

不同老化模式下有机化蒙脱土生物改性沥青性能

冯学茂^{1,2}, 白献萍^{1,3}, 韦慧^{1,4}, 戴吟吟^{1,4}, 杨鑫炎⁴

(1. 广西道路材料与结构重点实验室, 广西 南宁 530007; 2. 广西新发展交通集团有限公司, 广西 南宁 530029;
3. 广西交通设计集团有限公司, 广西 南宁 530029; 4. 长沙理工大学 交通运输工程学院, 湖南 长沙 410114)

摘要:为了改善生物改性沥青的路用性能,将3%的有机化蒙脱土与生物改性沥青混合,通过高速剪切法制备有机化蒙脱土生物改性沥青。通过开展 RTFOT、PAV、UV 3 种老化试验并结合 DSR、MSCR、BBR 及布氏黏度试验,从流变学的角度对有机化蒙脱土生物改性沥青的高低温稳定性及抗老化性能进行综合分析。试验结果表明,生物沥青与基质沥青具有较好的相容性,生物改性沥青的高低温性能与基质沥青基本相似,但其抗热老化和抗紫外老化性能较差;具有特殊插层结构的有机化蒙脱土的掺入可大幅提升生物改性沥青的车辙因子、蠕变恢复率、布氏黏度,并降低其不可恢复蠕变柔量,可大幅改善其抗车辙性能和抗老化性能。

关键词:生物沥青;有机化蒙脱土;抗老化性能;流变性能

中图分类号: U414

文献标志码: A

沥青路面因其优异的行车舒适性能及养护维修简便等优点已成为当今高等级及次高等级路面建设的主要选择。随着中国交通运输行业的迅猛发展,道路基础设施的大规模建设及养护与石油资源日渐枯竭的矛盾日益彰显。寻求高品质高性能的可再生资源替代石油沥青已成为国际道路界的研究热点与难点之一。生物沥青作为一种工、农、林产业的副产品,可由秸秆、木屑、农作物残渣、植物油废料、动物排泄物等原材料加工而成,具有经济环保、可再生、分布广、储量大等特点^[1]。生物沥青的化学组成及物理性能与石油沥青具有较大的相似性,二者的混合具备良好的相容性与稳定性^[2-4]。将生物沥青部分替代或全部取代石油沥青具有较为广阔的应用前景。

国外对于生物沥青在道路方面的研究已取得了一定的研究成果,且开展了相关试验路段的铺筑^[5],而中国目前对于生物沥青研究尚处于起步阶段。相关研究表明,生物沥青轻质组分占比较大且含有少量的可溶性物质,生物沥青的掺入会降低沥青的高温稳定性及抗老化性能^[6-7]。对于 SBS 改性沥青,生物沥青的改性效果评价褒贬不一,而对于橡胶沥青,生物沥青却可以改善其流变性能,并提高黏度和抗老化性能^[8-10]。因此将生物沥青替代或部分替代石油沥青势必必要对其进行改性。纳米蒙脱土属于层状硅酸盐黏土,具有比表面积大、化学稳定性高等特点,将蒙脱土

有机化可将其表面亲水疏油转为亲油疏水,并扩大其片层间距^[11-12]。有机化蒙脱土可与沥青形成剥离型或插层型结构,可显著提高沥青的高温稳定性和抗老化性能^[13-14]。该文将有机化蒙脱土与生物沥青双掺复合改性沥青,制备有机化蒙脱土—生物改性沥青,旨在互补其单掺改性性能。通过短期老化(RTFOT)、长期老化(PAV)、紫外老化(UV)试验,从流变学的角度综合评价其老化性能。

1 原材料与试验方法

1.1 原材料

基质沥青采用东海 70# A 级道路石油沥青,其主要性能指标满足相关规范要求。生物沥青采用生物质重油,其相关指标如表 1 所示。有机化蒙脱土采用烷基季铵改性的高纯度蒙脱土,其相关指标如表 2 所示。

1.2 改性沥青制备

生物改性沥青的制备:称取适量生物沥青(基质沥青质量的 15%),加入到熔融的基质沥青中,在 150 ℃ 下以 4 000 r/min 高速剪切 60 min,再将其放入 140 ℃ 恒温箱中发育 2 h,制得生物沥青以备用。

