

Research
Pavement Engineering—Article

废弃塑料和废弃胎胶的增值综合回收及其在路面工程中的可持续性实践

徐雄^{a,b}, 冷真^{a,*}, 兰景婷^a, 王伟^c, 虞将苗^d, 白雅伟^c, Anand Sreeram^a, 胡静^e

^a Department of Civil and Environmental Engineering, The Hong Kong Polytechnic University, Hong Kong 999077, China

^b School of Civil Engineering and Architecture, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430073, China

^c Henan Province Highway Management Center of Toll and Loan, Zhengzhou 450000, China

^d School of Civil Engineering and Transportation, South China University of Technology, Guangzhou 510641, China

^e Key Laboratory of Road and Traffic Engineering, Tongji University, Shanghai 201804, China

ARTICLE INFO

Article history:

Received 10 May 2020

Revised 16 July 2020

Accepted 5 August 2020

Available online 18 December 2020

关键词

废弃聚对苯二甲酸乙二醇酯

废弃轮胎橡胶

橡胶沥青

回收机理

可持续性

摘要

废弃聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 饮料瓶等废弃塑料和废弃橡胶轮胎为主要的城市固体废弃物, 如不进行合理回收, 可能会引发各种环境问题。本研究对这两种废弃物经综合处理后用作沥青路面性能增强改性剂的可行性进行了分析。通过采用三乙烯四胺 (TETA) 和乙醇胺 (EA) 对废弃 PET 进行处理, 分析废弃 PET 经处理获得添加剂的回收机理, 同时表征这两种添加剂在改性橡胶沥青过程中的表现。鉴于此, 本文采用红外光谱和热分析法对 PET 添加剂 (PET-TETA 和 PET-EA) 进行了研究, 进而通过红外光谱、黏度、动态剪切流变和多次应力蠕变恢复等试验对这两种 PET 添加剂改性的橡胶沥青进行了分析。结果表明: 通过化学处理后, 废弃 PET 可被增值回收为功能性添加剂, 以提高橡胶沥青的整体性能。本研究所开发的回收方法不仅有助于缓解废弃 PET 塑料和废弃轮胎的填埋问题, 而且可将这些废弃物转变为耐久性路面建设的高附加值新材料。

© 2021 THE AUTHORS. Published by Elsevier LTD on behalf of Chinese Academy of Engineering and Higher Education Press Limited Company This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

1. 引言

由于废弃塑料和废弃轮胎体量大和不可生物降解的特点, 其处置问题在香港乃至全球范围内都极具挑战性 [1–5]。这些废弃物大多通过堆放和填埋的方式进行处理 [6,7], 而这种临时的解决方案则会引发一些如潜在的陆地污染、水污染与导致陆地面积稀缺的土地大量占用等次生问题 [8,9]。

通常, 废弃塑料的种类可分为通用塑料 [10]、工程塑料 [11] 和特种塑料 [12]。其中, 源于如一次性瓶子、手袋、外套、雨伞和餐具等通用塑料的体量最为庞大

[13,14]。通用塑料商品制造的原材料主要包括聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET)、聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯和聚苯乙烯。其中, PET 则是最为广泛应用于饮料瓶中的酯基类热塑性塑料。在 2015 年, PET 塑料在世界范围内的初级生产量达到 6800 万吨 [15]。根据美国塑料回收协会和美国化学委员会塑料部的统计, 美国在 2017 年产生的废弃 PET 瓶数量达到 278.2 万吨 (17.26 亿磅), 但只有其中的 29.2% 获得了再生利用 [16]。

客车和卡车的废弃轮胎也是主要的固体废弃物 [17], 其通常通过破碎、磨粉后形成橡胶粉末 (crumb rubber, CR), 被应用于生产和铺筑具有降噪、抗老化、

* Corresponding author.

E-mail address: zhen.leng@polyu.edu.hk (Z. Leng).

高温稳定性和抗疲劳性能等性能提升的橡胶沥青路面[18,19]。Paje等[20]认为在间断级配的沥青混合料中,高掺量CR可使轮胎与沥青路面之间产生的噪声降低约2.5 dB。Wang等[21]认为CR可以提高基质沥青的低温蠕变劲度和高温性能,同时建议其掺量范围为基质沥青质量的15%~20%。

为解决废弃PET的回收利用问题,将其用于沥青路面建设的研究已得到了大量开展。前期研究大多以物理回收方式对废弃PET进行处理,主要将其作为聚合物改性剂或部分替代细骨料,以提高沥青混合料的抗疲劳性、劲度、抗车辙性和强度[22-24]。Modarres和Hamed[23]将PET粉料(尺寸:0.425~1.18 mm)通过干拌的方式应用于沥青混合料的制备,发现PET颗粒改善了沥青混合料的疲劳性能和劲度。Hassani等[24]采用废弃PET颗粒(约3 mm)代替沥青混合料中尺寸为3.36~4.75 mm的骨料,认为相较于不含PET颗粒的混合料,PET改性沥青混合料具有相似的马歇尔稳定性和较低的马歇尔流值。然而,由于PET改性沥青受到高温建筑下潜在污染物排放和储存稳定性差等方面的限制,废弃PET在沥青路面中的物理循环利用受到阻碍。因此,考虑化学回收废弃PET在沥青路面中的应用,以避免上述提及的限制问题。废弃PET最常见的化学回收方法有胺解、醇解和水解[25-27]。然而,后两种方法除需合适的催化剂外,还需更高的化学反应热能[28,29]。从而,设计了一种利用胺解法处理废弃PET以生产功能性添加剂的方法[30],

其已被应用为可显著增强集料和沥青之间黏结性的沥青改性剂,且具有降低沥青混合料水损害和改善抗裂性的能力[30-32]。但是,废弃PET添加剂的回收机理、添加剂与橡胶沥青之间的相互作用机理并未得到充分揭示。为填补这一信息空白及开发综合回收废弃PET和废弃轮胎橡胶用作沥青路面性能增强改性剂的方法,本文旨在通过三乙烯四胺(TETA)和乙醇胺(EA)胺解废弃PET,研究合成添加剂的化学反应机理,并表征PET添加剂在改性橡胶沥青方面的性质。

2. 研究计划

为达到研究目标,采用傅里叶变换红外光谱(FTIR)和热分析(TGA-DSC)等方法研究PET添加剂的分子结构、化学组成和热性质。随后,通过红外光谱、黏度、动态剪切流变学(DSR)和多重应力蠕变恢复(MSCR)等试验,评价PET添加剂对橡胶沥青的改性效果。具体研究方案流程如图1所示。

3. 材料和研究方法

3.1. 原材料

废弃PET饮料瓶:由当地收集,去除标签和瓶盖后,破碎成最大尺寸为10 mm的碎片。TETA和EA:由Sigma-Aldrich公司提供,作为降解PET碎片的化学试剂,

