

有机蒙脱土/废胶粉复合改性沥青的性能*

肖新颜 杨泽清

(华南理工大学 化学与化工学院, 广东 广州 510640)

摘要: 采用熔融共混法制备了有机蒙脱土(OMMT)/废胶粉复合改性沥青,通过X射线衍射(XRD)分析和原子力显微镜(AFM)分析表征了复合改性沥青的微观结构,研究了复合改性沥青的物理性能、抗热氧老化性能和热储存稳定性.结果表明:OMMT的掺入使废胶粉在沥青中的分散更加均匀,OMMT/废胶粉复合改性沥青形成剥离结构;与废胶粉改性沥青相比,OMMT/废胶粉复合改性沥青的高温性能得到改善,随着OMMT掺量的增加,软化点大幅升高,25℃针入度及5℃延度减小;与废胶粉改性沥青相比,OMMT/废胶粉复合改性沥青的抗热氧老化性能和热储存稳定性明显提高.

关键词: 有机蒙脱土; 废胶粉; 沥青; 抗热氧老化性能; 热储存稳定性

中图分类号: TU535

doi: 10.3969/j.issn.1000-565X.2013.06.018

沥青因具有较好的粘弹性而广泛应用于交通运输和建筑等领域,但是其在实际应用中经常会出现高温车辙和低温撕裂等情况^[1].为了改善沥青的综合性能,需要在沥青中加入改性剂,目前研究较多的改性剂包括聚合物和纳米材料等^[2-5],其中废旧橡胶粉作为沥青改性剂,可以改善沥青的高、低温性能和抗热氧老化性能,还可以改善沥青的减噪和防滑性能^[6-7].废胶粉在改性沥青中的应用也使废旧轮胎得到有效处理,具有很好的环保意义.相比一般的改性剂,废胶粉还具有价格低廉的优势.但是废胶粉改性沥青也存在不足,比如废胶粉与沥青的相容性不好,在高温下极易从沥青中分离出来从而降低废胶粉改性沥青的储存稳定性,而且其对沥青性能的改善效果并不是太明显.废胶粉改性沥青的这些不足制约了其在道路交通领域中的进一步应用.

蒙脱土(MMT)是一种具有层状硅酸盐结构的纳米粘土,其单位晶格是由两层硅氧四面体与一层铝(镁)氧八面体组成的汉堡型结构^[8].蒙脱土经过表面活性剂进行有机化改性可得到表面自由能减小、亲油性增加的有机蒙脱土(OMMT),经过有机化

处理的蒙脱土较容易被聚合物插层,形成具有层状结构的硅酸盐/聚合物纳米复合材料.这种复合材料具有很好的阻隔性能和力学性能,已得到广泛的应用^[9-10].有文献报道^[11-15],OMMT在沥青改性和沥青复合改性中起到较好的效果.因此,文中尝试将有机蒙脱土添加到废胶粉改性沥青中,制备了有机蒙脱土/废胶粉复合改性沥青,研究了OMMT/废胶粉复合改性沥青的物理性能、抗热氧老化性能和热储存稳定性,并分析了OMMT在OMMT/废胶粉复合改性沥青体系中的作用机理.

1 实验

1.1 原材料

基质沥青: AH-90[#]沥青,茂名石化公司生产,其基本性能如表1所示;

废旧橡胶粉: 80目,金华市华科橡胶有限公司常温粉碎法生产;

有机蒙脱土: DK3型,米白色粉体,蒙脱石含量96%~98%,平均晶片厚度小于25nm,表观密度为

收稿日期: 2012-12-19

* 基金项目: 石油化工联合基金资助项目(U1162120)

作者简介: 肖新颜(1964-)男,教授,博士生导师,主要从事聚合物纳米复合材料研究. E-mail: cexyxiao@scut.edu.cn

表1 基质沥青的物理性能

Table 1 Physical properties of the base asphalt

针入度/(0.1 mm)			软化点 /°C	5°C延度 /cm	针入度 指数	相关 系数	闪点 /°C	离析软 化点差 值/°C	RTFOT 老化后参量	
15°C	25°C	30°C							软化点 增量/°C	残留针 入度比/%
37	87	137	46	4.5	0.38	0.9998	350	0.1	6.7	51.7

