

文章编号:1671-8879(2005)06-0014-04

基于微观试验的硅改沥青改性机理

徐江萍¹, 鲍燕妮²

(1. 长安大学 特殊地区公路工程教育部重点实验室, 陕西 西安 710064;

2. 同济大学 建筑设计研究院, 上海 200092)

摘要:采用红外光谱(IR)和扫描电镜(SEM)分析的方法,对硅藻土改性剂、不同掺量硅改沥青以及不同种类硅改沥青进行了试验。分析了硅藻土微观结构对硅改沥青性能的影响,研究了两者之间相互作用的机理。结果表明,硅藻土与沥青能够均匀混合,并且形成稳定的整体,具有良好的相容性,有助于改善沥青的技术性能,为硅改沥青的进一步应用提供了微观理论上的依据。

关键词:道路工程;硅藻土;硅改沥青;微观试验;红外光谱;扫描电镜

中图分类号:U414.3; TU441.3

文献标识码:A

Diatomite-modified-asphalt's mechanism based on microcosmic-test

XU Jiang-ping¹, BAO Yan-ni²

(1. Key Laboratory for Special Area Highway Engineering of Ministry of Education, Chang'an University, Xi'an 710064, China; 2. Institute of Architectural Design and Research, Tongji University, Shanghai, 200092, China)

Abstract: This paper carries out a test for diatomite-modified-asphalt with different content of diatomite and different kinds diatomite-modified-asphalt by IR and SEM to analyze the influence of diatomite's microstructure on the capability of diatomite-modified-asphalt. The analysis results can show the interactional mechanism between them. The diatomaceous earth can evenly mix with the asphalt, and forms the stable whole. It has the good compatibility to improve asphalt technical performance. This paper offers a microcosmically academic gist for the further application of diatomite-modified-asphalt. 1 tab, 5 figs, 6 refs.

Key words: road engineering; diatomite; diatomite-modified-asphalt; microcosmic-test; IR; SEM

0 引言

硅藻土是一种具有特殊结构的工业矿物,有比表面积大、质轻、独特的微孔结构和活性成份等特点,其用途较广。国外在 20 世纪 80 年代就有将硅藻土作为改性材料,加入沥青混合料中改善沥青混合料路用性能方面的报道。

硅改沥青混合料的路用性能受沥青、硅藻土和

矿粉三者之间交互作用而产生的微观结构的影响。通过材料微观形貌学^[1],可以研究硅改沥青胶浆的组成,了解沥青与硅藻土之间作用的机理,对改善胶浆的性能,提高其粘结能力,甚至改变混合料的粘附能力等方面具有很大的指导意义。

目前对沥青微观结构方面的研究,国内外常用的方法包括扫描电镜(SEM)、红外光谱(IR)、差示扫描量热分析(DSC)、核磁共振等微观试验^[2]。本

收稿日期:2004-10-25

基金项目:河北省交通科技项目(Y-021 15)

作者简介:徐江萍(1965-),女,黑龙江哈尔滨人,长安大学副教授。

文拟通过红外光谱分析来研究硅改沥青胶浆的微观界面结构,并通过扫描电镜具体分析硅藻土颗粒的微观形貌,以此对硅改沥青的改性机理进行研究。

1 红外光谱分析

红外光谱法(Infrared Adsorption Spectrum Analysis,简称 IR 法)在石油沥青的化学结构分析中是最常用的方法之一,根据各种物质的红外特征吸收峰的位置、数目、相对强度和形状等参数,可以推断试样物质中存在哪些基团,并确定其分子结构。本文通过对基质沥青、硅藻土和硅改沥青胶浆的 IR 光谱分析,研究硅藻土加入沥青后,是否有化学反应发生以及是否有新的官能团产生。