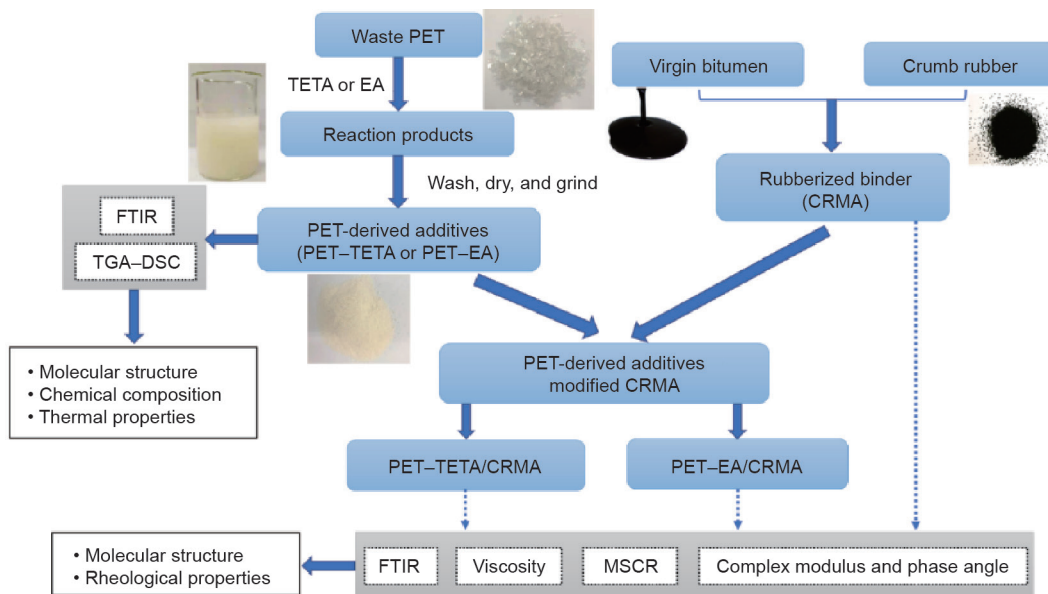


图1. 实验步骤流程图。CRMA: CR改性沥青结合料。

表1 TETA和EA的物化性质

Item	Linear formula	Molecular weight	Boiling point (°C)	Density at 25 °C (g·mL ⁻¹)	Water solubility	Stability at 25°C
TETA	(H ₂ NCH ₂ CH ₂ NHCH ₂) ₂	146.23	266	0.982	Yes	Yes
EA	NH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	61.08	170	1.012	Yes	Yes

其物化性质见表1。CR: 由当地供应商提供, 其为尺寸小于30目的胎胶, 用于制备橡胶沥青。沥青: Pen60/70 沥青, 为香港地区普遍使用的沥青类型。

3.2. PET 添加剂的合成

采用TETA和EA对废弃PET进行化学处理, 其氨解过程与前期研究制备添加剂的处理过程相似[30,31]。对应的PET添加剂分别记作PET-TETA和PET-EA。PET与胺的质量比设定为1:2。通过初步试验测试, 反应温度和时间分别确定为140 °C和2 h。最后, 经真空过滤、反复洗涤、约20 °C下干燥与研磨过程, 得到PET添加剂。

3.3. PET 添加剂改性橡胶沥青的制备

首先, 将CR颗粒在120 °C下预热30 min。随后, 将18% (相对于沥青质量) 的CR颗粒加到沥青中, 在180 °C和3500 rad·min⁻¹的条件下进行搅拌, 制备18% CR改性的橡胶沥青 (18CRMA)。最后, 2% PET-TETA和2% PET-EA分别加入到上述橡胶沥青中, 在180 °C条件下搅拌30 min, 分别制备出18CRMA2PET-TETA和18CRMA2PET-EA。

3.4. 红外光谱分析

采用配备衰减全反射检测系统的Nicolet™ iS50 FTIR光谱仪 (美国赛默飞世尔科学公司) 对氨解前后的PET分子结构进行检测, 以及用来表征PET添加剂与橡胶沥青之间的物化相互作用。由于检测对象均为有机物, 其分子振动发生在4000~400 cm⁻¹中红外波数范围内。同时, 研究表明, 32次扫描可以最大限度地降低噪声对红外光谱数据采集的影响, 且可获得合适的谱图[33,34]。因此, 本研究采用以下测试参数: 扫描次数为32次、分辨率4 cm⁻¹和波数范围为4000~400 cm⁻¹。

3.5. TGA-DSC 分析

TGA和DSC联用是一种分析材料化学组成和热性质的常见方法[35]。本研究采用TGA及其微分热重(dw/dt, DTG)来确定废弃PET经化学处理前后的化学组成、分解温度、分解速率和热稳定性。通过对废弃

PET及其添加剂的DSC测试结果分析, 获取包括结晶转变点、熔点和热解温度的热性质参数。试验条件为: 温度控制在50~600 °C之间, 升温速率为20 °C·min⁻¹和氮气氛围。

3.6. 旋转黏度试验

按照美国材料与试验协会 (ASTM) D4402标准规范[36], 本研究采用NDJ-1C布式旋转黏度仪 (美国阿美泰克公司) 在135 °C和180 °C下对沥青样品进行旋转黏度 (RV) 试验, 用于表征其工作特性。

3.7. DSR 试验

根据香港天文台提供的2018年资料, 香港的平均气温波动范围为6.8~35.4 °C [37]。进而, 本研究将评价沥青样品在8~35 °C中温区域内的抗变形能力。该测试采用由安东帕公司 (美国) 生产的MCR 702 DSR仪器, 试验中使用一对8 mm平行板, 在35~8 °C和固定振荡频率为10 rad·s⁻¹的条件下对沥青样品进行测试[38]。根据ASTM D7175标准规范[39], 在上述条件下, 控制应变为1%, 以确保试验在线性黏弹性区内对沥青样品的复数模量 (G^*) 和相位角 (δ) 进行测试。关于疲劳因子 ($G^* \sin \delta$) 的测试, 除按照上述ASTM D7175标准规范要求外, 沥青样品在试验前需根据ASTM D6521标准进行压力老化试验[40]。

3.8. MSCR 表征

为更好地了解沥青样品在不同高温载荷作用下的抗永久变形能力和弹性恢复性, 按照美国国家公路与运输协会 (AASHTO) T350标准规范[41,42], 采用DSR仪器对沥青进行了MSCR试验。根据ASTM D2872的规范要求[43], 沥青样品首先通过旋转薄膜烘箱试验进行短期老化。随后, 将老化沥青在0.1 kPa和3.2 kPa应力水平下进行10次循环蠕变测试 (蠕变: 1 s; 恢复: 9 s)。根据MSCR的测试结果, 沥青样品的弹性恢复率 (R) 和不可恢复柔量 (J_{nr}) 由公式 (1)~ (3) 计算:

$$R_{(0.1 \text{ or } 3.2)} = 10 \text{sum}[(\epsilon_c - \epsilon_r)/(\epsilon_c - \epsilon_0)] \quad (1)$$

$$J_{nr0.1} = \text{sum}(\varepsilon_r - \varepsilon_0) \quad (2)$$

$$J_{nr3.2} = \frac{\text{sum}(\varepsilon_r - \varepsilon_0)}{32} \quad (3)$$

式中, ε_0 为每个循环蠕变开始时的应变; ε_c 为每个循环1 s蠕变结束时的应变; ε_r 为每个循环的9 s恢复结束时的应变。

4. 结果与讨论

4.1. PET 添加剂的红外光谱分析

图2为废弃PET及其添加剂的红外光谱测试结果,其主要特征谱带对应的属性与振动类型见表2。经氨解处理后, PET的分子结构发生了破坏。经TETA或EA化学处理后, PET分子结构中位于 1710 cm^{-1} 处的主要羰基($\text{C}=\text{O}$)谱带未被观察到, 而位于 $1245\sim 1010 \text{ cm}^{-1}$ 处的醚基($\text{C}-\text{O}-\text{C}$)谱带则明显减少。此外, 经TETA或EA处理引起系列降解反应后, 位于 723 cm^{-1} 处归属于PET结构中苯环上 $\text{C}-\text{H}$ 面内弯曲振动的谱带强度明显较小。这些结果表明, 废弃PET可以被具有活性氨基和羟基的化学物质彻底降解为较小的分子。

在图2中, PET-TETA谱带中 3266 cm^{-1} 和 1621 cm^{-1} 处信号分别归属于 $-\text{NH}_2$ 的 $\text{N}-\text{H}$ 的伸缩和弯曲振动, 位于 1556 cm^{-1} 和 1500 cm^{-1} 处的谱带信号分别归属于 $-\text{CONH}-$ 和 $-\text{C}-\text{NH}-$ 结构上 $\text{N}-\text{H}$ 的弯曲振动, 位于约 1316 cm^{-1} 处的谱带信号归属于 $\text{C}-\text{N}-\text{C}$ 上 $\text{C}-\text{N}$ 的伸缩振动, 在 2846 cm^{-1} 附近的谱带信号则是由氢键($-\text{OH}\cdots\text{N}$)上 $-\text{OH}$ 的伸缩振动引起的。与PET-TETA不同, PET-EA的主要特征谱带主要位于 3361 cm^{-1} 、 3280 cm^{-1} 和约 1048 cm^{-1} 处, 分别归属于 $-\text{NH}_2$ 上 $\text{N}-\text{H}$ 的反对称和对称伸缩振动及 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 的伸缩振动。

