

## 层状双羟基复合金属氢氧化物/废胶粉改性沥青 的性能及老化机理

刘 武, 肖新颜, 晏 英

(华南理工大学 化学与化工学院 广东 广州 510640)

摘要: 以层状双羟基复合金属氢氧化物(LDHs)及废胶粉(CR)为改性剂,采用熔融共混法制备了LDHs/CR复合改性沥青。通过原子力显微镜、离析实验、旋转薄膜烘箱老化实验(RTFOT)、室内加速紫外老化试验及紫外可见分光光度计(UV-Vis)等实验方法,对复合改性沥青的性能进行了研究,并初步探讨了改性剂与沥青的相互作用机理。结果表明,LDHs的掺入使得废胶粉在沥青中分散得更均匀且胶粉颗粒的平均粒径更细小;相比于基质沥青,复合改性沥青的高低温性能得到很大的改善;随着LDHs掺量增加,LDHs/CR复合改性沥青的离析软化点差值由9.2℃减小到1.3℃,储存稳定性大幅提升;与废胶粉改性沥青相比,LDHs/CR复合改性沥青的抗老化性能(尤其是抗UV老化性能)得到明显改善。

关键词: 层状双羟基复合金属氢氧化物; 废胶粉; 沥青; 储存稳定性; 紫外老化

中图分类号: TQ316.6<sup>+</sup>3 文献标识码: A 文章编号: 1000-7555(2015)02-0072-05

沥青是由多种有机烃类化合物组成的粘弹性材料,广泛应用于道路、桥梁建筑等领域<sup>[1]</sup>。然而在服役过程中,普通沥青路面在高温易流淌,低温易脆裂,且易产生疲劳和老化,难以满足现代高等级、重负载路面的需求。而采用废胶粉(CR)对沥青进行改性,可以提升沥青高低温性能、行车舒适度及路面的安全等级,但是在实际应用中,CR在沥青混合体系中易沉降离析<sup>[2]</sup>。层状双羟基复合金属氢氧化物(LDHs)是一种超分子层状纳米材料,其层板上部分二价金属阳离子被三价阳离子同晶取代而使得层板带正电,层间吸附阴离子及水分子以补偿电荷平衡。研究发现,LDHs对紫外光具有物理阻隔及化学吸收的双重作用<sup>[3]</sup>; LDHs作为改性剂可以提升沥青的抗老化性能<sup>[4]</sup>。文中采用熔融共混法制备了LDHs/CR复合改性沥青,对其物理性能、高温储存稳定性及抗热氧和UV老化

性能进行了研究,并探讨了废胶粉、LDHs、沥青三者间的作用机理。

### 1 实验部分

#### 1.1 材料

AH-90<sup>#</sup>沥青: 茂名石化供应,其基本性能如Tab. 1; CR: 浙江华科橡胶有限公司提供,80 mesh,密度为1.16~1.18 kg/m<sup>3</sup>; 糠醛抽出油: 青州市鲁光润滑油有限公司生产,相对密度1.01,芳烃含量≥90%; LDHs: 江阴市瑞法化工有限公司提供,呈白色粉体状,LDHs含量≥99.5%,密度1.7 kg/m<sup>3</sup>,其组成式如Mg<sub>1-X</sub>Al<sub>X</sub>(OH)<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>X/2</sub>·mH<sub>2</sub>O,下标X表示金属元素含量的变化,0.2≤X≤0.33,m表示所含结晶水的含量,0≤m≤2。

Tab. 1 Properties of the base asphalt

Softening point/℃	25℃ Penetration /0.1 mm	5℃ Ductility /cm	Flash point/℃	RTFOT		UV aging	
				ΔS/℃	K <sub>p</sub> /%	ΔS/℃	K <sub>p</sub> /%
46	87	4.5	350	6.7	51.7	29	30

ΔS: the increment of softening point after aging test; K<sub>p</sub>: retained penetration ratio after aging test

收稿日期: 2013-12-06

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(U1162120)

