

纳米 SiO₂在乳化沥青中的不同形态及对乳液存储稳定性的影响

冀超¹, 曹元浩², 李志刚^{3*}

(1. 中交四公局第六工程有限公司, 天津市 301700; 2. 江苏道智公路科学研究院有限公司, 江苏 南京 210031;
3. 东南大学 交通学院, 江苏 南京 211189)

摘要: 乳化沥青存储性能不足一直是影响其应用的较大问题, 中国已有将纳米 SiO₂ 粒子作为添加剂来改善乳化沥青稳定性的研究, 但其效果不明显。该文基于 Pickering 乳液原理将表面改性后的纳米 SiO₂ 作为乳化剂直接乳化基质沥青, 探究是否比纳米 SiO₂ 作为改性添加剂对乳化沥青的稳定性改善效果更佳。首先分别制备了普通改性乳化沥青 A、纳米 SiO₂ 做改性添加剂的乳化沥青 B 和基于新型纳米 SiO₂ Pickering 乳液乳化的乳化沥青 C 共 3 种乳化沥青, 然后通过光学显微镜与 SEM, 探究纳米 SiO₂ 粒子分别作为乳化剂和改性剂时乳化沥青表面结构的微观形貌差异, 分析 3 种乳化沥青中乳液颗粒的不同形态; 最后通过室内乳化沥青试验和乳液颗粒粒径分析, 进一步论证纳米 SiO₂ 分别作为乳化剂与改性剂对于乳化沥青存储稳定性的差异及差异机理。微观与宏观试验均表明纳米 SiO₂ 作为乳化剂比作改性剂能使乳化沥青具备更好的稳定性。该文的研究说明纳米 SiO₂ 用作乳化剂能更好地解决乳化沥青稳定性不足的问题, 具有很好的应用前景。

关键词: 道路工程; 乳化沥青; 纳米 SiO₂ 改性; 纳米 SiO₂ 乳化; Pickering 乳液; 改性效果; 储存稳定性

中图分类号: U414

文献标志码: A

Different Forms of Nano-SiO₂ in Emulsified Asphalt and Their Effects on Emulsion Storage Stability

Ji Chao¹, CAO Yuanhao², LI Zhigang^{3*}

(1. Sixth Engineering Branch of CCCC Fourth Highway Engineering Co., Ltd., Tianjin 301700, China; 2. Jiangsu Daozhi Highway Research Institute Co., Ltd., Nanjing, Jiangsu 210031, China; 3. School of Transportation, Southeast University, Nanjing, Jiangsu 211189, China)

Abstract: The insufficient storage performance of emulsified asphalt has always been a problem affecting its application, and there have been studies in China on nano-SiO₂ particles as additives to improve the stability of emulsified asphalt, but the effect is not obvious. Based on the principle of Pickering emulsion, nano-SiO₂ with surface modification was used as an emulsifier to directly emulsify matrix asphalt, and whether its stability improvement effect on emulsified asphalt is better than nano-SiO₂ as a modified additive was explored. Firstly, three emulsified asphalt were prepared, namely ordinary modified emulsified asphalt A, emulsified asphalt B with nano-SiO₂ as a modified additive, and emulsified asphalt C based on the new nano-SiO₂ Pickering emulsion emulsification. Then, through optical microscopy and SEM, the microscopic morphological differences of the surface structure of the emulsified asphalt with nano-SiO₂ particles as emulsifiers and modified additives were explored, and the different morphologies of emulsion particles in three emulsified asphalt were analyzed. Finally, the indoor emulsified asphalt test and particle size analysis of emulsion particles demonstrated the difference between nano-SiO₂ as an emulsifier and a modified additive for the

收稿日期: 2022-05-31 (修改稿)

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (编号: 51778621)

作者简介: 冀超, 男, 大学本科, 工程师. E-mail: 1340069047@qq.com

*通信作者: 李志刚, 男, 博士, 研究员. E-mail: 3532068860@qq.com

storage stability of emulsified asphalt and the mechanism of difference. Both microscopic and macroscopic experiments have shown that nano-SiO₂ as an emulsifier can make emulsified asphalt have better stability compared with nano-SiO₂ as a modified additive. The research indicates that nano-SiO₂ as an emulsifier can better solve the problem of insufficient stability of emulsified asphalt and has good application prospects.