PET经TETA和EA化学处理后的特征结构变化可以用球棍模型来解释, 如图3所示。关于TETA的处理, TETA中的伯仲胺基($-\text{NH}_2$ 和 $-\text{NH}-$)会主动攻击PET主链上的酯基($-\text{COO}-$), 生成具有 $-\text{CONH}-$ 和 $-\text{CON}-$ 特征结构的生成物。对于EA的处理, EA分子结构上的端基 $-\text{NH}_2$ 和 $-\text{OH}$ 使PET降解, 形成了具有 $-\text{CONH}-$ 和 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 结构的反应产物。

4.2. PET 添加剂的热分析

TGA、DTG和DSC常用来评价材料的热性质[35,44], 其在本研究中被用于了解PET添加剂的热行为及确定其在沥青混合料热拌合过程中的物化条件。图4和图5分别为废弃PET、PET-TETA和PET-EA基于TGA/DTG和DSC测试的热分析结果。从图4(a)中可以看出, 经化学处理后, 初始分解向较低温度移动, 且存在不同阶段的质量损失, 这与图4(b)中DTG曲线的峰值相对应。随着温度的升高, 与EA相比, TETA对PET分子

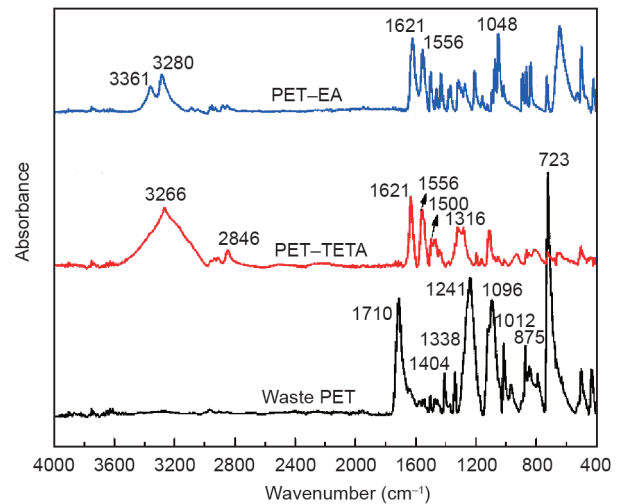



图2. 废弃PET及其添加剂的红外光谱。

表2 废弃PET及其添加剂红外光谱的主要特征谱带

Wavenumber (cm^{-1})	Chemical structure	Vibration type
3361, 3280, 3266	$-\text{NH}_2$	$\text{N}-\text{H}$ stretch
~2846	$-\text{OH}\cdots\text{N}$ (hydrogen bond)	$\text{O}-\text{H}$ stretch
1710	$-\text{COO}-$	$\text{C}=\text{O}$ stretch
1621	$-\text{C}-\text{NH}_2$	$\text{N}-\text{H}$ bend
1556	$-\text{CONH}-$	$\text{N}-\text{H}$ bend
1500	$-\text{C}-\text{NH}-$	$\text{N}-\text{H}$ bend
~1316	$\text{C}-\text{N}-\text{C}$	$\text{C}-\text{N}$ stretch
1241, 1096, 1048, 1012	$\text{C}-\text{O}-\text{C}$	$\text{C}-\text{O}-\text{C}$ stretch
723		$\text{C}-\text{H}$ in-plane bend

结构的破坏更有效,且在一定温度下对质量损失率的影响更为显著。此外,两种添加剂均表现出三个失重阶段,这表明两种PET添加剂均具有三个不同热性质的组分,而不是单一组分。与PET-EA相比,PET-TETA的热稳定性较差,这是因为TETA提供了更多与PET上酯基反应的位点,且-NH-和-NH₂活性基团的大量存在,导致PET的降解更为显著。这些结果已被上述红外光谱分析证明。

图5为废弃PET及其添加剂吸放热的情况。废弃PET在245 °C处的小吸热峰及在424 °C和472 °C处的放热峰分别对应熔融温度和热解温度。PET-EA在位于199 °C和235 °C处的吸热峰分别对应于晶体转变点和熔融温度,表明此添加剂在低于199 °C时表现为晶体颗粒,在235 °C左右则开始熔融。PET-EA的放热峰在

341 °C附近出现,对应于其热分解温度,表明添加剂在此温度下分解强烈。对于PET-TETA,其在122 °C附近的第一个峰并不是晶体转变温度或熔化温度,而是对应于添加剂中某一组分的分解温度。这些结果认为,在175~180 °C的橡胶沥青拌合温度下,PET-TETA中一些不稳定的小分子能够被分解[45,46],而PET-EA因熔点达到约235 °C,其只简单作为功能填料分散在沥青中。PET-TETA和PET-EA之所以在DSC测试中表现出不同的特征,主要是因为TETA比EA在分子结构上具有更多的氨基,其与PET中酯基的反应机会更多,会导致PET降解更为严重。

表3为基于TGA、DTG和DSC试验结果的热性质参数。由表可知,PET-TETA含有3种化学成分,其最高分解温度($T_{d,max}$)分别为122 °C、252 °C和406 °C,而

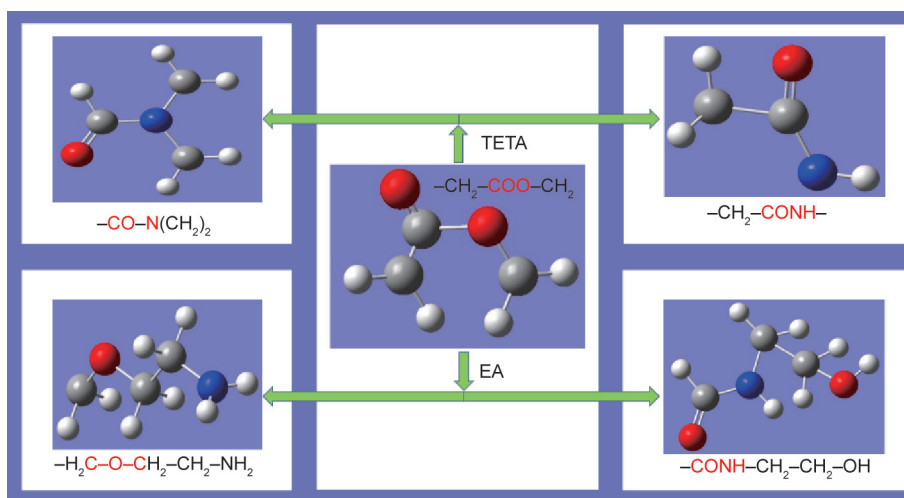


图3. 经TETA和EA处理后PET主要特征结构变化的球棍模型。

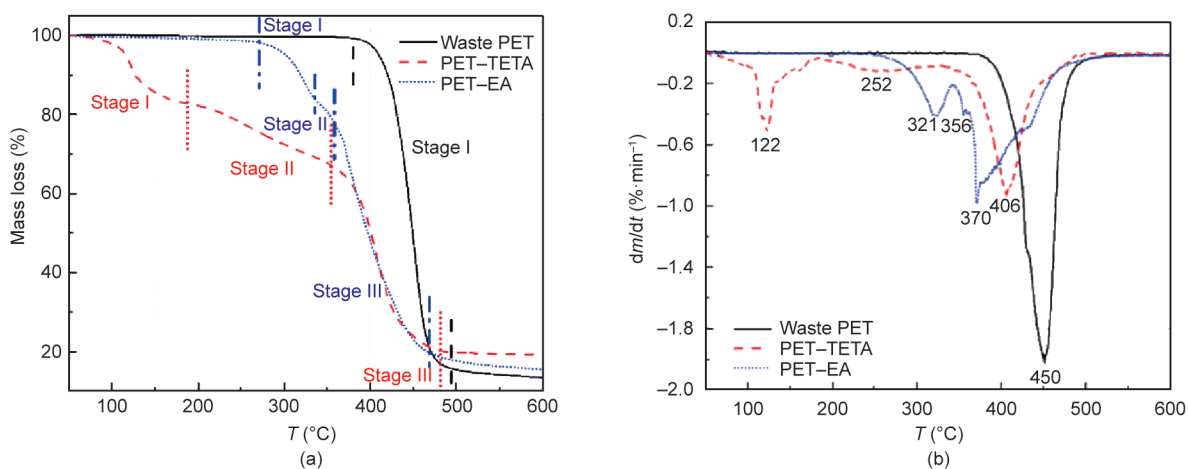


图4. 废弃PET及其添加剂的热分析。(a) TGA; (b) DTG。T: 温度; dm/dt : 质量损失率。

初始分解温度 (T_i) 和最终分解温度 (T_f) 则分别为 99.2 °C 和 499.5 °C, 表明随着温度的上升, PET-TETA 更容易发生分解。相比之下, PET-EA 均比 PET-TETA 的热性质参数高, 尤其是 T_i (275.4 °C)。总之, PET-TETA 不如 PET-EA 的热稳定性好。