通讯联系人: 肖新颜,主要从事聚合物纳米复合材料研究,E-mail: cexyxiao@scut.edu.cn

## 1.2 LDHs/CR 复合改性沥青的制备

取 600 g 基质沥青放入不锈钢罐中,然后将罐放入 180 °C 油浴锅中,待沥青充分熔融,加入 2% (相对于基质沥青的质量分数) 糠醛抽出油(充当软组分),用玻璃棒搅拌 10 min,再掺入一定量的 LDHs,玻璃棒搅拌 10 min,启动剪切乳化机以 3000 r/min 的速率剪切 1 h,再加入 15% CR,继续以 5500 r/min 高速剪切 3

h,制得 LDHs/CR 复合改性沥青试样。

## 1.3 老化试验

采用旋转薄膜烘箱老化试验(RTFOT)模拟道路沥青的短期老化过程,按 GB/T0610-2011 标准进行测试;采用自制的加速紫外老化箱模拟道路沥青在长期服务过程中受紫外光(UV)照射而产生的老化,UV 老化条件如 Tab. 2。

Tab. 2 UV aging test conditions

UV light power/W	Film thickness/mm	Gap distance between UV light to samples/mm	Aging time/d
500	1.25	30	6

## 1.4 离析实验

离析实验主要用来评价基质沥青与改性剂的相容性、配伍性及存储稳定性。按 GB/T0661-2011 的标准对试样进行离析测试。

## 1.5 微观形貌表征

采用原子力显微镜(AFM)(CSPM2003型,本原纳米仪器公司)观察沥青的微观形貌。扫描频率 2.0 Hz,常温常压,轻敲模式。采用紫外可见分光光度计(U-3010型,日本日立有限公司)测量改性剂 LDHs 在 200~400 nm 波长范围内的反射率及吸光度。

## 1.6 物理性能测试

沥青的物理性能指标——软化点、针入度及延度,分别按照 GB/T0606-2011,GB/T0604-2011 及 GB/T0605-2011 标准进行测试。

## 2.1 沥青的微观形貌

基质沥青、废胶粉改性沥青及 LDHs/CR 改性沥青的 AFM 微观形貌如 Fig. 1 所示。Fig. 1b 和 Fig. 1c 中白点代表废胶粉颗粒。从 Fig. 1a 中可以清晰地看到大量“蜂形结构”呈规律性排列在基质沥青表面,“蜂形结构”的尺寸与蜡的存在密切相关<sup>[5]</sup>;相比于 Fig. 1a, Fig. 1b 和 Fig. 1c 的表面显得粗糙不平且“蜂形结构”模糊,这可能是沥青改性后,表面存在大量的改性剂 CR 而掩盖了“蜂形结构”的存在及 CR 在溶胀过程对蜡的吸收而使“蜂形结构”变小的双重作用;比较 Fig. 1b 和 Fig. 1c 发现, Fig. 1c 中的白点明显更细小且分散更均匀,这可能是 LDHs 的掺入加剧了 CR 与沥青间以及 CR 与 LDHs 间的相互作用,CR 在剪切力的作用下剪切得更细小且 CR 的团聚受到有效的限制。

## 2 结果与讨论

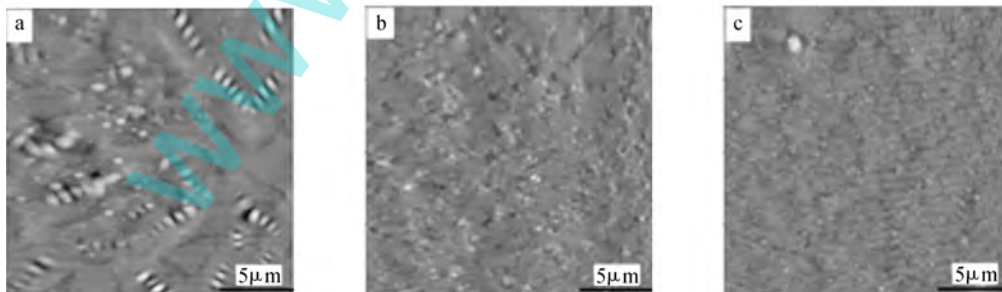


Fig. 1 AFM images of (a) base asphalt, (b) CR modified asphalt and (c) LDHs/CR modified asphalt scale of 20 × 20 μm