有机化蒙脱土生物改性沥青的制备:相关试验表明蒙脱土改性沥青的最佳掺量为 3% 左右^[15-16]。采用内掺法,称取基质沥青质量的 3% 有机化蒙脱土,加

收稿日期:2021-02-15(修改稿)

基金项目:广西道路结构与材料重点实验室开放基金项目(编号:51708048);2019 年度长沙理工大学大学生创新创业训练计划项目

作者简介:冯学茂,男,硕士,高级工程师。E-mail:65234551@qq.com

表1 生物油主要理化指标

项目	单位	指标
pH 值		3.7~4.2
热值	cal/g	4 700~5 300
密度	g/cm ³	1.130~1.170
闪点	℃	≥70
燃点	℃	≥80
灰分	%	≤2
水分	%	18~21
残炭	%	≤30
运动黏度	mm ² /s	130~160

表2 有机化蒙脱土主要物性指标

项目	单位	指标
外观		白色或米白色细粉
105℃挥发分	%	≤3.5
粒度(过200目)	%	≥97
密度	g/cm ³	1.8
堆积密度	g/cm ³	≤0.3
XRD d001	nm	2.3

入到熔融的基质沥青中,在165℃下以4 000 r/min 高速剪切40 min,然后加入15%的生物沥青继续恒温高速剪切40 min。再将其放入160℃恒温箱中发育2

h,制得有机化蒙脱土-生物改性沥青以备用。

1.3 试验方法

老化试验:RTFOT 及 PAV 老化试验按照 JTG E20—2011《公路工程沥青及沥青混合料试验规程》,RTFOT 试验参照 T0610 执行,PAV 试验参照 T 0630 执行。UV 紫外老化试验采用自行研制的紫外环境模拟箱进行,沥青试样为经 RTFOT 老化后试样。光源为 LED 冷光源紫外灯,石英玻璃聚光,紫外线波长为(365±5) nm,设定辐射强度为10 mW/cm²,温度25℃,辐射时间140 h。沥青膜厚度设置为2 mm。

流变性能试验:DSR 温度扫描试验参照 ASTM D7175 进行。BBR 试验参照 ASTM D6648 进行。布氏黏度试验参照 ASTM D4402 进行,并计算黏度老化指数=(老化后黏度-老化前黏度)÷老化前黏度×100%。MSCR 多应力蠕变性能试验参照 ASTM D7405,采用0.1 kPa 和3.2 kPa 两个应力水平进行。

2 结果与讨论

2.1 高温稳定性能

2.1.1 温度扫描试验(DSR)