4.3. PET 添加剂的合成反应机理分析

基于 FTIR 和 TGA-DSC 的物化分析, 获取包括现有基团消失和新基团生成、化学成分和热分解等有价值的信息, 有助于更好理解 PET 添加剂的合成反应机理。图 6 和图 7 分别为 PET-TETA 和 PET-EA 的合成反应机理。PET 具有以酯基为主要特征结构的分子长链, 可通过胺解[3]、醇解[47]与水解[48]等化学方式进行破坏处理。在 PET 与 TETA 反应过程中, PET 主链结构上的酯基受到 TETA 上 $-NH_2$ 和 $-NH-$ 的集中攻击, 会使聚合物大分子结构遭到破坏, 随后生成具有 $-CONH-$ 和 $-CO-N(CH_2)_2$ 结构的小分子[图 6 (i)~(iii)] 与乙二醇[图 6 (iv)]。通过水洗去除乙二醇后, 得到 PET-TETA 添加剂, 其特征结构和化学成分与 FTIR 和 TGA-DSC 的检测结果相一致。

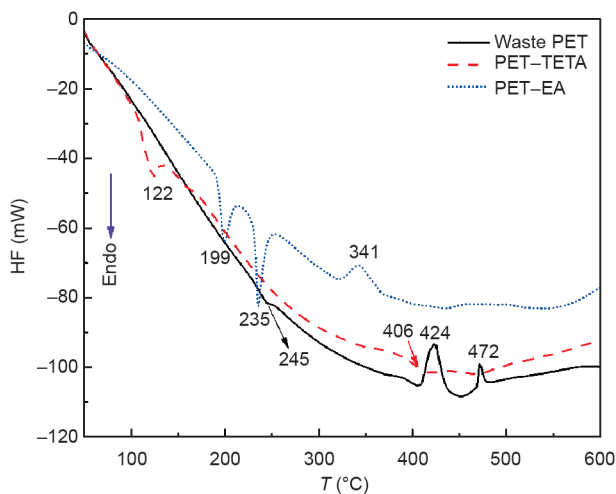


图5. 废弃PET及其添加剂的DSC曲线。HF: 热流; T: 温度。

表3 基于TGA、DTG和DSC结果的热性质参数

Items	T_i at mass loss of 2% (°C)	T_f at $dm/dt = 0\% \cdot \text{min}^{-1}$	Residual mass (m) at 600 °C (%)	$T_{d,max}$ (°C)	Total component amount based on $T_{d,max}$	$dm/dt@max$	Crystal transition point (°C)	Melting temperature (°C)
Waste PET	399.1	551.2	13.3	450	1	-2.04	—	245
PET-TETA	99.2	499.5	19.2	122, 252, 406	3	-0.51, -0.13, -0.94	< 99.2	< 122
PET-EA	275.4	543.6	15.6	321, 356, 370	3	-0.42, -0.99	199	235

dm/dt : mass loss rate; $dm/dt@max$: maximum mass loss rate at stages.

与TETA相似, EA具有不同的分子结构, 其端基为伯胺 ($-NH_2$) 和羟基 ($-OH$), 在高温作用下与PET中的酯基相遇并发生反应的概率很高。EA的末端 $-NH_2$ 与 $-COO-$ 发生反应, 最终形成 $-CONH-$ 的新键, 同时其末端 $-OH$ 则通过酯交换与 $-COO-$ 发生反应。通过这些反应, 生成了新的产物, 如图 7 (i)~(iii) 所示。然而, PET-EA 的红外光谱中没有在 1700 cm^{-1} 附近发现新的谱峰, 由此推断新生产物[图 7 (ii) 和 (iii)] 很可能只是中间产物。随着反应继续进行, 这些中间产物转变形成了脱羰 $C=O$ 更稳定的新产物[图 7 (v) 和 (vi)], 此结果通过红外光谱进行了验证。

4.4. 掺加 PET 添加剂后橡胶沥青的工作性能

图 8 为 PET 添加剂改性沥青在 135 °C 和 180 °C 下的黏度测试结果。由图可知, 在这两种温度的条件下, 2% PET-TETA 或 2% PET-EA 不会降低 18CRMA 的黏度。换句话说, 无论添加剂类型如何, 2% 的掺量不能改善 18CRMA 的工作特性, 同时改性沥青与 18CRMA 的黏度-温度关系仍接近。这是因为大量的 CR 通过吸收基质沥青的轻组分, 膨胀到相对较大的体积, 从而使少量的 PET 添加剂除了化学反应和吸收作用外不能有效地改变橡胶沥青的黏度。总体而言, PET 添加剂对沥青材料的热拌加工过程没有消极作用。

4.5. PET 添加剂改性橡胶沥青的红外光谱分析

为确定 PET 添加剂能否与橡胶沥青中的化学组分发生反应, 本研究对 18CRMA、18CRMA2PET-TETA 和 18CRMA2PET-EA 进行了红外光谱测试, 其结果及主要特征谱带的变化分别如图 9 和表 4 所示。由图和表可知, 将 PET-TETA 和 PET-EA 加入到 CRMA 中后, 主要变化发生在归属于苯环骨架振动的 1578 cm^{-1} 和 1535 cm^{-1} 处, 以及归属于苯环上 $C-H$ 面内弯曲振动的 723 cm^{-1} 处。相比之下, 特别是 18CRMA2PET-TETA, 这些位置处的峰强明显较低。对于 CRMA, 在 746 cm^{-1} 处归属于 $-C-$