## 2.2 LDHs 对复合改性沥青物理性能的影响

LDHs/CR 复合改性沥青的物理性能如 Tab. 3 所示。随 LDHs 掺量增加,复合改性沥青的软化点逐渐升高,针入度及延度逐步降低,表明 LDHs 的掺入进一

步提升了沥青的高温抗车辙性能。这主要是 LDHs 的引入,打破了 CR 与沥青之间原有的胶体平衡,整个体系趋于凝胶化,导致沥青的硬度增加。针入度指数(PI)用以评价沥青的温度敏感性,其计算式如下:

$$PI = \frac{1952 - 500 \lg(\text{Pen}_{25}) - 20SP}{50 \lg(\text{Pen}_{25}) - SP - 120} \quad (1)$$

SP——试样的软化点数值, °C。

式中:  $\text{Pen}_{25}$ ——试样在 25 °C 的针入度数值, 0.1 mm;

Tab.3 Physical properties of LDHs/CR compound modified asphalt

Properties	Base asphalt	Crumb rubber modified asphalt	LDHs ratio in compound modified asphalt			
			1	3	5	7
Softening point/ °C	46	56.5	57.8	59.8	60.6	61.9
Penetration at 25 °C /0.1 mm	87	63.5	57.0	55.3	53.8	52.5
PI	-0.9	0.87	0.91	1.24	1.33	1.52
Ductility at 5 °C/cm	4.5	9.0	8.8	8.0	7.7	7.6

针入度指数 PI 越大,表明沥青的温度敏感性越小,高温抗车辙性能越好。从 Tab. 3 中不难发现, LDHs 的掺入,使得 PI 由 0.87 增加到 1.52,表明沥青的温度敏感性降低。

### 2.3 LDHs/CR 复合改性沥青的高温储存稳定性

在高温状态下,LDHs/CR 复合改性沥青可以看成是一个悬浮体系<sup>[6]</sup>。根据 Stock 方程,CR 在沥青中的沉降速度可表述如下:

$$V = 2(\rho_0 - \rho_1)gr^2/9\eta \quad (2)$$

式中:  $\rho_0$  和  $\rho_1$ ——分别是沥青和 CR 的密度,  $\text{kg}/\text{m}^3$ ;  $g$ ——重力加速度,  $\text{m}/\text{s}^2$ ;  $r$ ——CR 的平均半径,  $\text{m}$ ;  $\eta$ ——复合改性沥青的黏度,  $\text{Pa} \cdot \text{s}$ 。

LDHs/CR 复合改性沥青的离析实验结果如 Fig. 2 所示。由 Fig. 2 可知,随着 LDHs 掺量增加,LDHs/CR 复合改性沥青的离析软化点差值由 9.2 °C 减小到 1.3 °C,储存稳定性大幅提升。这主要源于 LDHs 的掺入,使 CR 平均粒径更细小且有效地缩小了复合体系内部的密度差,降低了 CR 沉降速度。此外,由于 LDHs 比表面积较大,表面自由能高,以及界面原子排列较紊乱,在高速剪切乳化作用下,复合改性沥青中 LDHs 容易与 CR 相互吸附,降低了体系的表面自由

能,有效地抑制了 CR 的团聚<sup>[7]</sup>,提高了复合体系界面的结合力,使 LDHs/CR 复合改性沥青体系的储存稳定性得到改善。

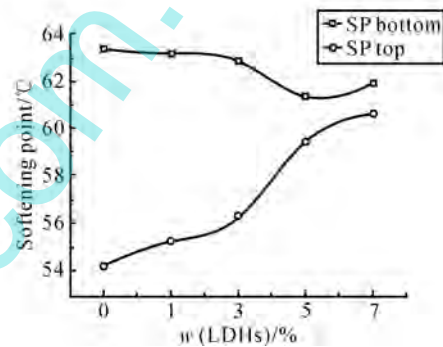


Fig. 2 Effect of the LDHs content on storage stability of LDHs/crumb rubber compound modified asphalt