0.25 ~ 0.35 g/cm³, 湿含量小于 3%, 浙江丰虹粘土化工有限公司生产。

糠醛抽出油: 芳烃含量大于 90%, 相对密度 1.01, 青州市鲁光润滑油有限公司生产。

1.2 有机蒙脱土/废胶粉复合改性沥青的制备

将基质沥青加热到 180 °C, 加入 4% (质量分数) 的糠醛抽出油 (充当沥青的软组分, 使废胶粉更好地溶胀), 用玻璃棒搅拌 10 min, 再加入 10% (质量分数) 的废胶粉, 继续搅拌 10 min, 开启剪切乳化搅拌机以 5000 r/min 的速率剪切 1 h, 制成废胶粉改性沥青; 然后加入一定量的 OMMT, 开启剪切乳化搅拌机剪切 2 h, 得到不同 OMMT 掺量的 OMMT/废胶粉复合改性沥青。作为对比, 废胶粉改性沥青的制备采用和复合改性沥青同样的工艺过程。

1.3 理化性质及微观结构表征

1.3.1 离析实验

按照 GB/T 0661—2011 的规定, 将熔融的沥青样品倒进离析管中, 在 163 °C 下放置 48 h, 然后立即放入冷柜中不少于 4 h, 将离析管剪成相等的 3 段, 取顶部和底部的试样测试软化点差值。

1.3.2 旋转薄膜加热试验 (RTFOT)

使用美国 Cannon 公司生产的 CS325-B 型沥青旋转薄膜烘箱, 按照 GB/T 0610—2011 的规定对样品进行测试。样品在烘箱中以 15 r/min 的速度转动, 在温度为 163 °C 的空气环境下对沥青进行老化, 老化时间不少于 75 min, 然后研究老化前后沥青样品软化点与针入度的变化情况。

1.3.3 微观结构表征

用德国 Bruker 公司生产的 D8 Advance 型 X 射线衍射仪对改性沥青进行结构分析, 铜靶, 入射线波长 0.154 18 nm, 扫描速率为 3°/min。用中国本原纳米仪器公司生产的 CSPM2003 型原子力显微镜对改性沥青进行形貌观察, 轻敲模式, 常温常压下观察改性沥青的表面形貌。

1.3.4 物理性能测试

沥青的 25 °C 针入度、5 °C 延度和软化点分别按 GB/T 0604—2011、GB/T 0605—2011 和 GB/T 0606—2011 的规定进行测试。

2 结果与讨论

2.1 OMMT/废胶粉复合改性沥青的微观结构

通过 XRD 分析研究 OMMT 及其在沥青中的层状硅酸盐片层结构, 即改性前后 OMMT 的层间距变化, 结果如图 1 所示。

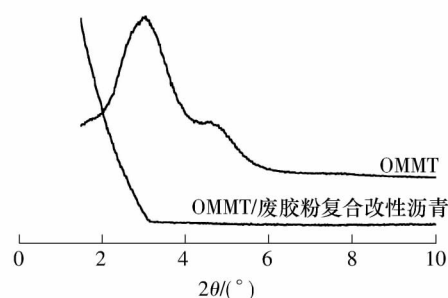
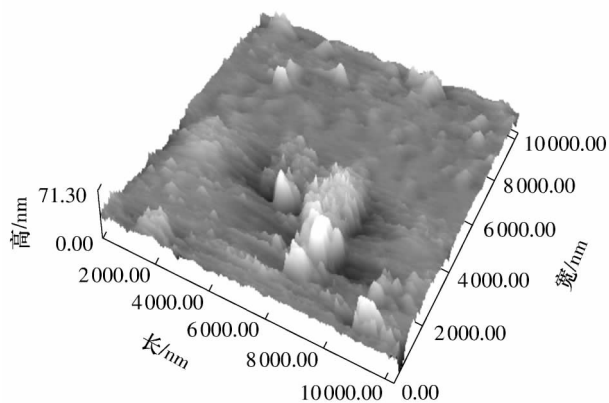