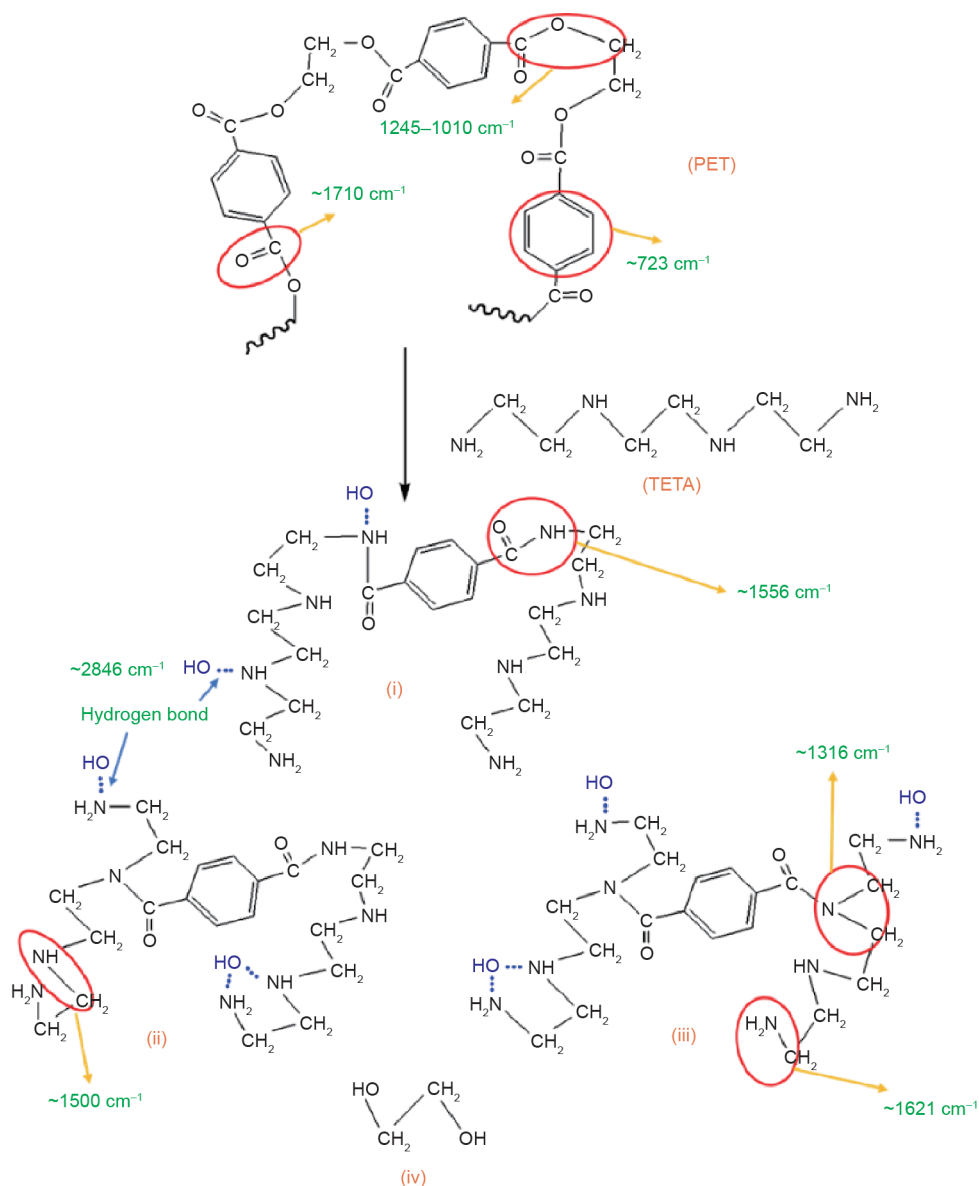


图6. PET-TETA添加剂的合成反应机理。(i)、(ii)和(iii)为PET添加剂；(iv)为乙二醇。

NH-上C-N弯曲振动的峰可能来源于硫化助剂，其强度随着PET添加剂的掺入而增加。这一结果正说明，添加剂和橡胶沥青之间没有发生任何的化学反应。相反，受到添加剂中-NH₂和-NH-结构的影响，PET添加剂和橡胶沥青之间的物理相互作用则十分显著。这种物理作用主要来源于如范德华力和氢键的分子间作用力，橡胶沥青中一些如羟基和羧基的极性分子基团与添加剂中的胺结构发生相互作用。进而，红外光谱结果表明，CR的存在不会对这种物理相互作用有明显的影。

4.6. 复数模量、相位角和疲劳因子

图10为18CRMA、18CRMA2PET-TETA和

18CRMA2PET-EA的复数模量和相位角。由图可知，在中温区域内，PET-TETA明显降低了18CRMA的复数模量，增大了相位角，而PET-EA则略微提高了18CRMA的复数模量，减小了相位角。这表明，PET-TETA赋予了18CRMA更强的黏性特征，而PET-EA则赋予18CRMA更高的弹性特征。这是因为沥青在高温制备过程中，PET-TETA中某一个组分因分解温度较低而被分解形成更小的分子，以液体状态下较好地分散在橡胶沥青中，增大了沥青材料的黏性特性。然而，由于PET-EA具有高的分解温度，其所有组分均以固体状态稳定存在，致使沥青发生了硬化。这些结果可由上述热分析结果证实。