### 2.4 LDHs/CR 复合改性沥青的抗老化性能及其机理分析

沥青老化是诸多因素共同作用的结果,沥青老化后,轻质组分挥发,内部分子芳构化,沥青变硬发脆,软化点增加,针入度减小。复合改性沥青老化后软化点增量( $\Delta S$ )及残留针入度比( $K_p$ )随 LDHs 掺量的变化如 Fig. 3 所示。

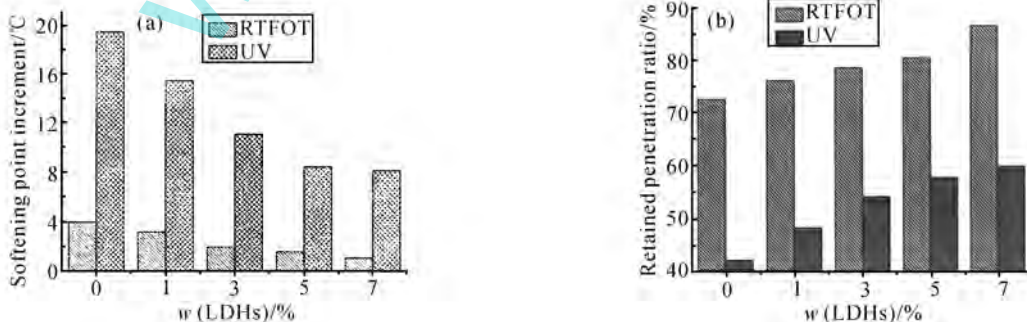


Fig. 3 Effect of the LDHs dosage on basic properties for aging test

(a): softening point increment ( $\Delta S$ ); (b): retained penetration ratio ( $K_p$ )

**2.4.1 LDHs/CR 复合改性沥青的热氧老化性能及机理分析:** 由 Fig. 3 可知,随 LDHs 掺量的增加,复合改性沥青热氧老化前后的 $\Delta S$ 由 4.0 °C 减小到 1.1 °C,  $K_p$  由 72.4% 增加到 86.6%, 表明 LDHs 的掺入有效地改善了沥青的抗热氧老化性能。抗老化性能的改善主要是由于 LDHs 的片层结构能有效阻碍氧气在沥青表面的渗透及沥青体系内部的扩散;此外,LDHs 片层的均匀分散也有效阻碍了沥青内部分子的运动,减缓了沥青内部分子的氧化及轻质组分的挥发,进而改善了沥青热氧老化性能。

**2.4.2 LDHs/CR 改性沥青的抗 UV 老化性能及其机理分析:** 从 Fig. 3 中可以看出,随着 LDHs 的掺入量的增加,复合改性沥青 UV 老化前后  $\Delta S$  由 19.5 °C 减小到 8.2 °C,  $K_p$  由 42% 增加到 60%, 表明 LDHs 掺入使沥青的抗紫外光老化性能大幅提升。沥青老化过程中,LDHs 片层对沥青内部分子的运动起到了一定的限制作用,有效阻碍了轻质组分的挥发,减缓了沥青的老化硬化。此外,LDHs 的掺入使 CR 中抗老化剂在沥青中分散更均匀,其抗热氧及 UV 老化作用得到更充分的发挥。

LDHs 对紫外光谱的吸收及反射作用如 Fig. 4 所示。从 Fig. 4 中可以看出,LDHs 对紫外光具有极强的反射能力以及一定吸收作用。改性沥青抗 UV 老化

机理模型如 Fig. 5 所示,在 LDHs/CR 复合改性沥青中,由于 LDHs 的层板尺寸略大于紫外线波长,紫外线经过 LDHs 主体层板时会发生多层反射和折射,紫外线穿过复合改性沥青薄膜显然比穿过 CR 改性沥青薄膜更为困难(如 Fig. 5a 和 Fig. 5b 所示),从而阻碍了紫外线对沥青的深层破坏;同时,沥青中 LDHs 的层间阴离子及层板上的金属阳离子对紫外光又起到一定的化学吸收作用,致使紫外线能量逐级削弱(如 Fig. 5c 所示)。故 LDHs 可以阻隔紫外线在沥青中的深层穿透,同时逐级削弱紫外光的能量,进而增强复合改性沥青的抗紫外光老化性能。