1.1 红外光谱试验及分析

试验研究在西安 204 研究所红外光谱试验室进行,采用美国 Nexus 870 FTIR 傅立叶变换红外光谱仪,分别对内蒙古化德硅藻土厂产硅藻土(以下简称 NM 硅藻土)、盘锦 90# 沥青以及 11%、14%和 17%3 种掺量的硅改沥青进行分析。硅藻土采用溴化钾压片法制样,基质沥青与 3 种掺量的改性沥青采用溴化钾晶体涂片法制样,试验分辨率为 4 cm⁻¹,扫描次数为 32 次,测试范围为 4 000~400 cm⁻¹。

试验结果如图 1、图 2 所示。由图 1 中的图谱解析可见,1 098 cm⁻¹为硅藻土中 Si-O 伸缩振动吸收峰;由图 2(a)的图谱解析可知,2 923 cm⁻¹、2 853 cm⁻¹为沥青中烷烃伸缩振动吸收峰,1 459 cm⁻¹、1 376 cm⁻¹为沥青中烷烃弯曲振动吸收峰。

由图 1、图 2 对比可以看出,硅改沥青的图谱与基质沥青具有相同的振动吸收峰,并且几乎出现在相同的位置,唯一的区别是硅改沥青红外光谱图在 1 090 cm⁻¹出现 Si-O 伸缩振动吸收峰,与硅藻土红外光谱中 1 098 cm⁻¹的 Si-O 伸缩振动吸收峰位置相当接近,这就是其中掺入了硅藻土的表现。除此以外,硅改沥青红外光谱中没有新的吸收峰产生,其特征峰基本没有出现大的位移,吸收峰强度没有大的差别。因此,可以认为,硅藻土加入到沥青中没有

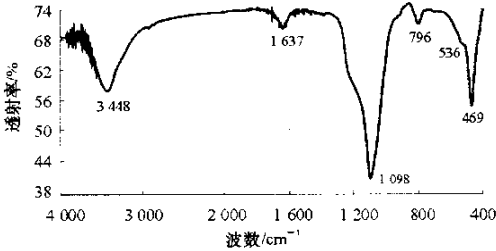


图 1 NM 硅藻土红外光谱图

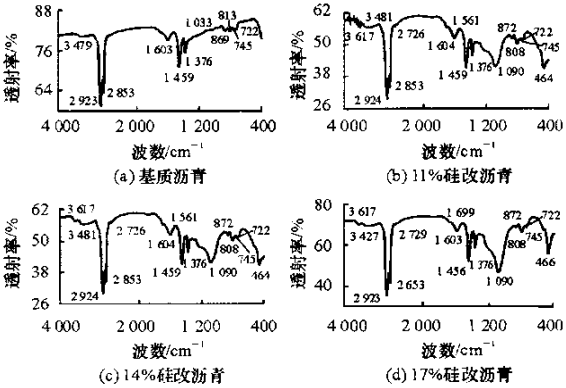


图 2 基质沥青与硅改沥青红外光谱图

出现复杂的化学反应,没有产生新的官能团,仅仅是物理共混过程。

1.2 硅藻土分散情况

采用红外图谱中特殊位置的吸收强度来表征沥青和硅藻土的相对量,可以反映出掺量的变化,而变化的相对数量是否呈线性关系,则体现了硅藻土分散的均匀程度,从而可以判断硅藻土掺入沥青之后是否达到均匀、稳定的状态。

以 1 098 cm⁻¹处的红外吸收强度表征硅藻土的相对量,以 1 456 cm⁻¹处的红外吸收强度表征沥青的相对量,两者比值作为硅改沥青中硅藻土相对含量的表征,结果如表 1 所示。由表中数据可知,硅改沥青在 1 098 cm⁻¹处的红外吸收强度随着硅藻土掺量增加有增大的趋势,这就是硅藻土掺量的增加在红外光谱图中的表现。而由回归分析可知,红外吸收强度比与硅藻土掺量之间的相关关系式为