Keywords: road engineering; emulsified asphalt; nano-SiO₂ modification; nano-SiO₂ emulsify; Pickering emulsion; modification effect; storage stability

0 引言

乳化沥青凭借石油沥青所不具备的施工方便、常温施工能耗低和经济性好等优点在道路工程诸多领域得到应用^[1-3]。然而,乳化沥青在低高温性能、与石料黏附性、存储稳定性等方面与石油沥青相比仍存在一定差距,中国对此开展了很多的改性研究,如添加SBR胶乳、SBS改性沥青直接乳化、掺加水性环氧树脂等,在低高温性能和黏附性上取得了较好的提升效果^[4-7]。但这些技术并不能解决乳化沥青存储稳定性不足的问题。

Pickering乳液是以固体颗粒作为乳化剂而制成的新型乳状液^[8],根据水油状态大致可以分为水包油O/W、油包水W/O、水包油包水W/O/W等类型,Pickering乳液与传统表面活性剂相比而言,稳定性更高、安全性更好且对环境无害。因此,已在食品、涂料、医药等领域广泛应用。在纳米粒子中,纳米SiO₂是一种常见的固体颗粒,具有价格低廉、强度高、热稳定性好等性质,凭借着能够提升成膜的强度和乳液颗粒分散性的优点,被广泛用作Pickering乳液稳定剂。因此,有研究者尝试将纳米粒子添加到乳化沥青中,通过研究发现添加纳米粒子后乳化沥青的高温性能得到提高,但乳液的稳定性提升有限^[9-12]。而课题组发现纳米粒子作为乳化剂乳化制备的高分子Pickering乳液在乳液稳定性提升上有不错的表现^[13-15],分析了纳米SiO₂乳化沥青的机理和路用性能,研究发现纳米SiO₂乳化制备的Pickering乳化沥青在稳定性和高温性能上均有不错的表现^[16-19],但是对于纳米SiO₂作为乳化剂和改性剂这两者对存储稳定性的差异区别,未做系统分析研究。

本文为探究这种区别的本质所在,通过乳化沥青的基本性能试验、稳定性试验与微观形貌观测来分析比较二者的差异,最终确定纳米SiO₂以何种方式应用于乳化沥青为最佳。

1 乳化沥青制备

将表面改性后的纳米SiO₂作为唯一乳化剂,进行70#基质沥青的乳化而不掺加其他乳化剂,制备出的乳化沥青称为纳米SiO₂Pickering乳化沥青(下文简称“乳化沥青C”);将纳米SiO₂做改性剂掺加到已经制备好的普通乳化沥青,得到的改性乳化沥青称之为纳米SiO₂改性乳化沥青(下文简称“乳化沥青B”),普通阳离子乳化沥青作为对比参照,称为乳化沥青A。

纳米SiO₂Pickering乳化沥青的制备机理和工艺及相关参数的研究,课题组已在另一篇文章中有详细说明^[17],本文采用一种最成熟的工艺来制备乳化沥青C。

(1) 试验原材料

基质沥青:重交AH-70#沥青,针入度(25℃,100g,5s)为70(0.1mm),软化点为46.0℃,延度(15℃,5cm/min)>150cm;其他基础指标均满足《公路沥青路面施工技术规范》(JTG F40—2004)技术要求。

乳化剂:纳米SiO₂,固含量为40%的碱性硅溶胶,纳米颗粒的平均粒径为28nm。

表面改性剂:己二酸单酐乙二醇胺(下文简称“缩聚物”)。纳米SiO₂颗粒由于表面存在大量的羟基,呈现出亲水疏油性,与沥青相容性差,未改性的纳米SiO₂很难与沥青形成稳定的乳化沥青,必须对其表面进行改性以改善其湿润性,增强界面吸附,从而稳定乳液,这是引入缩聚物对纳米SiO₂颗粒进行表面改性的目的。关于选用该缩聚物对纳米SiO₂颗粒进行表面改性的具体作用及意义,已在早先文章中详细叙述^[19],本文不再赘述。