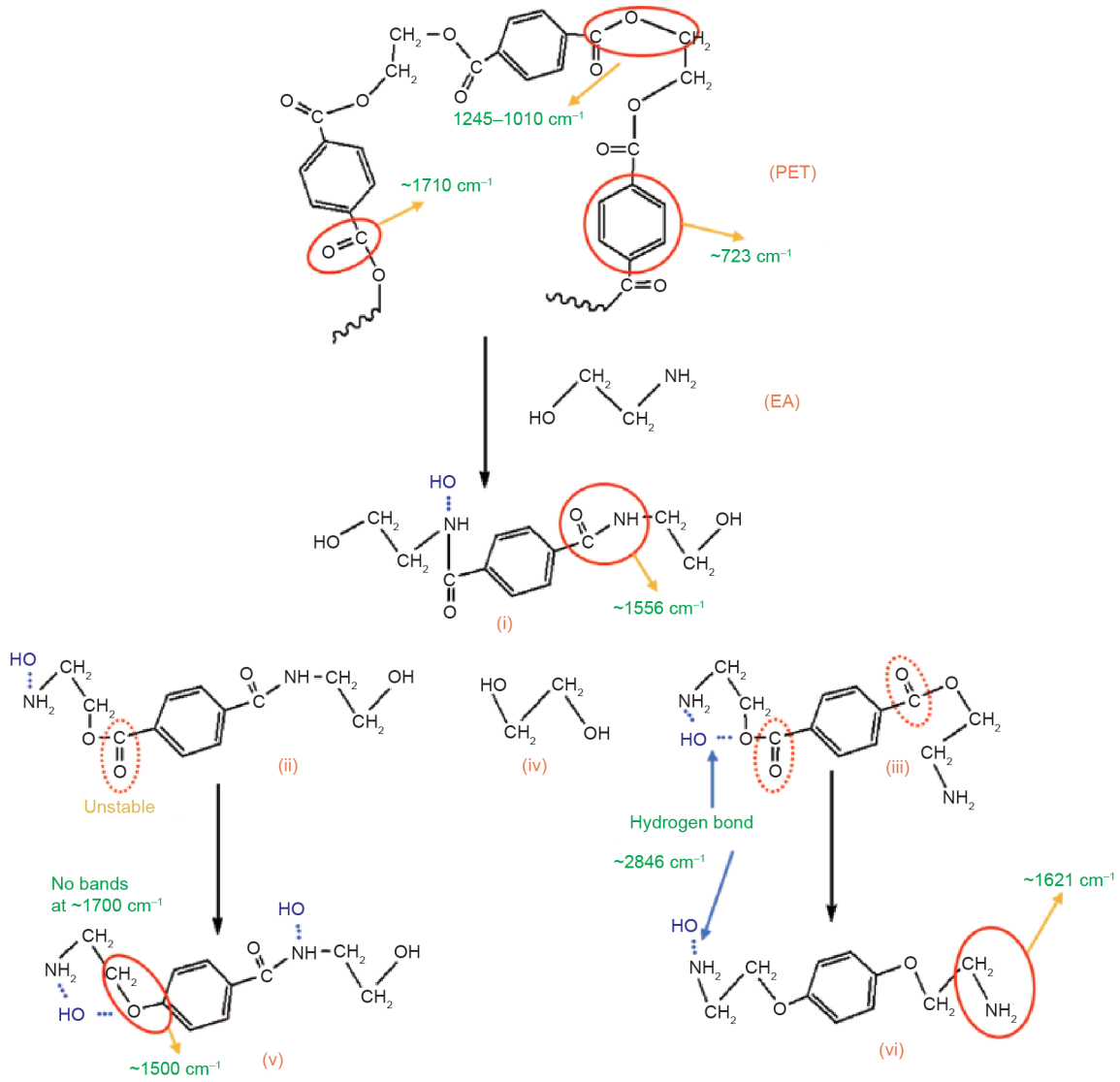


图7. PET-EA添加剂的合成反应机理。(i)、(v)、(vi)为PET添加剂；(ii)和(iii)是中间产物；(iv)为乙二醇。

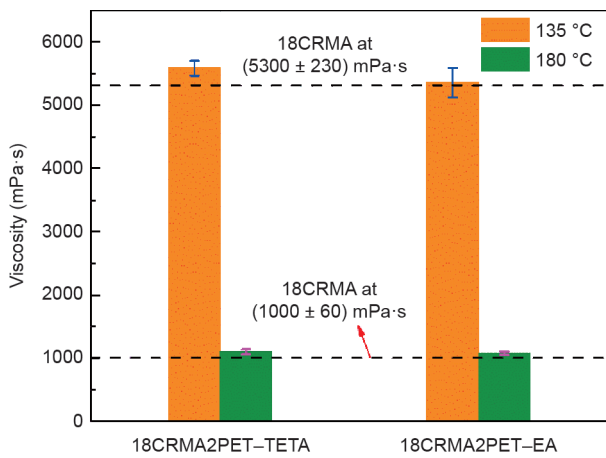


图8. 在不同温度下PET添加剂改性CRMA的黏度变化。

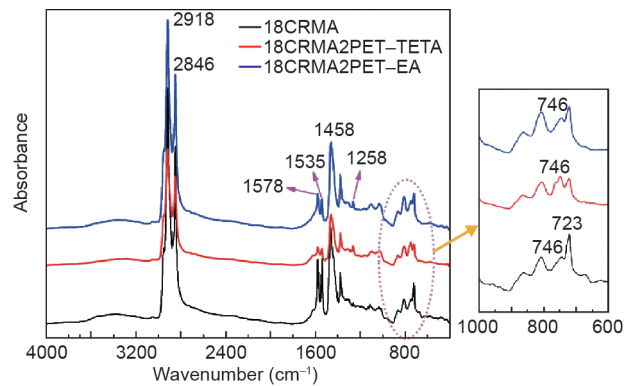




图9. PET添加剂改性CRMA的红外光谱。

表4 所研究沥青的主要红外光谱特征谱带

Wavenumber (cm ⁻¹)	Chemical structure	Vibration type
2918, 2846	-CH ₂ -	C-H antisymmetric and symmetric stretch
1578, 1535, 1458		=C-H skeleton stretch
1578	-C-NH ₂	N-H bend
1535	-CONH-	N-H bend
1258	-C-NH ₂	C-N stretch
746	-C-NH-	C-N bend
723		C-H in-plane bend

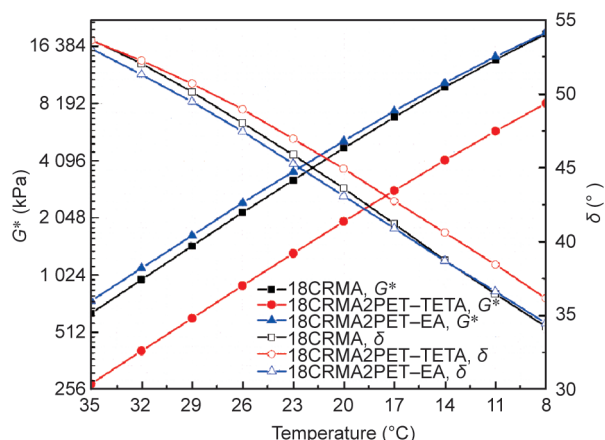


图10. 18CRMA、18CRMA2PET-TETA和18CRMA2PET-EA的复数模量和相位角。

图11为18CRMA、18CRMA2PET-TETA和18CRMA2PET-EA经长期老化后的疲劳因子试验结果。根据AASHTO M320中有关高性能沥青路面的规范要求[49], 对应于 $G^* \sin \delta$ 值为5000 kPa的温度可作为失效温度, 其结果如表5所示。由此可见, PET-TETA明显降低了18CRMA的疲劳因子, 其失效温度从16.3 °C降低到了10.5 °C, 而PET-EA对疲劳因子和失效温度几乎无影响。这表明, PET-TETA对18CRMA的抗疲劳性能具有显著的积极作用, 而PET-EA则无此作用。

4.7. PET 添加剂改性橡胶沥青的MSCR

图12为用于表征橡胶沥青在64 °C及控制应力为0.1 kPa和3.2 kPa时抗永久变形性的累积应变变化趋势。由图可知, 在两种应力水平下, PET-TETA均导致18CRMA积累应变增加, 而PET-EA则相反。这表明, PET-TETA不能提高18CRMA的抗永久变形性, 而PET-EA则可以。这主要是由于部分固相PET-TETA在64 °C时变成了半液态成分分散到沥青中导致的, 而PET-EA则作为填料填充在沥青中, 此结果已经得到前述热分析结果的验证。

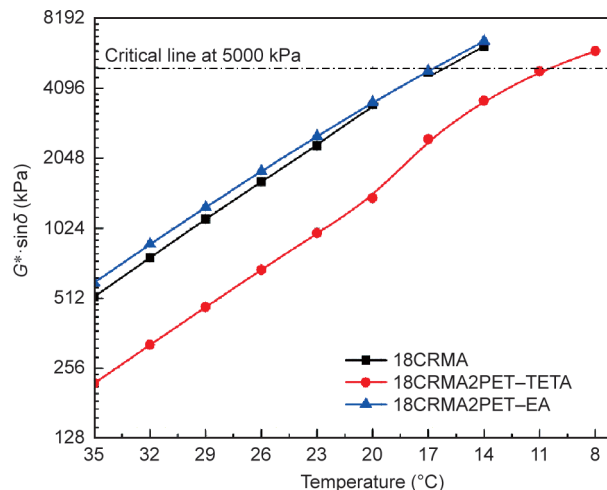


图11. 18CRMA、18CRMA2PET-TETA和18CRMA2PET-EA的疲劳因子。

表5 橡胶沥青的疲劳失效温度

Item	Failure temperature (°C)
18CRMA	16.3
18CRMA2PET-TETA	10.5
18CRMA2PET-EA	16.9

图13和图14分别为橡胶沥青的弹性恢复率(R)和不可恢复柔量(J_{nr})。在应力控制为0.1 kPa时, 2% PET-TETA使18CRMA的 $R_{0.1}$ 和 $J_{nr0.1}$ 分别降低和增加了11.0%和0.038 kPa⁻¹, 而2% PET-EA则使18CRMA的 $R_{0.1}$ 和 $J_{nr0.1}$ 分别增加和降低了3.8%和0.009 kPa⁻¹。这表明, 在小应力水平和64 °C条件下, PET-TETA使18CRMA对应力更为敏感, 且削弱了其抗变形性, 而PET-EA则对18CRMA的应力敏感性和弹性回复的影响较小。当加载应力为3.2 kPa时, 两种添加剂对18CRMA的 $R_{3.2}$ 均没有明显变化。当PET-TETA和PET-EA分别加入到18CRMA中, 其 $J_{nr3.2}$ 仅从0.285 kPa⁻¹分别微小变化为0.314 kPa⁻¹和0.264 kPa⁻¹。根据AASHTO M332规范要求[50], $J_{nr3.2}$ 值均能满足E等级要求($J_{nr3.2}$ 小于0.5 kPa⁻¹)。这些结果

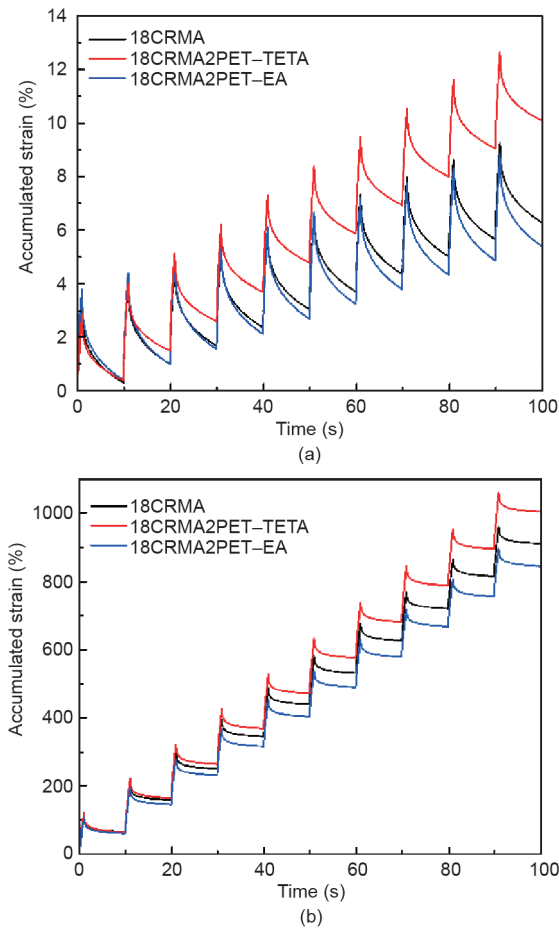


图12. 18CRMA、18CRMA2PET-TETA和18CRMA2PET-EA在控制应力为0.1 kPa (a)和3.2 kPa (b), 温度为64 °C下的累积应变。