图1 OMMT与OMMT/废胶粉复合改性沥青的XRD图

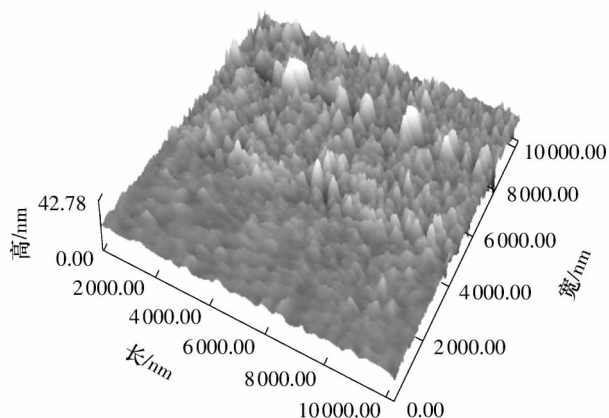
Fig. 1 XRD patterns of OMMT and OMMT/crumb rubber compound modified asphalt

由图 1 可见, OMMT 的衍射峰出现在 $2\theta = 3.061^\circ$ 处, 由简化布拉格方程 $\lambda = 2d\sin\theta$ 可得, OMMT 的层间距为 2.89 nm; 而 OMMT/废胶粉复合改性沥青已经没有衍射峰的出现, 原因可能是在剪切乳化机高速运转的作用下, 废胶粉插入到 OMMT 层间使 OMMT 的硅酸盐片层实现完全剥离, 形成剥离结构, 由此推断 OMMT/废胶粉复合改性沥青形成了剥离结构^[13]。

通过 AFM 观测的废胶粉改性沥青和 OMMT/废胶粉复合改性沥青的三维形貌结构如图 2 所示, 其中, 浅色突起部分为废胶粉颗粒。比较图 2(a) 和图 2(b) 可见, 废胶粉在两种改性沥青中的分散情况有很大的不同: 图 2(a) 中的废胶粉在沥青中分散不均匀且有团聚的现象; 图 2(b) 中废胶粉在沥青中分散较为均匀。由此可知 OMMT 的加入使废胶粉在沥青中的分散更均匀, 表面形貌较为均一。出现这种情况可能是因为形成剥离结构的 OMMT 硅酸盐片层具有很高的表面自由能, 高表面自由能的作用致使废胶粉在物理共混的过程中分散更加均匀。



(a) 废胶粉改性沥青



(b) OMMT/废胶粉复合改性沥青

图2 改性沥青的AFM三维形貌图

Fig. 2 AFM three-dimension images of modified asphalt

2.2 OMMT 掺量对 OMMT/废胶粉复合改性沥青物理性能的影响

OMMT 掺量对 OMMT/废胶粉复合改性沥青物理性能的影响如表 2 所示. 由表 2 可见, 随着 OMMT 掺量的增加, 改性沥青的软化点大幅升高、25℃ 针入度及 5℃ 延度减小, 说明 OMMT 可明显改善 OMMT/废胶粉复合改性沥青的高温性能. 有机蒙脱土具有独特的层状硅酸盐结构, 其晶格层的厚度很小, 但是横向尺寸比较大^[8]. 改性沥青的软化点升高以及

表 2 OMMT 掺量对 OMMT/废胶粉复合改性沥青物理性能的影响

Table 2 Effect of OMMT dosage on the physical properties of OMMT/crumb rubber compound modified asphalt

OMMT 掺量/%	软化点/℃	5℃ 延度/cm	25℃ 针入度 /(0.1 mm)
0	51.9	10.2	79
1	53.5	10.0	75
2	55.5	9.8	71
3	61.4	9.3	69
4	64.8	8.8	68

针入度减小可能是因为 OMMT 的这种层状硅酸盐片层结构减缓了 OMMT/废胶粉复合改性沥青的流动, 复合改性沥青的低温延度也受这方面因素的影响而变小; 另外, 由于 OMMT 的加入, 废胶粉分散更加均匀, 增强了其对沥青改善的效果, 使得高温性能得到较好的改善.