添加剂:HCl,NaCl(分析纯)。

(2) 制备方法与流程

将纳米SiO₂溶液搅拌并浸入热水中1~2min,加入盐酸使其呈弱酸性,并根据稀释水量的15%添加NaCl,增强乳液稳定性。将改性后的纳米SiO₂水溶

液加热至 80 ℃并保温,控制沥青温度为 140 ℃,采用 JM-L50 型号胶体磨进行乳化,乳化时先将胶体磨启动预热 30 s,然后加入热水使之循环,持续 30 s 后再重复一次,之后将沥青和乳化剂溶液按 1:1 的比例缓缓倒入胶体磨中,乳化结束得到乳化沥青后尽快对

胶体磨进行清理。

在普通乳化沥青中添加 5% 的同样硅溶胶,搅拌后形成乳化沥青 B。在普通乳化沥青中添加 3% 的 SBR 胶乳,搅拌后形成乳化沥青 A。表 1 为 3 种乳化沥青制备完成后的基本状态。

表 1 3 种乳化沥青的基本状态观察结果

Table 1 Basic state observation results of three kinds of emulsified asphalt

项目	乳化沥青 A	乳化沥青 B	乳化沥青 C
刚乳化的状态	乳化均匀,颜色呈深棕色,基本无结皮,流动性一般	乳化均匀,颜色呈深棕色,基本无结皮,流动性较差	乳化均匀,颜色呈深黑色,基本无结皮,流动性较好
3 h 后	无结皮,无沉淀	无结皮,无沉淀	无结皮,无沉淀
6 h 后	轻微结皮,轻微沉淀	轻微结皮,轻微沉淀	无结皮,无沉淀
12 h 后	轻微结皮,轻微沉淀	轻微结皮,轻微沉淀	无结皮,轻微沉淀
1 d 后	轻微结皮,轻微沉淀	轻微结皮,轻微沉淀	无结皮,轻微沉淀
5 d 后	轻微结皮,轻微沉淀	轻微结皮,轻微沉淀	无结皮,轻微沉淀

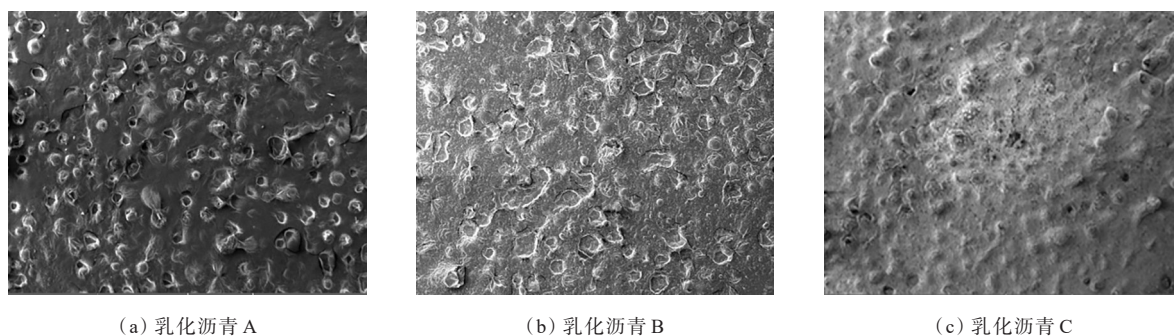
由表 1 发现:3 种乳化沥青的形态在 12 h 后不再变化,表面均已达到稳定状态,且从前 12 h 的状态初步判断乳化沥青 C 的稳定性更好。

2 不同乳化沥青中乳液颗粒的不同形态

通过扫描电子显微镜(SEM)对乳化沥青采用两

种放大倍率(100 倍、1 000 倍)进行微观观测,结果如图 1、2 所示。

由图 1 可知:低倍率下只能看出乳化沥青中乳液颗粒的分布,大致判断在 3 种乳化沥青的液滴表面有一层保护膜包裹,乳化沥青 C 颗粒感更强,看不到颗粒表面形态。进一步放大倍率,发现此保护膜是由