表明, 两种添加剂的加入对18CRMA在高应力下敏感性变化的影响不大, 不会降低18CRMA在重载交通条件下的良好承载力。

5. 结论

本研究采用TETA和EA分别对废弃PET进行了胺解, 制备了两种添加剂 (PET-TETA和PET-EA), 表征了其分子结构、热性质和反应合成机理。进一步通过化学和流变分析, 评价了这两种添加剂对掺加18% CR的橡胶沥青性能的影响。研究结论总结如下:

(1) 红外光谱和TGA-DSC测试结果表明, 两种PET添加剂均含有三种功能性胺基基团组分。PET-TETA被降解形成了更小的分子, 而PET-EA则作为填料在改性沥青高温制备过程中保持稳定。

(2) 添加剂合成机理分析表明, PET的酯基 (-COO-) 遭到破坏, 导致长链断裂; 由于受到TETA和EA中胺基的攻击, 生成了具有-CONH-和-CO-N(CH₂)₂

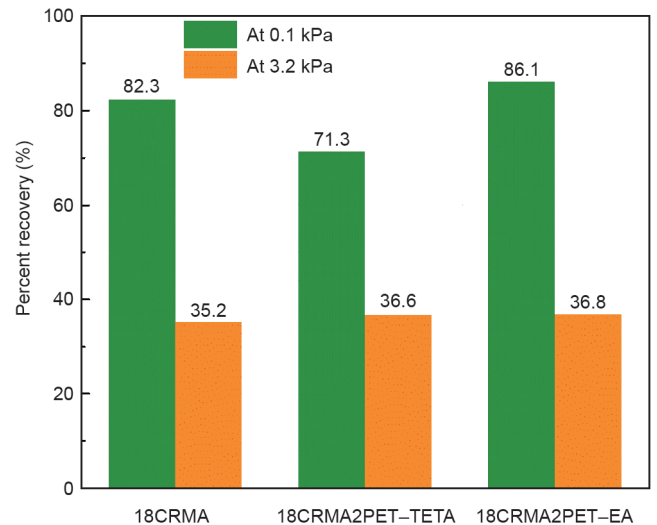


图13. 在0.1 kPa和3.2 kPa下18CRMA、18CRMA2PET-TETA和18CRMA2PET-EA的弹性恢复率。

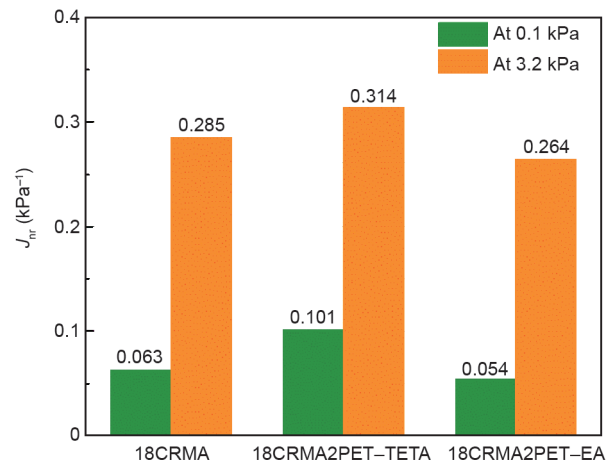


图14. 在0.1 kPa和3.2 kPa下18CRMA、18CRMA2PET-TETA和18CRMA2PET-EA的不可恢复柔量。

连接结构的小分子。

(3) 红外光谱分析表明, PET添加剂与橡胶沥青之间的主要相互作用是物理作用。

(4) 当加入少量 (2%) PET添加剂时, 橡胶沥青的工作特性不会受到明显影响。

(5) PET-TETA明显增加了橡胶沥青的抗疲劳性能, 而PET-EA则改善了橡胶沥青的抗变形性能。

(6) MSCR测试结果表明, 加入PET添加剂后, 橡胶沥青在64 °C和3.2 kPa的高应力状态下仍能保持原有的抗变形能力。

总体而言, 废弃PET可通过化学方式回收处理为改善橡胶沥青整体性能的功能性添加剂。本研究所开发的回收方法不仅可以缓解废弃PET与废弃轮胎的填埋问题, 而且可以将这些废弃物转化为用以建造耐久性路面

的增值新材料。今后，将从室内和现场应用方面进一步开展这两种废弃物对沥青混合料性能的影响研究。

致谢

全体作者感谢香港环境及自然保育基金项目(84/2017)和河南省交通运输厅科技项目(2020J6)的大力支持。

Compliance with ethics guidelines

Xiong Xu, Zhen Leng, Jingting Lan, Wei Wang, Jiang-miao Yu, Yawei Bai, Anand Sreeram, and Jing Hu declare that they have no conflict of interest or financial conflicts to disclose.