图1为3种沥青在不同老化条件下的DSR 温度扫描的试验结果。

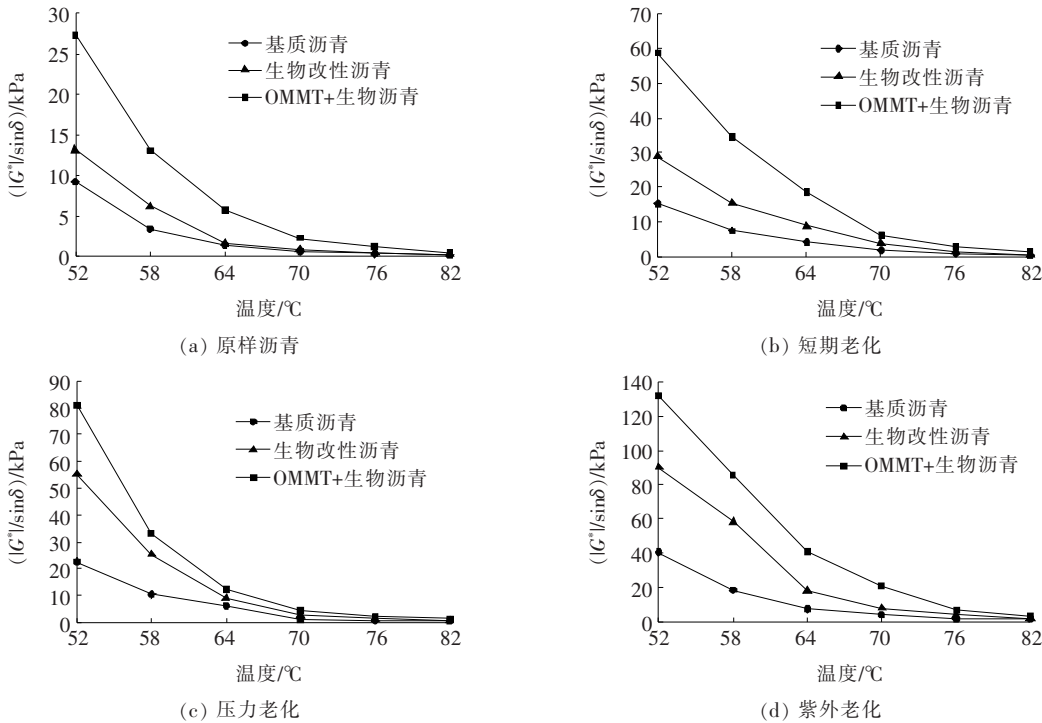


图1 不同老化条件下3种沥青温度扫描试验结果

图 1 显示:沥青属于黏弹性材料,基质沥青、生物沥青及有机化蒙脱土-生物复合改性沥青的车辙因子($|G^*|/\sin\delta$)随着温度的升高而降低;生物沥青的化学组分与石油沥青基本相近,与石油沥青具有较好的相容性。故图 1(a)中呈现出生物改性沥青的车辙因子与基质沥青基本相近的特点;有机化蒙脱土具有良好的尺寸稳定性,渗入有机化蒙脱土插层结构中的沥青分子,其运动受到了限制,故有机化蒙脱土的掺入致使生物改性沥青的车辙因子大幅提升,其高温抗车辙性能得以大幅改善;老化致使沥青轻质组分向重质组分迁移,经过 RTFOT、PAV、UV 老化后 3 种沥青的车辙因子均有所提高,表明老化可提高沥青的高温抗车辙性能;由于生物沥青中含有较多活性较高的

含氧基团^[5,17],且轻质组分偏多,与原样沥青相比,老化致使生物改性沥青的车辙因子提升更为显著,表明生物沥青的抗老化性能相对较差。沥青的高温性能对应着混合料的高温抗车辙性能,生物沥青改性后,沥青的抗老化性能变差,引起混合料的抗变形能力下降^[18]。

2.1.2 多应力蠕变恢复试验(MSCR)

采用车辙因子来评价改性沥青的高温稳定性能仍存在一定的争议。MSCR 的加载模式、应力水平与 DSR 试验不同,MSCR 可较好地反映改性沥青的非线性黏弹特征^[19],同时采用 DSR 与 MSCR 试验可更全面地评价沥青的高温稳定性能^[4]。3 种沥青的 MSCR 试验结果如图 2 所示。

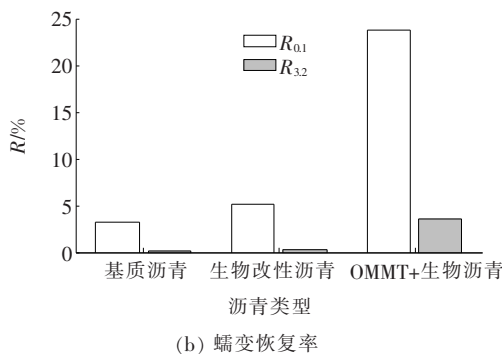
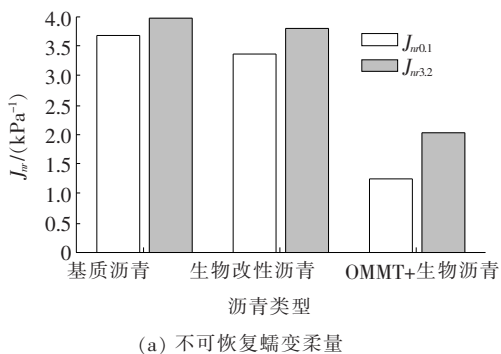


图 2 3 种沥青的 MSCR 试验结果

图 2 结果表明:0.1 kPa 的低应力水平条件下 3 种沥青的蠕变恢复率 R 值大于 3.2 kPa 高应力水平下的 R 值,而不可恢复蠕变柔量 J_{ir} 正好相反,表明在低应力水平下,沥青的变形恢复性能较好,这与路面实际产生车辙的情形相符;有机化蒙脱土生物改性沥青的 R 值远高于生物改性沥青,基质沥青 R 值最小。有机化蒙脱土生物改性沥青的 J_{ir} 值最小,生物改性沥青次之,基质沥青的 J_{ir} 值最大。表明有机化蒙脱土特殊的插层结构具有较高的抗变形能力,有机化蒙脱土的掺入可大幅提高生物改性沥青的抗车辙性能,这与 DSR 试验结果相一致。

