, 38: 5575-5580.
- [26] RIYAJAN S A, SUKHLAAIED W. Effect of chitosan content on gel content of epoxidized natural rubber grafted with chitosan in latex form[J]. *Materials Science and Engineering C*, 2013, 33: 1041-1047.

- [27] SUKSAWAD P, YAMAMOTO Y, KAWAHARA S. Preparation of thermoplastic elastomer from natural rubber grafted with polystyrene[J]. *European Polymer Journal*, 2011, 47: 330-337.
- [28] PUKKATE N, KITAI T, YAMAMOTO Y, et al. Nano-matrix structure formed by graft-copolymerization of styrene onto natural rubber[J]. *European Polymer Journal*, 2007, 43: 3208-3214.
- [29] ASALETHA R, KUMARAN M G, THOMAS S. Thermal behaviour of natural rubber/polystyrene blends: Thermogravimetric and differential scanning calorimetric analysis[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 1998, 61: 431-439.
- [30] 唐晓红, 王瑾, 郑会勤, 等. 苯乙烯悬浮聚合的实验探索[J]. *化学与生物工程*, 2012, 29(2): 44-45.  
(本文编辑: 王萌萌, 郑晓梅, 张利田)

## Impacts of polystyrene grafting modified crumb tire rubber on the property of modified bitumen

ZHANG Yinqing<sup>1</sup>, ZHANG Chen<sup>2</sup>, LI Cuihong<sup>2</sup>, LI Tongtong<sup>1</sup>, ZHANG Nan<sup>1</sup>, WANG Jin<sup>1</sup>, YU Kai<sup>1,\*</sup>,  
LIU Shuangxi<sup>2</sup>

1. College of Environmental Science and Engineering, Nankai University, Tianjin 300350, China

2. School of Materials Science and Engineering, Nankai University, Tianjin 300350, China

\*Corresponding author, E-mail: kaiyu@nankai.edu.cn

**Abstract** The crumb tire rubber (CTR) was grafting modified by styrene and the modified CTR was used to prepare the rubber modified bitumen. The XPS and <sup>13</sup>C solid state NMR characterizations of modified CTR confirmed the successful grafting of styrene on CTR. The effects of the styrene grafting ratio on the 25 °C penetration, softening point, and 5 °C ductility of rubber modified bitumen were investigated. The results showed that with the increase of grafting ratio of polystyrene (<36%), 25 °C penetration and 5 °C ductility of the polystyrene grafting rubber modified bitumen increased, while its softening point decreased, which indicated that the grafting of polystyrene could improve the interface compatibility between CTR and bitumen. At the grafting ratio of styrene of 36%, the 5 °C ductility of the polystyrene grafting rubber modified bitumen reached 11.0 cm, which was 57% higher than that of original rubber modified bitumen (7.0 cm). However, at the grafting ratios of styrene above 36%, its 25 °C penetration and 5 °C ductility decreased, while its softening point increased, which indicated that excessive polystyrene chains on the interface between crumb tire rubber and bitumen led to the decrease of ductility and malleability of rubber modified bitumen. According to all the analysis, it can be concluded that the proper amount of polystyrene grafting can significantly improve the low temperature performance of rubber modified bitumen.

**Keywords** crumb tire; rubber; polystyrene; grafting ratio; modified bitumen