$$A = 0.063\ 4B + 0.288\ 3 \quad (R = 0.999\ 9) \quad (1)$$

式中:A 为 H1 098 cm⁻¹与 H1 456 cm⁻¹红外吸收强度比;B 为硅藻土掺量(%)。

表 1 伸缩振动吸收峰 H1 098 cm⁻¹与 H1 456 cm⁻¹处红外吸收强度

项目	基质 沥青	11%硅 改沥青	14%硅 改沥青	17%硅 改沥青	硅藻土
H1 098 cm ⁻¹	0	0.153	0.184	0.201	0.263
H1 456 cm ⁻¹	0.071	0.155	0.157	0.147	0.000
$\frac{H1\ 098\ cm^{-1}}{H1\ 456\ cm^{-1}}$	—	0.987	1.172	1.367	—

由相关系数可以看出,红外吸收强度比与硅藻土掺量成良好的线性关系,因而可知硅藻土分散的均匀程度很好。此外,试验中所用样品质量一般为几十毫克,仅随机取样就能清楚反应硅藻土掺量增加的趋势以及线性关系,故能够说明硅藻土在沥青中是物理共混而且均匀混合的,从而证明了硅改沥

青的性能有较大提高。以下通过扫描电镜试验,对硅藻土和硅改沥青各自的微观结构进行具体分析,以研究硅改沥青的改性机理。

2 扫描电镜分析

扫描电子显微镜(Scanning Electron Microscope,简称 SEM),通常用于材料微观形貌的观察。本文拟通过对硅藻土以及硅改沥青胶浆的 SEM 试验,来观察两者的微观结构以及硅藻土在沥青中的分布状况,从而分析硅藻土对硅改沥青的作用和性质的影响。

2.1 硅藻土电镜试验及分析

试验研究在西安 204 研究所进行,采用 JSM-5 800 扫描电子显微镜。除了上述 NM 硅藻土之外,还采用了昆明中友新材料科技有限公司提供的硅藻土(以下简称 KM 硅藻土)进行对比分析。试验采用真空镀膜法制样,其在扫描电镜下的微观表面形状和结构如图 3、图 4 所示。分别为 NM 和 KM 硅藻土电镜扫描照片,其中图 3(a)为硅藻土的颗粒分布照片,图 3(b)为硅藻土颗粒放大一定倍数后的形态照片。

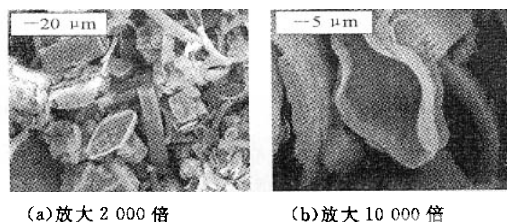


图 3 NM 硅藻土扫描电镜照片

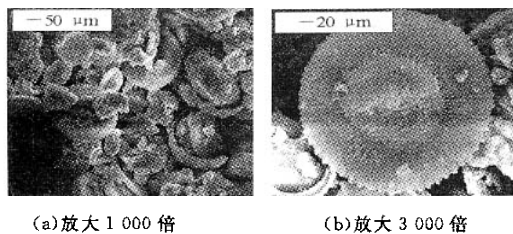


图 4 KM 硅藻土扫描电镜照片

从图 3(a)、图 4(a)可以看出,NM 硅藻土颗粒形状多以线形、棍棒形为主,少量为圆柱形、椭圆形,隶属于脆杆藻属和直链藻属;而 KM 硅藻土则多以圆盘形为主,隶属于小环藻属和冠盘藻属^[3],两者属于不同的硅藻属种。由图 3(a)、图 4(a)中标尺可以看出,NM 硅藻土颗粒粒径约为 5~25 μm ,KM 硅藻土颗粒粒径约为 10~40 μm ,颗粒较大,表现在宏观方面则是密度较大。而通过对硅藻土的观察和原材料的技术性质可知,KM 硅藻土颜色较 NM 硅藻