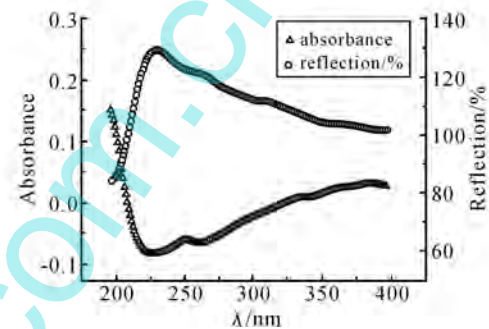
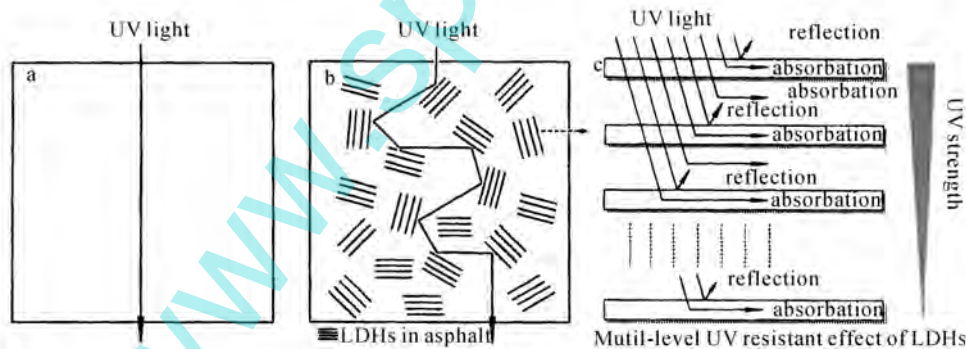


Fig. 4 UV-vis spectra of LDHs

Fig. 5 Model of UV



diffusion for the modified asphalt

(a): CR modified asphalt; (b): LDHs/CR compound modified asphalt; (c): multi-level reflection and absorption effect of LDHs to UV light<sup>[3,4]</sup>

### 3 结论

(1) 掺入 LDHs,有效增强复合改性沥青体系中 CR 与 CR 间及 CR 与 LDHs 间相互作用,抑制 CR 的团聚,相比于 CR 改性沥青,复合改性沥青体系中 CR 分散更均匀且平均粒径更细小。

(2) LDHs 的掺入可大幅减缓 CR 在沥青中的离析沉降趋势,离析上下端软化点差值由 9.2 °C 减小到 1.3 °C,复合沥青体系具有良好的热储存稳定性。与基质沥青相比,LDHs/CR 复合改性沥青抗热氧老化及

UV 老化性能显著提升,老化后其软化点增量( $\Delta S$ )大幅减小,残留针入度比( $K_p$ )显著提升。

#### 参考文献:

- [1] Murali Krishnan J, Rajagopal K R. Review of uses and modeling of bitumen from ancient to modern times [J]. Appl. Mech. Rev., 2003, 56: 149-214.
- [2] 崔亚楠,邢永明,王岚. 复合胶粉改性沥青的微观结构与流变特性 [J]. 高分子材料科学与工程, 2012, 28 (2): 41-44.  
Cui Y N, Xing Y M, Wang L. Micro-structure and rheological behavior of composite crumb rubber modified asphalt [J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2012, 28 (2): 41-44.