2.3 OMMT 掺量对 OMMT/废胶粉复合改性沥青抗热氧化性能的影响

沥青老化是由多种因素综合控制的, 聚合物改性沥青的老化可视为沥青的氧化硬化和聚合物的降解共同影响的结果, OMMT 的加入使 OMMT/废胶粉复合改性沥青的老化机理更加复杂. 采用旋转薄膜加热试验可模拟沥青的短期老化, 即模拟沥青与集料进行混合以及道路铺设阶段的老化效果.

软化点的变化量可以反映沥青的老化程度, 软化点变化量越小说明沥青的抗老化性能越好. 沥青经过热氧化后, 其轻质组分挥发, 并发生氧化硬化, 使沥青变硬变脆, 软化点升高, 故热氧化前后软化点变化量也可称为软化点增量. OMMT 掺量对改性沥青 RTFOT 老化后软化点增量的影响如图 3 所示.

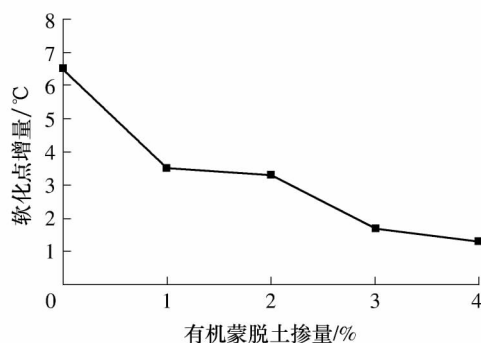


图3 OMMT 掺量对 OMMT/废胶粉复合改性沥青 RTFOT 老化后软化点增量的影响

Fig. 3 Effect of OMMT dosage on the softening point increment of OMMT/crumb rubber compound modified asphalt after RTFOT

由图 3 可知, 随着 OMMT 掺量的增加, 软化点增量减小(其中 OMMT 掺量在 0% 和 1% 之间时变化幅度最大), 说明 OMMT 可以改善 OMMT/废胶粉复合改性沥青的抗热氧化性能, 这是因为蒙脱土的层状硅酸盐片层结构不仅可以阻碍沥青中有害物质的渗透和扩散, 还可以阻止 OMMT/废胶粉复合改性沥青的氧化. 废胶粉本身就可以改善沥青的抗热氧化性能, OMMT 的加入使废胶粉分散更为均匀, 增加了废胶粉对沥青抗热氧化性能的改善幅度.

OMMT 层状硅酸盐结构对老化过程的减缓作用以及废胶粉抗热氧老化能力的增强这两方面综合控制,使复合改性沥青的抗热氧老化能力明显提高。

残留针入度比(即老化后针入度与老化前针入度的比值)可以反映沥青老化前后针入度的变化情况。残留针入度比值越大说明沥青的抗热氧老化性能越好。OMMT 掺量对改性沥青 RTFOT 老化残留针入度比的影响如图 4 所示。由图 4 可见,残留针入度比随 OMMT 掺量的升高而增大。与软化点增量不同的是,残留针入度比在 OMMT 掺量为 1%~2% 之间时变化幅度最大,这同样可以说明 OMMT 可以较好地改善 OMMT/废胶粉复合改性沥青的抗热氧老化性能。

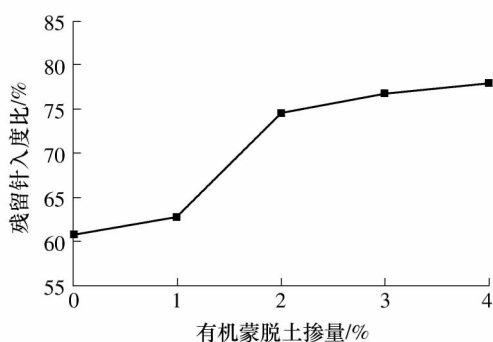


图 4 OMMT 掺量对 OMMT/废胶粉复合改性沥青 RTFOT 老化后残留针入度比的影响

Fig. 4 Effect of OMMT dosage on the residual penetration ratio of OMMT/crumb rubber compound modified asphalt after RTFOT