土发黄,堆密度较大,从而验证了电镜试验的结果。

根据对图 3(b)、图 4(b)的观察,清楚可见硅藻体的外层壳壁上都有呈不同形式排列的小孔,这些小孔的形态、大小和排列方式都有所不同,有的小孔穿过内层壳壁与细胞体腔相通,有的则未穿过内层壳壁。这些小孔的差异是导致壳壁结构千变万化的主要原因,而壳壁结构的不同又是导致硅藻土具有不同特性的原因之一。在有些硅藻体壳面上除了具有大小不同的小孔之外,壳面周缘还有小刺,这些小刺起到壳体与壳体之间连接作用或者增大浮力的作用。硅藻土所具有的这些特殊结构会对硅改沥青性能产生一定影响。

(1)硅藻体壳壁上的大量小孔使硅藻土具有很大的比表面积。比表面积大,就意味着沥青和硅藻土颗粒间的粘附面积大,两者间的分子力增大,从而增加结构沥青厚度,提高沥青与矿料之间总的粘结力。

(2)微孔结构在提高硅藻土比表面积的同时,也便于沥青的吸附和湿润,而沥青的充分湿润则有助于提高硅藻土颗粒和沥青间的粘结力。

(3)硅藻土颗粒的微孔结构相当于微毛细管,会产生毛细作用,这也会增加硅藻土颗粒与沥青间的界面作用力。

(4)硅藻土颗粒周缘小刺及盘面上的“微脊状”突起有助于提高沥青胶浆的抗剪切性能,从而改善硅改沥青胶浆的高温性能。

(5)在温度较低时,沥青在孔隙中发生胶凝硬化而产生楔入与锚固作用,这些作用增强了沥青和硅藻土颗粒之间的机械结合力,从而改善硅改沥青胶浆的低温性能。

综上所述,硅藻土的加入对提高沥青的粘性,增加沥青和矿料之间的粘结力,改善沥青性能有较大帮助。

2.2 硅改沥青电镜试验及分析

试验研究在陕西省历史博物馆文物鉴定中心进行,采用荷兰 PHILIPS XL20 型扫描电镜。选用盘锦 90# 重交通沥青,掺入 14% 的 KM 硅藻土后制成硅改沥青。采用溶剂溶解法制样,过程为:①将制备好的沥青试样加热至熔融状态,搅拌均匀;②使用较细小的玻璃棒挑取少量试样滴在制样台上,室温冷却;③使用不易留下纤维、毛丝的丝绸蘸上适量的三氯乙烯轻轻地朝一个方向擦洗试样,在室温下待三氯乙烯挥发完后,再重复擦洗 1~2 次,直至试样表面呈现出细微颗粒状;④使用真空镀膜法在试样表面喷金。

试验结果如图 5 所示。由图 5(a)可以看出,白色

的硅藻土颗粒能够均匀地分散吸附在沥青中,没有出现明显的结团现象,并且每个颗粒都被沥青介质裹覆包围着;由图5(b)可以看出,单个的硅藻土与沥青两相界面处相当模糊,界面厚度较大,巨大的表面能使其倾向于收缩成球形,沥青可完全包裹硅藻土,与其紧密结合,两相界面之间具有良好的粘结性。