2.2 低温抗裂性能

根据 SHRP 规定,要求加载 60 s 时的劲度模量 $S \leq 300 \text{ MPa}$,蠕变速率 $m \geq 0.3$ 。经试验,在 -18°C 下,3 种沥青原样及老化后试样的 BBR 试验结果均无法满足要求。图 3 为不同老化条件下的 3 种沥青在 -12°C 下的蠕变劲度模量和蠕变速率变化曲线。劲度模量 S 越大,沥青变形能力越差,越容易发生低温开裂,蠕变速率 m 是蠕变劲度随时间的变化速率, m

越大相当于降低蠕变劲度。老化可使沥青由轻质组分向重质组分迁移,使沥青变硬变脆。

图 3 显示:3 种沥青均表现出老化后蠕变劲度模量变大的趋势。在原样沥青中,生物改性沥青蠕变劲度模量相对较低,但经老化后其蠕变劲度模量变化幅度最大,尤其是经过 PAV 老化和 UV 老化之后,其蠕变劲度模量提升更为显著,表明生物改性沥青的抗热老化和抗紫外老化能力较差;在原样沥青中,有机化蒙脱土生物改性沥青的蠕变劲度模量相对较大,表明有机化蒙脱土的掺入会影响生物改性沥青的抗低温开裂性能,但影响幅度不大。经过老化后,有机化蒙脱土生物改性沥青的蠕变劲度模量增幅最小,这是因为有机化蒙脱土特殊的插层结构使其具有较好的阻隔性能和尺寸稳定性能,有机化蒙脱土可与生物改性沥青形成稳定的纳米复合结构,故有机化蒙脱土的掺入可大幅延缓生物改性沥青的老化速率,提高生物改性沥青的抗老化性能。沥青的低温性能对应着混合料的低温抗裂性,生物油改性后沥青的低温性能有所提升,引起混合料的低温抗裂性能进一步改善^[20]。

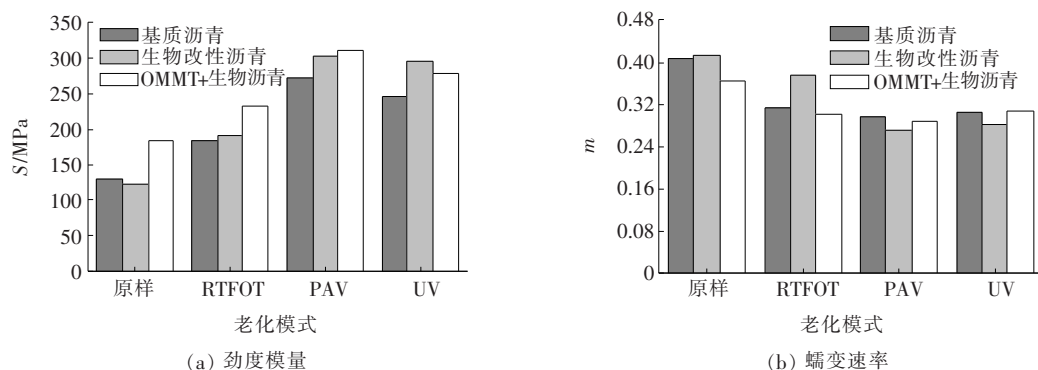


图3 不同沥青 BBR 试验结果(−12 °C)

2.3 布氏黏度试验

图4为不同老化条件下3种沥青的布氏旋转黏度结果。在原样沥青中,由于生物沥青的成分与石油沥青基本相似,二者具有较好的相容性。一般来说将轻质组分占比较大的生物沥青掺入基质沥青中,相当于增加沥青的油分,可致使沥青“变软”。但生物沥青中亦含有一定量的焦质,其分子量大于沥青质^[21],且生物沥青的耐热老化性能较差,故在旋转黏度试验中表

