

文章编号: 1005-0523(2019)06-0093-06

3种纳米纤维素改性沥青的性能测试与分析

黄鸿彬, 杨 轸, 李若瑜

(同济大学道路与交通工程教育部重点实验室, 上海 201804)

摘要: 通过对比添加3种不同类型的纳米纤维素后改性沥青的常规技术指标, 结合动态剪切流变试验(DSR), 研究纳米纤维素对改性沥青高温性能和流变性能的影响。结果表明, 纳米纤维素能够有效提高改性沥青的高温稳定性、抗车辙和抗变形等路用性能; 当纳米纤维素的掺量越高, 改性沥青的上述性能提高越大; TEMPO氧化木浆纤维素对改性沥青的路用性能的提高效果最佳。

关键词: 改性沥青; 纳米纤维素; 常规技术指标; 动态剪切流变试验(DSR)

中图分类号: U414

文献标志码: A

DOI: 10.16749/j.cnki.jecjtu.2019.06.014

纳米纤维素(nano-cellulose)是指在某一维尺度上达到纳米级别的纤维素, 具有比表面积大、高聚合度、高强度和高反应活性等优异性能^[1]。基于之前的研究结果发现, 添加纳米纤维素可提高沥青材料的黏弹性、温度敏感性、水稳定性、抗车辙、抗永久变形等诸多性能^[2-5]。而这些独特的性能正是21世纪道路材料所需要的。同时, 纳米纤维素的原材料来源广泛, 是一种绿色环保型材料^[6], 其制作工艺相对比较成熟, 并有部分已投入了工业化生产^[7]; 因此将纳米纤维素作为添加剂对沥青进行改性成为一个值得研究的方向。

然而, 纳米纤维素粒径小、表面能高、常自发团聚的特点在很大程度上降低了纳米粒子的效果, 根据文献^[8-9]的研究, 本文考虑将纳米纤维素以水溶液的形式引入乳化沥青, 通过强力的剪切搅拌克服纳米粒子之间的团聚, 使纳米纤维素在微观水平上均匀分散于沥青材料中, 以保障沥青材料工程性能的发挥。当前, 没有其他研究说明乳化沥青的纳米纤维改性特征。本文将3种不同类型的纳米纤维素制成水溶液后应用于乳化沥青中, 制备纳米纤维素改性沥青, 通过沥青性能, 探究纳米纤维素的类型和掺量对改性沥青高温性能、流变性能的影响。

1 试验

1.1 原材料

稀浆封层乳化沥青(slurry seal emulsified asphalt): 具体参数如表1所示。

木浆纳米纤维素: 桂林奇宏科技有限公司生产, 原料为木浆, 固含量为100%, 平均直径为12.3 nm, 平均长度为1 342 nm。

剑麻纳米纤维素: 桂林奇宏科技有限公司生产, 原料为剑麻纸浆, 固含量为99.6%, 直径为4~10 nm, 长度为1~3 μm。

TEMPO氧化木浆纤维素: 根据A.P. Mathew等^[10]的方法, 通过在生物乙醇试验装置中的稀酸水解从未剥皮木材中提取纯纤维素, 然后进行溶剂萃取和漂白, 最后通过离心分离方法浓缩为固含量17%的水悬浮

收稿日期: 2019-04-09

作者简介: 黄鸿彬(1995—), 男, 硕士研究生, 研究方向为道路安全与设计。

通讯作者: 杨轸(1974—), 男, 副研究员, 博士, 博士生导师, 研究方向为道路安全、道路勘测设计和交通BIM。

表 1 稀浆封层乳化沥青主要性能指标
Tab.1 Major performance indices of slurry seal emulsified asphalt

项目	实测	技术要求
破乳速度	慢裂	慢裂
筛上剩余量(1.18 mm 筛)/%	0	≤0.1
电荷	阳离子正电(+)	阳离子正电(+)
恩格拉黏度 E25	5.4	2~30
5 d 储存稳定性/%	7.40	≤5
蒸发残留物含量/%	58.5	≥55
蒸发残留物性质针入度(100 g, 25 °C, 5 s)/(0.1 mm)	55	45~150
延度(5 °C)/cm	41.7	≥40

液。在含水条件下使用 2,2,6,6-四甲基吡啶-1-氧基(TEMPO)、溴化钠和次氯酸钠对纤维素进行催化氧化^[11]。将纤维素悬浮在含有 TEMPO 和溴化钠的水中,通过将次氯酸钠在室温和 pH 10.5 的条件下加入到 TEMPO 介导的纤维素悬浮液中发生氧化。将纤维素悬浮液搅拌 2 h 后,加入乙醇水溶液进行氧化。纤维状 TEMPO 氧化产物用水充分洗涤过滤,并通过冷冻干燥,然后在 30 °C 真空干燥 48 h,从而得到纤维状 TEMPO 氧化木浆纤维素^[12]。