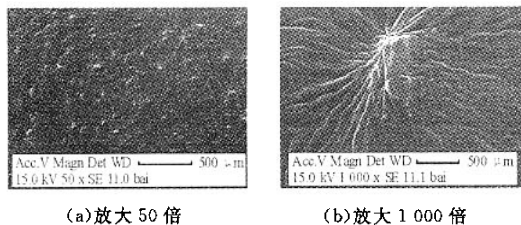


图5 硅改沥青扫描电镜照片

2.3 硅藻土对硅改沥青性质的影响

根据上述硅藻土以及硅改沥青电镜试验的分析可知,硅藻土改性剂在沥青中起到的决不仅仅是单纯的填料作用,还包括以下特殊的作用。

2.3.1 硅藻土的吸附作用

电镜图像表明,硅藻土与沥青混合后仍是两相结构,它以独立的微粒均匀地分散于沥青中,形成一种多相分散体系。由于其多孔、大的内表面积、粒径细小等特殊结构形态,硅藻土会吸收沥青中部分饱和分和芳香分(统称沥青中的油分),并且产生吸附作用。被吸收了部分油分之后,沥青中原有的组分配伍发生明显改变。沥青中的饱和分和芳香分相对减少,胶质和沥青质含量相对上升,于是在沥青中将建立新的胶体平衡体系,这必然使沥青自身的物理力学性质发生改变^[4]。而在一般情况下,芳香分占沥青的比例较大,其含量变化对沥青影响较小;饱和分和分子量最小,其含量增加可使沥青变软,还可能影响沥青的交融性,优质沥青一般饱和分都不高;沥青质和胶质含量增加可使沥青变硬,粘度增加。因此,这种吸附作用有利于提高沥青的技术性能。

2.3.2 硅藻土与沥青之间的界面层作用

由于其特殊的微观结构,分散到沥青中的硅藻土颗粒将在巨大的表面能作用下,与内部吸附的沥青组分形成较厚的界面层,从电镜照片中也能看出来。而界面层的作用是连接两相并传递、缓冲两相间的应力,是影响整个硅改沥青物理、力学性能的关键。由于其存在,改性沥青的感温性将明显减弱,从而具有新的性质。

同时,在分子力的长程效应下,界面层的外围又会吸引了沥青中某些组分,形成界面过渡层。而正

是由于界面过渡层的存在,可使发生离析的改性沥青经过搅拌后,改性剂又分散为微粒^[4]。因此,硅改沥青将具有良好的相容性^[5,6]。

3 结语

(1)硅藻土在沥青中是物理共混。

(2)硅藻土在沥青中混合均匀,能与沥青形成稳定的整体,具有良好的相容性,适用于生产应用。

(3)硅藻土拥有特殊的微观结构,有助于改善沥青的技术性能。

(4)进一步研究方向:进行硅改沥青高低温性能的具体研究,以量化硅藻土对于沥青性能的影响程度;结合不同种类基质沥青以及硅藻土,分析不同沥青以及硅藻土种类之间改性的配伍性等。

参考文献:

References:

- [1] 朱梦良,张起森. SBS改性沥青及 SMA 混合料的应用研究[J]. 中国公路学报,2001,14(1):13-20.
ZHU Meng-liang, ZHANG Qi-sen. Applied research on SBS modified bitumen and SMA mixture[J]. China Journal of Highway and Transport, 2001, 14(1): 13-20.
- [2] 孙大权,吕伟民. 反应性 SBS 改性沥青热储存稳定性研究[J]. 中国公路学报,2002,15(4):1-3.
SUN Da-quan, LÜ Wei-min. Study of hot storage stability of SBS chemically modified asphalt[J]. China Journal of Highway and Transport, 2002, 15(4): 1-3.
- [3] 梁乃兴,李明国. SBS改善沥青路用性能及机理研究[J]. 长安大学学报(自然科学版),2002,22(2):17-20.
LIANG Nai-xing, LI Ming-guo. Performance and mechanism of modified asphalt with SBS[J]. Journal of Chang'an University (Natural Science Edition), 2002, 22(2): 17-20.
- [4] Yonne B, Maryro P M, Yajai R R. Polymer modified asphalt[J]. Vi-sion Tecnologica, 2001, 9(1): 39-50.
- [5] JTJ 052-2000. 公路工程沥青及沥青混合料试验规程[S].
JTJ 052-2000. Test specifications for asphalt and mixture[S].
- [6] 倪富健,徐皓,冷真,等. 沥青性质对排水性沥青混合料性能的影响[J]. 交通运输工程学报,2003,3(4):1-4.
NI Fu-jian, XU Hao, LENG Zhen, et al. Influence of asphalt properties on porous asphalt mixture performance[J]. Journal of Traffic and Transportation Engineering, 2003, 3(4): 1-4.