现出生物改性沥青的黏度稍大于基质沥青。由于生物沥青的黏度较大,沥青与集料间的黏结性能也较好,混合料的水稳定性好,抗水损坏能力得到改善^[18]。有机化蒙脱土生物改性沥青中沥青分子的运动受插层结构的阻碍,其黏度最大;老化具有增黏效应,RTFOT、PAV、UV老化后3种沥青试样的黏度均变大。生物改性沥青的老化增黏效应更为显著。

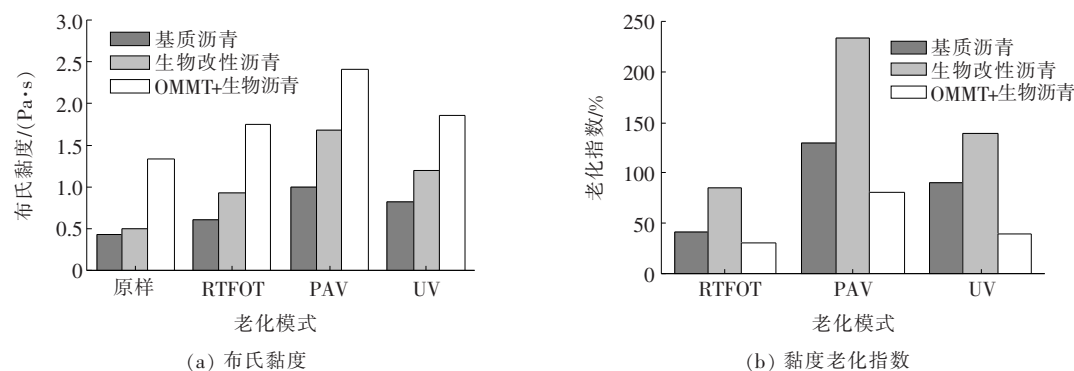


图4 不同老化条件下沥青的布氏黏度结果

图4显示:生物沥青的老化指数远远高于基质沥青,有机化蒙脱土生物改性沥青的老化指数最小。PAV老化效应最为显著,生物沥青的老化指数可达233%,基质沥青的老化指数为130%,有机化蒙脱土的老化指数为80%。生物沥青中含有较多高活性的含氧基团和不饱和烃成分^[5,17],极易发生老化,故生物改性沥青的抗老化性能较差。有机化蒙脱土的插层结构具有较好的阻隔性能,且限制了沥青分子的运动,故有机化蒙脱土的掺入可大幅提高生物改性沥青的抗老化性能。

2.4 性价比分析

生物沥青作为农林业的废渣副产品,具有绿色环保、经济可再生的特点。纳米蒙脱土改性后产生的插

层结构可有效提升沥青的高温稳定性和抗老化性能。为了证实和分析生物沥青和有机化蒙脱土的经济性,对生物沥青和有机化蒙脱土生物改性沥青进行了成本分析。目前生物沥青的生产成本为1 500~2 000元/t,而国产石油沥青的价格约为3 600元/t,根据生物沥青在基质沥青中的掺量,每吨可节省约8%的经济成本。有机化蒙脱土作为沥青改性材料,价格为800元/t左右,但由于掺量较少,经济成本节约较少,但沥青性能改善效果好。

3 结论

(1) 试验表明,生物改性沥青的车辙因子、蠕变恢

复率、不可恢复蠕变柔量、布氏黏度与基质沥青基本相似。表明生物改性沥青的高温抗车辙性能与石油沥青基本相当。这是因为生物沥青与石油沥青的组分基本相似,二者具有较好的相容性。而有机化蒙脱土的掺入使生物改性沥青的车辙因子、蠕变恢复率、布氏黏度变大,不可恢复蠕变柔量降低。表明有机化蒙脱土生物改性沥青具有较优异的高温抗车辙性能。

(2) BBR 试验结果表明:生物改性沥青原样的蠕变劲度模量较基质沥青虽有一定下降,但经过短期老化后蠕变劲度模量大幅提升,尤其是经过 PAV 和 UV 老化之后,故从工程实际应用角度看,生物沥青的掺入反而影响石油沥青的低温抗裂性能,但其影响不大。

(3) 在不同老化模式下,生物改性沥青的高低温性能指标变化较老化前试样变化较为显著。生物沥青中含有活性较高的含氧基团及不饱和烃,极易发生老化,生物沥青的抗老化性能较差。而有机化蒙脱土特殊的插层结构可使其与沥青生成稳定的纳米复合结构,限制了分子链的运动,可大幅提升沥青的黏聚性,提高沥青的高温稳定性能和抗老化性能。