1.2 纳米纤维素改性沥青的制备方法

将纳米纤维素材料以 0.5% 和 1% 的比例与水混合,经过超声处理(功率 120 W, 室温)和磁力搅拌处理(转速 500 r/min, 室温)后制成纳米纤维素水溶液。将水溶液缓慢添加到一定量的乳化沥青中(保证纳米纤维素质量占乳化沥青蒸发残留物质量的 0.5% 和 1%),经过超声处理(功率 120 W, 室温)和磁力搅拌处理(转速 500 r/min, 室温)后,放在可控温电炉上以不高于 110 °C 的加热温度缓缓加热,边加热边搅拌,直至确认试样中的水分已完全蒸干。然后,将试样放入温度为 170 °C, 气压为 -0.1 MPa 的真空干燥箱中干燥 30 min, 得到不同掺量(即质量分数,文中涉及的掺量均为质量分数)的纳米纤维素改性沥青。

1.3 试验方法

1.3.1 常规技术指标分析

针入度(25 °C)、软化点、旋转黏度试验按照公路工程沥青及沥青混合料试验规程(JTG E20-2011)进行。其中,沥青旋转黏度试验(RV)采用布式黏度计旋转法来测定改性沥青在 135, 155 °C 和 175 °C 的表观运动黏度。

1.3.2 动态剪切流变试验(DSR)

为研究纳米纤维素对改性沥青高温流变性能的影响,按照 Superpave™ 沥青结合料测试规范的相关要求,对改性沥青进行动态剪切流变试验,在周期性变化的荷载作用下,测定沥青的复合剪切模量(G^*)与相位角(δ)等黏弹性参数。

沥青 PG 试验按照《Standard practice for determining the continuous grading temperatures and continuous grades for PG graded asphalt binders》(ASTM D7643—10)标准^[13]进行,试验温度从 58 °C 开始,每隔 6 °C 进行测试。当车辙因子 $G^*/\sin\delta$ 的值低于临界值(原样沥青为 1.0 kPa, RTFO 老化后沥青为 2.2 kPa)时,试验停止。

沥青温度扫描试验在 1.592 Hz 的频率下,控制复合剪应变为 12% 不变,在 40~88 °C 温度范围内每隔 6 °C 进行 1 次测试。

沥青多应力蠕变回复(MSCR)试验过程如下:0.1 kPa 应力水平下加载 1 s,之后卸载回复 9 s,重复 10 次完成 0.1 kPa 应力水平下的重复蠕变回复;紧接着完成 3.2 kPa 应力水平下的重复蠕变回复,两个步骤之间不

发生间歇,设备将自动采集每一个蠕变回复周期的应变数据。

2 试验结果与讨论

2.1 常规技术指标分析

对不同类型和不同掺量的纳米纤维素改性沥青的主要技术性能进行试验,其结果见表 2。

表 2 纳米纤维素改性沥青的常规技术性能指标
Tab.2 Conventional performance indices of nano-cellulose modified asphalt

性能指标	对照组	木浆		剑麻		TEMPO 氧化木浆		
		0.5%	1%	0.5%	1%	0.5%	1%	
针入度/(0.1 mm)	54	53	53	52	53	52	44	
软化点/℃	55	55.3	55.2	55.5	56.7	57.4	56.4	
运动黏度/(Pa·s)	135 ℃	1.474	1.426	1.588	1.339	1.604	1.466	1.348
	155 ℃	0.568	0.537	0.640	0.539	0.696	0.554	0.516
	175 ℃	0.274	0.281	0.326	0.288	0.364	0.266	0.262

从表 2 可以看出,添加纳米纤维素后的改性沥青的针入度降低、软化点提高,说明其高温稳定性能提高。其中,TEMPO 氧化木浆纤维素在掺量较高时对改性沥青的影响效果较为明显(针入度降低了 18.5%)。

添加纳米纤维素后的改性沥青的运动黏度变化与纳米纤维素的种类、掺量有关。对木浆纳米纤维素和剑麻纳米纤维素而言,较高掺量条件下,其运动黏度相比对照组提高;对 TEMPO 氧化木浆纤维素而言,随着掺量的提高,其运动黏度反而降低。

2.2 动态剪切流变试验结果分析

2.2.1 沥青 PG 试验

为更好地区分同一 PG 等级的沥青结合料性能差距,基于不同温度下的车辙因子数据,将纳米纤维素改性沥青视为原样沥青,以原样沥青的 $G^*/\sin\delta \geq 1.0$ kPa 为标准,依据公式(1)进行对数插值计算得出 PG 连续分级温度。

$$T_c = T_1 + \left(\frac{\log_{10}(P_s) - \log_{10}(P_1)}{\log_{10}(P_2) - \log_{10}(P_1)} \right) (T_2 - T_1) \quad (1)$$

式中: T_c 为连续分级温度,℃; T_1 为满足规范指标要求的最高试验温度值,℃; T_2 为不满足规范指标要求的最低试验温度值,℃; P_s 为规范指标数值(原样沥青为 1.0 kPa,RTFO 沥青为 2.2 kPa); P_1, P_2 分别为 T_1, T_2 温度下,试验得到的试验值。