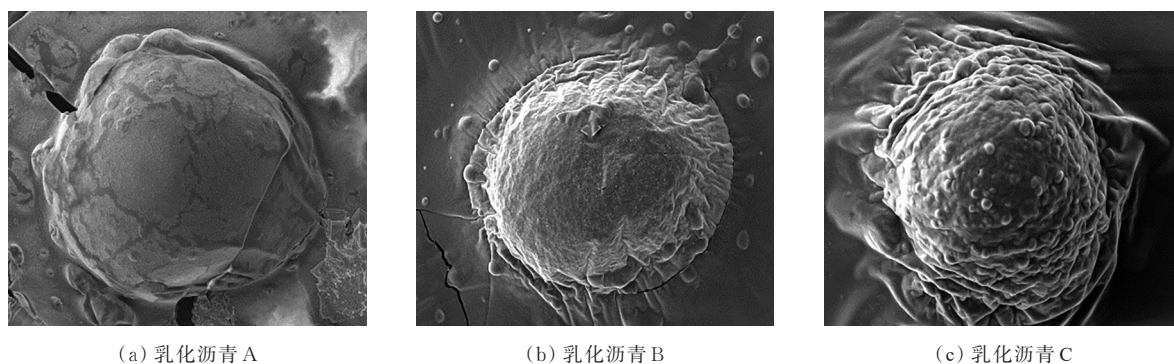
(a) 乳化沥青 A

(b) 乳化沥青 B

(c) 乳化沥青 C

图 1 乳化沥青扫描电子显微镜图(100 倍)

Figure 1 Scanning electron microscopy of emulsified asphalt (100 times)



(a) 乳化沥青 A

(b) 乳化沥青 B

(c) 乳化沥青 C

图 2 乳化沥青中的乳化颗粒扫描电子显微镜图(1 000 倍)

Figure 2 Scanning electron microscopy of emulsified particles in emulsified asphalt (1 000 times)

乳化剂在沥青液滴与水在界面上特定排列形成,乳化沥青 C 和乳化沥青 B 中的乳液颗粒表面较厚且粗糙,而乳化沥青 A 表面较薄且光滑,在乳化沥青 C 的液滴表面镶嵌着固体纳米 SiO₂,形成一层密实的固体粒子保护膜,这种固体粒子保护膜比乳化沥青 A 的固体保护层稳定性更好;而纳米 SiO₂作改性剂时是分散在乳液当中,没有或者少量镶嵌在沥青液滴表面,可见纳米 SiO₂粒子作为乳化剂和改性剂的乳

化沥青中的乳液颗粒表面结构存在差异,这是两种纳米 SiO₂粒子对沥青改性效果不同的根本所在。

3 纳米 SiO₂在乳化沥青中的不同形态对乳液稳定性的影响分析

3.1 乳化沥青的性能指标

对 3 种乳化沥青的基本性能进行试验分析,结果如表 2 所示。

表 2 乳化沥青性能指标
Table 2 Performance indexes of emulsified asphalt

性能指标	单位	乳化沥青 A	乳化沥青 B	乳化沥青 C	JTG F40—2004 标准要求
粒子电荷		+	+	+	—
粒径大小		4.4	5.73	6.09	—
筛上剩余量	%	0.02	0.08	0.02	≤0.1
储存稳定性	1 d	0.8	0.7	0.6	≤1
	5 d	4.6	3.9	2.0	≤5
低温储存稳定性		有少许颗粒	有粗颗粒	无粗颗粒	有无粗颗粒
针入度	0.1 mm	66	59	60	50~200
蒸发残留物	软化点	51	56	59	—
延度(15℃)	cm	49.6	17.9	19.2	≥15

纳米 SiO₂作为改性剂的乳化沥青的 1 d 和 5 d 储存稳定性比普通乳化沥青 A 要好,但提升有限。而纳米 SiO₂作为乳化剂的乳化沥青提升幅度较大,不但远好于普通乳化沥青 A,也优于纳米 SiO₂作为改性剂的乳化沥青。

经过低温储存稳定性试验,乳化沥青 C 筛网上没有粗颗粒,而乳化沥青 A、B 均存在颗粒。在乳化沥青中沥青液滴分散在连续相——水中,乳化沥青在经过低温冻结后,水逐渐被冻成冰晶,随着冰晶体积的增大,对沥青液滴微粒的压力逐渐增大,沥青液滴之间的间隙逐渐被压缩,液滴相互接触挤压,在此过程中,沥青液滴表面的界面膜可能会发生破坏。当冻融结束后,冰晶受热融化,对沥青液滴的压力逐渐减小,在此阶段,稳定性好的乳化沥青能够恢复成

原来的状态,而稳定性不好的乳化沥青由于界面膜发生破坏而不能恢复到原来的状态。乳化沥青 C 筛网上没有粗颗粒,说明界面膜稳定,经过冻融循环后没有发生破乳破坏,而乳化沥青 A、B 均存在颗粒,说明在冻融循环中发生了破乳破坏或者部分发生了破坏。