参考文献:

- [1] 易军艳,黄玉东,冯德成,等.道路用生物质材料的研究现状与应用展望[J].中外公路,2016,36(1):221—228.
- [2] 汪海年,高俊锋,尤占平,等.路用生物沥青研究进展[J].武汉理工大学学报,2014,36(7):55—60.
- [3] 包建业,王静.生物改性橡胶沥青流变性能研究[J].中外公路,2018,38(6):250—253.
- [4] YANG Xu, YOU Zhanping. High Temperature Performance Evaluation of Bio-Oil Modified Asphalt Binders Using the DSR and MSCR Tests[J]. Construction & Building Materials, 2015, 76: 380—387.
- [5] 涂成,陈艳巨,何敏,等.生物沥青制备工艺研究进展[J].石油沥青,2015(6):62—67.
- [6] YANG Xu, YOU Zhanping, DAI Qingli, et al. Mechanical Performance of Asphalt Mixtures Modified by Bio-Oils Derived from Waste Wood Resources[J]. Construction & Building Materials, 2014, 51: 424—431.
- [7] HE Min, WANG Hongli, CAO Dongwei, et al. Aging Performance and Structural Study on Bio-Asphalt[J]. Applied Mechanics & Materials, 2015, 744—746: 1 361—1 366.
- [8] ZHANG Ran, WANG Hainian, GAO Junfeng, et al. High Temperature Performance of SBS Modified Bio-Asphalt [J]. Construction and Building Materials, 2017, 144): 99—105.
- [9] LI Jing, ZHANG Fenglei, LIU Yu, et al. Preparation and Properties of Soybean Bio-Asphalt/SBS Modified Petroleum Asphalt [J]. Construction and Building Materials, 2019, 201: 268—277.
- [10] LEI Yong, WANG Hainian, FINI Ellie H. et al. Evaluation of the Effect of Bio-Oil on the High-Temperature Performance of Rubber Modified Asphalt[J]. Construction and Building Materials, 2018, 191: 692—701.
- [11] LIU Shengjie, ZHOU Shengbo, XU Yinshan. Evaluation of Cracking Properties of SBS-Modified Binders Containing Organic Montmorillonite[J]. Construction & Building Materials, 2018, 175: 196—205.
- [12] GOLESTANI Behnam. Performance Evaluation of Linear and Nonlinear Nanocomposite Modified Asphalts[J]. Construction & Building Materials, 2012, 35: 197—203.
- [13] YU Jianying, FENG Pengcheng, ZHANG Henglong, et al. Effect of Organo-Montmorillonite on Aging Properties of Asphalt[J]. Construction & Building Materials, 2009, 23(7): 2 636—2 640.
- [14] YU Jianying, ZENG Xuan, WU Shaopeng, et al. Preparation and Properties of Montmorillonite Modified Asphalts [J]. Materials Science & Engineering, 2007, 447(1—2): 233—238.
- [15] 涂瓚,吴少鹏,韩君.纳米蒙脱土改性沥青老化性能研究[J].武汉理工大学学报,2009,31(19):20—23.
- [16] 张帅,张健.冷冻干燥法制备有机蒙脱土及其改性沥青性能研究[J].材料导报,2020,34(2):4 037—4 042.
- [17] UZUN Basak Burcu, APAYDIN-VAROL Esin, ATES Funda, et al. Synthetic Fuel Production from Tea Waste: Characterisation of Bio-Oil and Bio-Char[J]. Fuel, 2010, 189(1): 176—184.
- [18] 高俊锋,汪海年,尤占平,等.路用生物沥青及混合料性能研究[J].石油炼制与化工,2017,48(10):46—51.
- [19] 唐乃鹏,黄卫东,基于 MSCR 试验的 SBS 改性沥青高温性能评价与分级[J].建筑材料学报,2016,19(4):665—671.
- [20] 曾梦澜,田伟,朱艳贵,等.蓖麻油生物沥青调和沥青混合料使用性能研究[J].湖南大学学报(自然科学版),2017,44(11):177—182.
- [21] 何敏,曹东伟,张海燕,等.改性生物沥青常规性能研究[J].公路交通科技,2015,32(2):8—12.