- [3] Newman S P , Jones W. Synthesis , characterization and applications of layered double hydroxides containing organic guests [J]. *New J. Chem.* , 1998 , 22: 105-115.
- [4] Wu S P , Han J , Pang L , *et al.* Rheological properties for aged bitumen containing ultraviolet light resistant materials [J]. *Constr. Build. Mater.* , 2012 , 33: 133-138.
- [5] Lyne A L , Wallqvist V , Rutland M W , *et al.* Surface wrinkling: the phenomenon causing bees in bitumen [J]. *J. Mater. Sci.* , 2013 , 48: 6970-6976.
- [6] Galooyak S S , Dabir B , Nazarbeygi A E , *et al.* Rheological properties and storage stability of bitumen/SBS/ montmorillonite composites [J]. *Constr. Build. Mater.* , 2010 , 24: 300-307.
- [7] 肖新颜, 杨泽清. 有机蒙脱土/废胶粉复合改性沥青的性能 [J]. *华南理工大学学报(自然科学版)* , 2013 , 41(6) : 116-120.  
Xiao X Y , Yang Z Q. Properties of organic montmorillonite/crumb rubber compound modified asphalt [J]. *Journal of South China University of Technology( Natural Science Edition)* , 2013 , 41(6) : 116-120.

## Properties and Aging Mechanism of Layered Double Hydroxides / Crumb Rubber Modified Asphalt

Wu Liu , Xinyan Xiao , Ying Yan

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

**ABSTRACT:** The LDHs/CR composite modified asphalt was prepared via the melt blending with layered double hydroxides ( LDHs) and crumb rubber ( CR) as modifying agent. The properties of the modified asphalt were characterized by atomic force microscopy ( AFM) , storage stability test , rotating thin film oven test ( RTFOT) , accelerated ultraviolet aging test and UV-Vis. The interaction mechanism between the modifiers and base asphalt was analyzed. The results indicate that the crumb rubber powder is dispersed more uniformly in asphalt , and the average particle size of CR becomes tinier due to addition of LDHs; compared with the base asphalt , the high- /low-temperature properties of compound modified asphalt are improved; with the content of LDHs increasing , softening point increment between top and bottom of the measured asphalt sample in aluminum tube decreases from 9.2 °C to 1.3 °C , thus the storage stability of the modified asphalt is improved significantly; compared with the CR modified asphalt , the anti-aging properties of LDHs/CR compound modified asphalt are improved greatly , especially the UV aging resistance of asphalt.

**Keywords:** layered double hydroxides; crumb rubber; asphalt; high-temperature storage stability; ultraviolet aging

( 上接第 71 页。 continued from p.71 )

## Effect of Hydrolysis Treatment on the Morphology , Structure and Performances of Electrospun Poly( 3-Hydroxybutyrate-co-4-Hydroxybutyrate ) /Cellulose Acetate Composite Nanofibers

Zhijiang Cai<sup>1,2</sup> , Shiyong Zhao<sup>1</sup>

( 1. *School of Textiles , Tianjin Polytechnic University , Tianjin 300387 , China*; 2. *Key Laboratory of Advanced Textile Composites , Ministry of Education , Tianjin 300387 , China* )

**ABSTRACT:** Poly ( 3-hydroxybutyrate-co-4-hydroxybutyrate ) ( P( 3HB-co-4HB) ) /cellulose acetate ( CA) composite nanofibers were prepared by electrospinning method. The effect of hydrolysis on the morphology , structure and performances of P( 3HB-co-4HB) /CA composite nanofibers was investigated by SEM , FT-IR , XRD , DSC , TGA , water contact angle and tensile test. SEM images show that the network structure remains and becomes denser. The average diameter of the composite nanofibers decreases slightly. During the hydrolysis process , the acetyl is gradually transformed to hydroxyl , which makes the CA molecules more regular. The interaction between hydroxyl groups in CA and P( 3HB-co-4HB) leads to regular arrangement of molecules in the composite. As a result , CA crystallizes in the composite and the crystallinity of the composite nanofibers increases. After hydrolysis treatment , the thermal stability of the P( 3HB-co-4HB) /CA composite nanofibers is remarkable improved. The P( 3HB-co-4HB) /CA composite nanofibers are transformed from hydrophobicity to hydrophilicity , which is favorable of cell adhesion. The mechanical properties are also greatly enhanced. All these results indicate that the hydrolysis treated P( 3HB-co-4HB) /CA composite nanofibers are more suitable than untreated P( 3HB-co-4HB) /CA composite nanofibers as biomaterials used in tissue engineering field.

**Keywords:** poly( 3-hydroxybutyrate-co-4-hydroxybutyrate) ; cellulose acetate; composite nanofiber; hydrolysis