3.2 微观分析

在 100 倍的光学显微镜下,观测制备完成 5 d 后的 3 种乳化沥青的微粒形态,如图 3 所示。

在图 3 中,乳化沥青 C 中微粒大小不一,液滴最大粒径在 3 种乳化沥青液滴中是最大的,其粒径范围也是 3 种乳化沥青中最广的,液滴分散较均匀,没有发生聚集现象;乳化沥青 A 液滴粒径是最小的,且液滴大小和分散都较均匀,无聚集的现象;乳化沥青 B

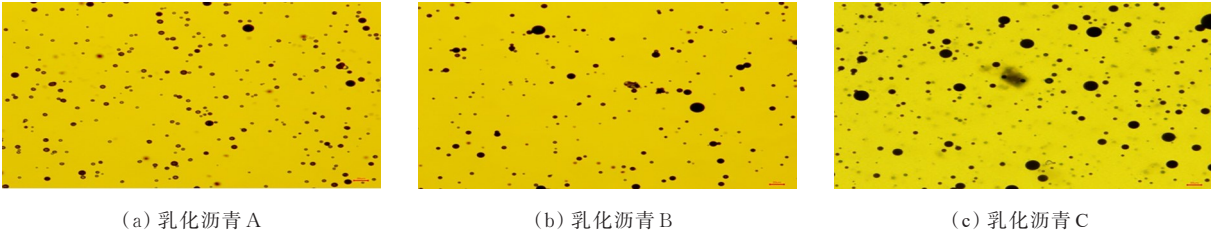
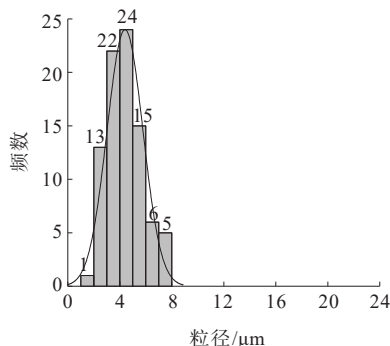
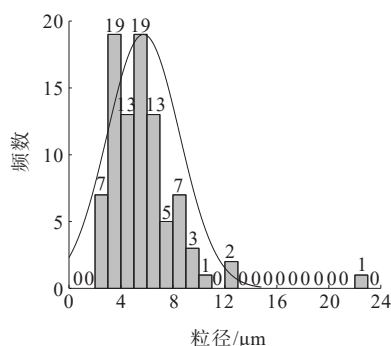


图 3 乳化沥青光学显微镜图
Figure 3 Optical microscopy of emulsified asphalt

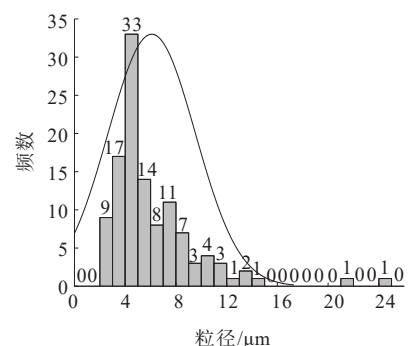
中液滴大小中等,但有液滴之间的轻微聚集。从表象看,乳化沥青C颗粒更大,颗粒间粒径差别也最大,似乎稳定性应为最差,但是宏观试验的稳定性却最好。为了进一步探究乳化沥青C粒径大小不一,却稳定性最好的原因,下面随机从光学显微镜图中选取80~150个沥青液滴,对沥青液滴的长度标定并进行分析,结果如表3和图4所示。



(a) 乳化沥青 A



(b) 乳化沥青 B



(c) 乳化沥青 C

图4 3种乳化沥青粒径分布

Figure 4 Particle size distribution of three emulsified asphalt

由表3和图4可知:

(1) 在粒径标准差与平均粒径的比较中,乳化沥青A都是最小,其稳定依靠的是乳化剂使沥青微粒和水之间的界面张力降低,使其有一定的稳定性能,但是这种界面力的降低很容易被破坏,这也是普通乳化沥青存储稳定性最差的一个重要原因。