References

- [1] Gigli S, Landi D, Germani M. Cost-benefit analysis of a circular economy project: a study on a recycling system for end-of-life tyres. *J Cleaner Prod* 2019;229:680–94.
- [2] Muise I, Adams M, Côté R, Price GW. Attitudes to the recovery and recycling of agricultural plastics waste: a case study of Nova Scotia, Canada. *Resour Conserv Recycl* 2016;109:137–45.
- [3] Sharma P, Lochab B, Kumar D, Roy PK. Sustainable bis-benzoxazines from cardanol and PET-derived terephthalamides. *ACS Sustainable Chem Eng* 2016;4(3):1085–93.
- [4] Zhao Z, Xiao F, Amirkhani S. Recent applications of waste solid materials in pavement engineering. *Waste Manag* 2020;108:78–105.
- [5] Li J, Xiao F, Zhang L, Amirkhani SN. Life cycle assessment and life cycle cost analysis of recycled solid waste materials in highway pavement: a review. *J Cleaner Prod* 2019;233:1182–206.
- [6] Mohammadinia A, Disfani MM, Narsilio GA, Aye Lu. Mechanical behaviour and load bearing mechanism of high porosity permeable pavements utilizing recycled tire aggregates. *Constr Build Mater* 2018;168:794–804.
- [7] Cholake ST, Rajarao R, Henderson P, Rajagopal RR, Sahajwalla V. Composite panels obtained from automotive waste plastics and agricultural macadamia shell waste. *J Cleaner Prod* 2017;151:163–71.
- [8] Xiao S, Dong H, Geng Y, Brander M. An overview of China's recyclable waste recycling and recommendations for integrated solutions. *Resour Conserv Recycl* 2018;134:112–20.
- [9] Sienkiewicz M, Janik H, Borze_dowska-Labuda K, Kuciń ska-Lipka J. Environmentally friendly polymer–rubber composites obtained from waste tyres: a review. *J Cleaner Prod* 2017;147:560–71.
- [10] Kawecki D, Scheeder PRW, Nowack B. Probabilistic material flow analysis of seven commodity plastics in Europe. *Environ Sci Technol* 2018;52(17):9874–88.
- [11] Kahlen S, Wallner GM, Lang RW. Aging behavior of polymeric solar absorber materials—part 1: engineering plastics. *Sol Energy* 2010;84(9):1567–76.
- [12] Padsalgikar AD. 3-Speciality plastics in cardiovascular applications. In: Padsalgikar AD, editor. *Plastics in medical devices for cardiovascular applications*. New York: William Andrew Publishing; 2017. p. 53–82.
- [13] Dahlbo H, Poliakova V, Mylläri V, Sahimaa O, Anderson R. Recycling potential of post-consumer plastic packaging waste in Finland. *Waste Manag* 2018;71:52–61.
- [14] Park JY, Gupta C. Evaluating localism in the management of post-consumer plastic bottles in Honolulu, Hawaii: perspectives from industrial ecology and political ecology. *J Environ Manage* 2015;154:299–306.
- [15] Geyer R, Jambeck JR, Law KL. Production, use, and fate of all plastics ever made. *Sci Adv* 2017;3(7):e1700782.
- [16] Association of Plastic Recyclers, the American Chemistry Council. United States national post-consumer plastic bottle recycling report. Washington, DC: Plastics Division of the Association of Plastic Recyclers and the American Chemistry Council; 2017.
- [17] Hosseinezhad S, Kabir SF, Oldham D, Mousavi M, Fini EH. Surface functionalization of rubber particles to reduce phase separation in rubberized asphalt for sustainable construction. *J Cleaner Prod* 2019;225:82–9.
- [18] Chen Z, Wang T, Pei J, Amirkhani S, Xiao F, Ye Q, et al. Low temperature and fatigue characteristics of treated crumb rubber modified asphalt after a long term aging procedure. *J Cleaner Prod* 2019;234:1262–74.
- [19] Asgharzadeh SM, Sadeghi J, Peivast P, Pedram M. Fatigue properties of crumb rubber asphalt mixtures used in railways. *Constr Build Mater* 2018;184:248–57.
- [20] Paje SE, Luong J, Vázquez VF, Bueno M, Miró R. Road pavement rehabilitation using a binder with a high content of crumb rubber: influence on noise reduction. *Constr Build Mater* 2013;47:789–98.
- [21] Wang H, You Z, Mills-Beale J, Hao P. Laboratory evaluation on high temperature viscosity and low temperature stiffness of asphalt binder with high percent scrap tire rubber. *Constr Build Mater* 2012;26(1):583–90.
- [22] Baghaee Moghaddam T, Soltani M, Karim MR. Stiffness modulus of polyethylene terephthalate modified asphalt mixture: a statistical analysis of the laboratory testing results. *Mater Des* 2015;68:88–96.
- [23] Modarres A, Hamed H. Effect of waste plastic bottles on the stiffness and fatigue properties of modified asphalt mixes. *Mater Des* 2014;61:8–15.
- [24] Hassani A, Ganjidoust H, Maghanaki AA. Use of plastic waste (poly-ethylene terephthalate) in asphalt concrete mixture as aggregate replacement. *Waste Manag Res* 2005;23(4):322–7.
- [25] Raheem AB, Noor ZZ, Hassan A, Abd Hamid MK, Samsudin SA, Sabeen AH. Current developments in chemical recycling of post-consumer polyethylene terephthalate wastes for new materials production: a review. *J Cleaner Prod* 2019;225:1052–64.
- [26] Liu S, Zhou L, Li L, Yu S, Liu F, Xie C, et al. Isooctanol alcoholysis of waste polyethylene terephthalate in acidic ionic liquid. *J Polym Res* 2013;20(12):310.
- [27] Sinha V, Patel MR, Patel JV. PET waste management by chemical recycling: a review. *J Polym Environ* 2010;18(1):8–25.
- [28] Khoonkari M, Haghghi AH, Sefidbakht Y, Shekooi K, Ghaderian A. Chemical recycling of PET wastes with different catalysts. *Int J Polym Sci* 2015;2015:1–11.
- [29] Carta D, Cao G, D'Angeli C. Chemical recycling of poly(ethylene terephthalate) (PET) by hydrolysis and glycolysis. *Environ Sci Pollut Res Int* 2003;10(6):390–4.
- [30] Leng Z, Padhan RK, Sreeram A. Production of a sustainable paving material through chemical recycling of waste PET into crumb rubber modified asphalt. *J Cleaner Prod* 2018;180:682–8.
- [31] Leng Z, Sreeram A, Padhan RK, Tan Z. Value-added application of waste PET based additives in bituminous mixtures containing high percentage of reclaimed asphalt pavement (RAP). *J Cleaner Prod* 2018;196:615–25.
- [32] Sreeram A, Leng Z, Padhan RK, Qu X. Eco-friendly paving materials using waste PET and reclaimed asphalt pavement. *HKIE Trans* 2018;25(4):237–47.
- [33] Jin X, Guo NS, You ZP, Wang L, Wen YK, Tan YQ. Rheological properties and micro-characteristics of polyurethane composite modified asphalt. *Construct Build Mater* 2020;234:117395.
- [34] Singh B, Kumar P. Effect of polymer modification on the ageing properties of asphalt binders: chemical and morphological investigation. *Constr Build Mater* 2019;205:633–41.
- [35] Yu H, Leng Z, Gao Z. Thermal analysis on the component interaction of asphalt binders modified with crumb rubber and warm mix additives. *Constr Build Mater* 2016;125:168–74.
- [36] ASTM D4402-02. Standard test method for viscosity determination of asphalt at elevated temperatures using a rotational viscometer. ASTM standard. West Conshohocken: ASTM International; 2015.
- [37] Hong Kong Special Administrative Region Government. Hong Kong observatory 2018 [Internet]. Hong Kong: Hong Kong Special Administrative Region Government; 2019 [cited 2020 May 10]. Available from: <https://www.hko.gov.hk/en/abouthko/files/hko2018e.pdf>.
- [38] Li R, Leng Z, Zhang Y, Ma X. Preparation and characterization of waterborne epoxy modified bitumen emulsion as a potential high-performance cold binder. *J Cleaner Prod* 2019;235:1265–75.
- [39] ASTM D7175-15. Standard test method for determining the rheological properties of asphalt binder using a dynamic shear rheometer. ASTM standard. West Conshohocken: ASTM International; 2015.
- [40] ASTM D6521-19a. Standard practice for accelerated aging of asphalt binder using a pressurized aging vessel (PAV). ASTM standard. West Conshohocken: ASTM International; 2019.
- [41] Behnood A, Olek J. Stress-dependent behavior and rutting resistance of modified asphalt binders: an MSCR approach. *Constr Build Mater* 2017;157:635–46.
- [42] Dong Z, Yang C, Luan H, Zhou T, Wang P. Chemical characteristics of bioasphalt and its rheological properties after CR/SBS composite modification. *Constr Build Mater* 2019;200:46–54.
- [43] ASTM D2872-19. Standard test method for effect of heat and air on a moving film of asphalt (rolling thin-film oven test). ASTM standard. West Conshohocken: ASTM International; 2019.
- [44] Phiri MM, Sibeko MA, Phiri MJ, Hlangothi SP. Effect of free foaming and precuring on the thermal, morphological and physical properties of reclaimed tyre rubber foam composites. *J Cleaner Prod* 2019;218:665–72.
- [45] Wang T, Xiao F, Zhu X, Huang B, Wang J, Amirkhani S. Energy consumption and environmental impact of rubberized asphalt pavement. *J Cleaner Prod* 2018;180:139–58.
- [46] Yu H, Leng Z, Zhou Z, Shih K, Xiao F, Gao Z. Optimization of preparation procedure of liquid warm mix additive modified asphalt rubber. *J Cleaner Prod* 2017;141:336–45.
- [47] Zhou X, Wang C, Fang C, Yu R, Li Y, Lei W. Structure and thermal properties of

various alcoholysis products from waste poly(ethylene terephthalate). *Waste Manag* 2019;85:164–74.

[48] Deleu WPR, Stassen I, Jonckheere D, Ameloot R, De Vos DE. Waste PET (bottles) as a resource or substrate for MOF synthesis. *J Mater Chem A Mater Energy Sustain* 2016;4(24):9519–25.

[49] AASHTOM320. Standard specification for performance-graded asphalt binder.

AASHTO standard. Washington, DC: American Association of State Highway and Transportation Officials; 2017.

[50] AASHTO M 332. Standard specification for performance-graded asphalt binder using multiple stress creep recovery (MSCR) test. AASHTO standard. Washington, DC: American Association of State Highway and Transportation Officials; 2019.