2.4 OMMT 掺量对 OMMT/废胶粉复合改性沥青热储存稳定性的影响

良好的热储存稳定性是保证沥青进行运输和储存的基本前提之一,因此储存稳定性是一项非常重要的指标。废胶粉改性沥青的储存稳定性比较差,在高温下废胶粉受重力作用容易从改性沥青中沉降下去。聚合物改性沥青的热储存稳定性可通过离析实验进行模拟,当软化点差值小于 2.5℃ 时即可视为热储存稳定性较好。废胶粉改性沥青的离析软化点差值为底部试样软化点值减去顶部试样软化点值。复合改性沥青的离析实验结果如图 5 所示。由图 5 可知,当没有 OMMT 加入时,废胶粉改性沥青的离析软化点差值为 7.7℃,说明废胶粉改性沥青非常不稳定;当 OMMT 掺量为 2% 和 3% 时,复合改性沥青的离析软化点差值分别为 1.5℃ 和 1.1℃,可见 OMMT 的掺加可有效改善废胶粉改性沥青的热储存稳定性。

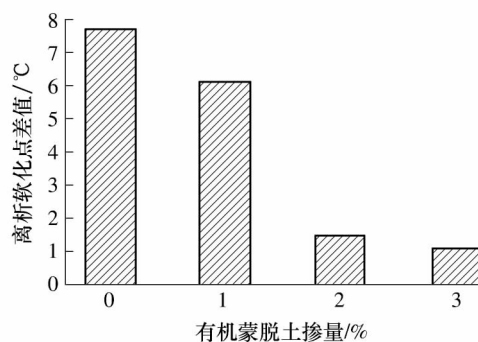


图 5 OMMT 掺量对 OMMT/废胶粉复合改性沥青热储存稳定性的影响

Fig. 5 Effect of OMMT dosage on thermal storage stability of OMMT/crumb rubber compound modified asphalt

OMMT 在复合改性沥青体系中以剥离的方式分散,在高温储存过程中 OMMT 的硅酸盐片层可有效阻碍废胶粉的沉降以及沥青的流动,使离析过程减缓,从而改善复合改性沥青的高温储存稳定性。废胶粉的分散程度也在一定程度上影响了改性沥青的储存稳定性,在废胶粉改性沥青体系中,废胶粉分散不均匀且有团聚的现象,这使得其在重力作用下极易从沥青体系中沉降下来;在 OMMT/废胶粉复合改性沥青体系中,废胶粉在 OMMT 的作用下均匀地分散在沥青中,使得废胶粉的分散性能得到改善;OMMT 的层状硅酸盐结构和亲油特性也提高了废胶粉与基质沥青的相容性。这些因素都促使 OMMT/废胶粉复合改性沥青的热储存稳定性得到改善。

3 结论

文中采用熔融共混法制备了 OMMT/废胶粉复合改性沥青,研究了其物理性能、抗热氧老化性能和热储存稳定性,得出如下结论:

- (1) OMMT 的掺入使废胶粉在沥青中的分散更加均匀,OMMT/废胶粉复合改性沥青形成剥离结构;
- (2) OMMT 可以明显改善废胶粉改性沥青的高温性能,随着 OMMT 掺量的增加,软化点大幅升高、25℃ 针入度及 5℃ 延度减小;
- (3) OMMT 可很好地改善废胶粉改性沥青的抗热氧老化性能,随着 OMMT 掺量的增加,OMMT/废胶粉复合改性沥青的软化点增量减小、残留针入度比增大;
- (4) OMMT 可大幅度提高废胶粉改性沥青的热储存稳定性,随着 OMMT 掺量的增加,OMMT/废胶粉复合改性沥青的离析软化点差值减小。

参考文献:

- [1] Krishnan J M ,Rajagopal K R ,On the mechanical behavior of asphalt [J]. *Mechanics of Materials* ,2005 ,37(11) : 1085-1100.
- [2] Yildirim Y. Polymer modified asphalt binders [J]. *Construction and Building Materials* 2007 21(1) : 66-72.
- [3] 肖云 袁燕 张肖宁. SBS 微观分散状态与改性沥青性能的关系 [J]. *华南理工大学学报: 自然科学版*. 2005 , 33(8) : 83-86.
Xiao Yun ,Yuan Yan ,Zhang Xiao-ning ,Relationship between the micro disperse state of SBS and the performance of modified asphalt [J]. *Journal of South China University of Technology: Natural Science Edition* 2005 33(8) : 83-86.
- [4] Ouyang C F ,Wang S F ,Zhang Y ,et al. Preparation and properties of styrene-butadiene-styrene copolymer/kaolin-clay compound and asphalt modified with the compound [J]. *Polymer Degradation and Stability* ,2005 , 87(2) : 309-317.
- [5] You Z P ,Mills-Beale J ,Foley J M ,et al. Nanoclay-modified asphalt materials: preparation and characterization [J]. *Construction and Building Materials* ,2011 25(2) : 1072-1078.
- [6] Xiang L ,Cheng J ,Que G H. Microstructure and performance of crumb rubber modified asphalt [J]. *Construction and Building Materials* 2009 23(12) : 3586-3590.
- [7] Palit S K ,Reddy K S ,Pandey B B. Laboratory evaluation of crumb rubber modified asphalt mixes [J]. *Journal of Materials in Civil Engineering* 2004 16(1) : 45-53.
- [8] Alexandre M ,Dubois P. Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation properties and uses of a new class of materials [J]. *Materials Science and Engineering* , 2000 28(1/2) : 1-63.
- [9] Thostenson E T ,Li C Y ,Chou T W. Nanocomposites in context [J]. *Composites Science and Technology* ,2005 , 65(3/4) : 491-516.
- [10] Rehab A ,Salahuddin N. Nanocomposite materials based on polyurethane intercalated into montmorillonite clay [J]. *Materials Science and Engineering A* ,2005 ,399 (1/2) : 368-376.
- [11] Jahromi S G ,Khodaii A. Effects of nanoclay on rheological properties of bitumen binder [J]. *Construction and Building Materials* 2009 23(8) : 2894-2904.
- [12] Yu J Y ,Zeng X ,Wu S P ,et al. Preparation and properties of montmorillonite modified asphalts [J]. *Materials Science and Engineering A* 2007 447(1/2) : 233-238.
- [13] Yu J Y ,Wang L ,Zeng X ,et al. Effect of montmorillonite on properties of styrene-butadiene-styrene copolymer modified bitumen [J]. *Polymer Engineering and Science* 2007 47(9) : 1289-1295.
- [14] Galooyak S S ,Dabir B ,Nazarbeygi A E ,et al. Rheological properties and storage stability of bitumen/SBS/montmorillonite composites [J]. *Construction and Building Materials* 2010 24(3) : 300-307.
- [15] Fang C Q ,Yu R ,Zhang Y ,et al. Combined modification of asphalt with polyethylene packaging waste and organophilic Montmorillonite [J]. *Polymer Testing* ,2012 , 31(2) : 276-281.

Properties of Organic Montmorillonite/Crumb Rubber Compound Modified Asphalt

Xiao Xin-yan Yang Ze-qing

(School of Chemistry and Chemical Engineering , South China University of Technology , Guangzhou 510640 , Guangdong , China)

Abstract: Organic montmorillonite (OMMT) /crumb rubber compound modified asphalt was prepared via melt blending , and the microstructure of the product was characterized and analyzed by means of XRD and AFM. Moreover , the physical properties , thermal oxidative aging properties and thermal storage stability of the product were investigated. The results show that (1) the dispersion of crumb rubber in the modified asphalt becomes more uniform and an exfoliated structure forms due to the doping of OMMT; (2) as compared with the crumb rubber modified asphalt , OMMT/crumb rubber compound modified asphalt is of improved high-temperature performances , for instance , with the increase of OMMT dosage , the softening point sharply increases , and the penetration (25 °C) and the ductility (5 °C) both decrease; and (3) after the doping of OMMT , both the thermal oxidative aging properties and the thermal storage stability of the compound modified asphalt improve significantly.

Key words: organic montmorillonite; crumb rubber; asphalt; thermal oxidative aging property; thermal storage stability

责任编辑: 孙 涛