(2) 在3种乳化沥青中,乳化沥青C的平均粒径和粒径标准差都是最大,分析原因是:因为乳化沥青C是一种Pickering乳液,其乳化剂是经表面改性的纳米SiO₂,在乳化沥青形成过程中,改性后的纳米SiO₂可以在沥青微粒-水界面聚结形成稠密的固体颗粒包裹层(该包裹层与界面膜具有类似的稳定沥青的作用)。普通乳化剂形成的这层膜是分子聚集体膜,排列达到了分子量级10⁻¹⁰,且排列更加均匀;而固体包裹层排列不可能达到分子级别,因此和乳化沥青A以及乳化沥青B相比,乳化沥青C微粒大小并不均匀且粒径较大,但由于乳化剂的不同,性质较稳定。

(3) 乳化沥青B的粒径和粒径标准差都居中,表明纳米SiO₂是分散在乳化沥青体系中与乳化粒子没有结合,不像乳化沥青C中的纳米SiO₂是附着在沥青微粒表面。

4 结论

通过室内乳化沥青存储性能试验并对其微观形

表3 3种乳化沥青微粒的粒径大小

Table 3 Particle size of three emulsified asphalt particles

乳化沥青 类型	平均粒径/ μm	最大粒径/ μm	最小粒径/ μm	粒径标准差/ μm
A	4.40	7.54	1.59	1.38
B	5.73	22.48	2.02	2.79
C	6.09	24.16	2.13	3.45

貌观测,验证纳米SiO₂对乳化沥青不同作用方式下对乳液存储稳定性的不同效果,得到以下主要结论:

(1) 纳米SiO₂作为乳化剂比作为改性剂对乳化沥青存储稳定性的改善效果更为明显,特别是低温存储稳定性。

(2) 从微观角度揭示了纳米SiO₂分别做乳化剂、改性剂时的微观形貌差异。

(3) 乳化沥青C中纳米SiO₂对沥青的稳定性改善效果更好的原因是:其沥青液滴表面有一层镶嵌紧密的固体粒子保护膜,且稳定性和强度都好于乳化沥青A,乳化沥青B中的纳米SiO₂作为改性剂分散在乳液中,本质还是与乳化沥青A一致,这是导致两种纳米SiO₂对乳化沥青改性效果不同的机理所在。

参考文献:

References:

- [1] 弓锐,郭彦强,徐鹏.SBS/SBR复合改性乳化沥青的性能研究[J].中外公路,2019,39(1):234-237.
GONG Rui, GUO Yanqiang, XU Peng. Study on properties of SBS/SBR composite modified emulsified asphalt[J]. Journal of China & Foreign Highway, 2019, 39(1): 234-237.
- [2] 王伟明,凌宏杰.SBS复合改性乳化沥青研制及其性能研究[J].中外公路,2020,40(4):269-273.

- WANG Weiming, LING Hongjie. Research on properties and manufacture of SBS composite modified emulsified asphalt[J]. Journal of China & Foreign Highway, 2020, 40(4):269-273.
- [3] 刘梦梅,韩森,杨赫,等.桥面铺装防水粘层渗水、积水分析与评价方法[J].哈尔滨工业大学学报,2020,52(3):115-120.
- LIU Mengmei, HAN Sen, YANG He, et al. Analysis and evaluation method of water seepage and accumulation of bridge deck pavement waterproof interlayer[J]. Journal of Harbin Institute of Technology, 2020, 52(3):115-120.
- [4] LI R, LENG Z, ZHANG Y, et al. Preparation and characterization of waterborne epoxy modified bitumen emulsion as a potential high-performance cold binder[J]. Journal of Cleaner Production, 2019, 235:1265-1275.
- [5] 崔通,任海生,黄维蓉,等.高性能水性环氧乳化沥青的制备及性能研究[J].公路交通技术,2020,36(3):20-25.
- CUI Tong, REN Haisheng, HUANG Weirong, et al. Preparation and properties of high-performance waterborne epoxy compound modified emulsified asphalt[J]. Technology of Highway and Transport, 2020, 36(3):20-25.
- [6] 李秀君,惠致富,严慧忠,等.水性环氧树脂改性乳化沥青黏结性能试验分析[J].建筑材料学报,2019,22(1):160-166.
- LI Xiujun, HUI Zhifu, YAN Huizhong, et al. Experimental analysis of adhesive performance of waterborne epoxy modified emulsified asphalt[J]. Journal of Building Materials, 2019, 22(1):160-166.
- [7] HE R, LIANG Y P, GAO L N, et al. Preparation and performance assessment of asphalt emulsion modified by the fabricated SBS latex[J]. Advances in Civil Engineering, 2020, 2020:6699416.
- [8] 杨飞,王君,蓝强,等.Pickering乳状液的研究进展[J].化学进展,2009,21(S2):1418-1426.
- YANG Fei, WANG Jun, LAN Qiang, et al. Research progress of Pickering emulsion[J]. Progress in Chemistry, 2009, 21(S2):1418-1426.
- [9] 金大中,钱国平,白献萍.纳米改性沥青材料研究进展[J].化工新型材料,2019,47(12):32-36.
- JIN Dazhong, QIAN Guoping, BAI Xianping. Progress in nano modified asphalt material[J]. New Chemical Materials, 2019, 47(12):32-36.
- [10] 周建彬,孙爽.纳米二氧化钛对稀浆封层性能影响研究[J].科技经济导刊,2018(2):56-57.
- ZHOU Jianbin, SUN Shuang. Study on the effect of nano titanium dioxide on the sealing properties of thin slurry[J]. Science and Technology Economic Guide, 2018(2):56-57.
- [11] 孙思萌,李晓林,郑广宇,等.纳米蒙脱土改性乳化沥青的制备与性能研究[J].材料导报,2015,29(2):129-132.
- SUN Simeng, LI Xiaolin, ZHENG Guangyu, et al. Preparation and properties of nano-montmorillonite modified asphalt emulsion[J]. Materials Review, 2015, 29(2):129-132.
- [12] 张增平,吴兴娇,南晓粉,等.纳米改性沥青技术的研究进展[J].化工新型材料,2016,44(2):229-231.
- ZHANG Zengping, WU Xingjiao, NAN Xiaofen, et al. Recent development of the nanotechnology modification of asphalt[J]. New Chemical Materials, 2016, 44(2):229-231.
- [13] VAN WIJK J, SALARI J W O, ZAQUEN N, et al. Poly (methyl methacrylate)-silica microcapsules synthesized by templating Pickering emulsion droplets[J]. Journal of Materials Chemistry B, 2013, 1(18):2394-2406.
- [14] 王肖,张康民,吴明元,等. γ -FeOOH-g-PDMAEMA稳定的Pickering乳液及其响应性能[J].精细化工,2020,37(2):242-247,283.
- WANG Xiao, ZHANG Kangmin, WU Mingyuan, et al. Preparation and responsive properties of γ -FeOOH-g-PDMAEMA stabilized Pickering emulsion[J]. Fine Chemicals, 2020, 37(2):242-247,283.
- [15] 周君,乔秀颖,孙康.Pickering乳液的制备和应用研究进展[J].化学通报,2012,75(2):99-105.
- ZHOU Jun, QIAO Xiuying, SUN Kang. Advance in the investigations of the preparation and application of Pickering emulsion[J]. Chemistry, 2012, 75(2):99-105.
- [16] 马秀良.Pickering乳化沥青中的纳米乳化解散技术[J].工程建设与设计,2017(2):89-90.
- MA Xiuliang. Nanometer emulsification dispersion technology of Pickering emulsified asphalt[J]. Construction & Design for Engineering, 2017(2):89-90.
- [17] 栾轶博,张庆成.Pickering乳化沥青的制备参数研究[J].山东交通科技,2018(2):53-56.
- LUAN Yibo, ZHANG Qingcheng. Study on preparation parameter of Pickering emulsified asphalt[J]. Shandong Communications Technology, 2018(2):53-56.
- [18] 栾轶博,李志刚,刘聪,等.纳米二氧化硅乳化沥青的制备与Pickering乳化机理分析[J].建筑材料学报,2020,23(1):150-155.
- LUAN Yibo, LI Zhigang, LIU Cong, et al. Preparation of nano-SiO₂ emulsified asphalt and Pickering emulsification mechanism[J]. Journal of Building Materials, 2020, 23(1):150-155.
- [19] CHEN Z Q, LI Z G. Preparation and stabilisation mechanism of asphalt-in-water Pickering emulsion stabilised by SiO₂ nanoparticles[J]. Road Materials and Pavement Design, 2021, 22(7):1679-1691.