本文对纳米纤维素改性沥青短期老化前后的样品进行 PG 试验,试验结果如图 1 所示。

从图 1 可以看出,添加纳米纤维素后,改性沥青的 PG 连续分级温度有所提高,说明纳米纤维素有助于提高改性沥青的高温稳定性能。同时,TEMPO 氧化木浆纤维素的效果优于其他两种纳米纤维素,当其掺量达到 1%时,PG 连续分级温度产生较大幅度提高。

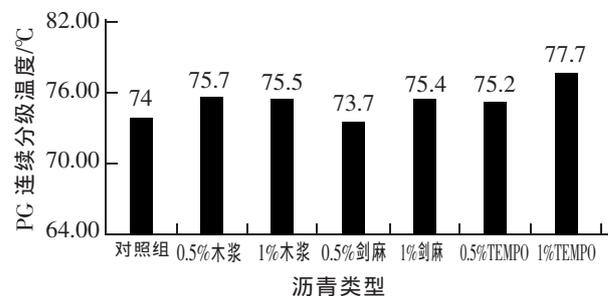


图 1 纳米纤维素改性沥青的 PG 连续分级温度
Fig.1 Continuous grading temperature of nano-cellulose modified asphalt

2.2.2 沥青温度扫描试验

1) 相位角 δ 。相位角 δ 表示施加的剪切应力和剪切应变之间的时间差,表征沥青的黏弹性比例,其值越小,沥青材料的弹性响应越大。通过温度扫描试验得到的相位角结果如图 2 所示。

从图 2 可以看出,添加纳米纤维素后能够降低改性沥青的相位角,意味着改性沥青的弹性性能有所提高,其中,木浆纳米纤维素(掺量 0.5%)和 TEMPO 氧化木浆纤维素(掺量 1%)的影响最为显著。

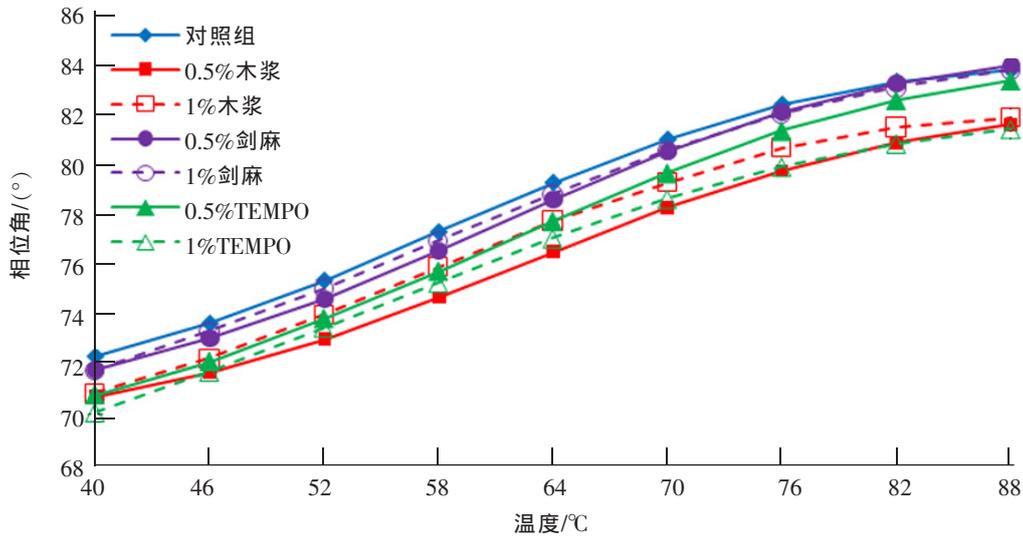


图 2 纳米纤维素改性沥青 δ 随温度的变化

Fig.2 Curves of δ with temperature for nano-cellulose modified asphalt

2) 车辙因子 $G^*/\sin\delta$ 。在 Superpave™ 规范中, $G^*/\sin\delta$ 被视为描述沥青结合料的高温性能的关键因素, $G^*/\sin\delta$ 越大,抗车辙能力越强^[14]。通过温度扫描试验得到的车辙因子结果如图 3 所示。

从图 3 可以看出,TEMPO 氧化木浆纳米纤维素改性沥青的车辙因子比对照组高,且随掺量的增加而增加,其余两种纳米纤维素对改性沥青车辙因子的影响不明显。上述说明,纳米纤维素对改性沥青车辙因子的影响效果与纳米纤维素的类型有关,添加 TEMPO 氧化木浆纤维素能够有效的提高路面的抗车辙能力。

2.2.3 沥青 MSCR 试验

沥青 MSCR 试验能够反映沥青在不同应力水平下的受力变形特性,撤去应力作用后,部分蠕变变形恢复,而其中不可恢复的变形部分将会累加到下个载荷循环中,能真实模拟路面重复加载以及卸载的车辆载荷作用,也能更好地反映出沥青的非线性黏弹性响应^[15]。相关研究^[16]表明,不可恢复蠕变柔量与抗车辙性能具有较好的相关性。试验得到改性沥青的不可恢复蠕变柔量如图 4、图 5 所示。

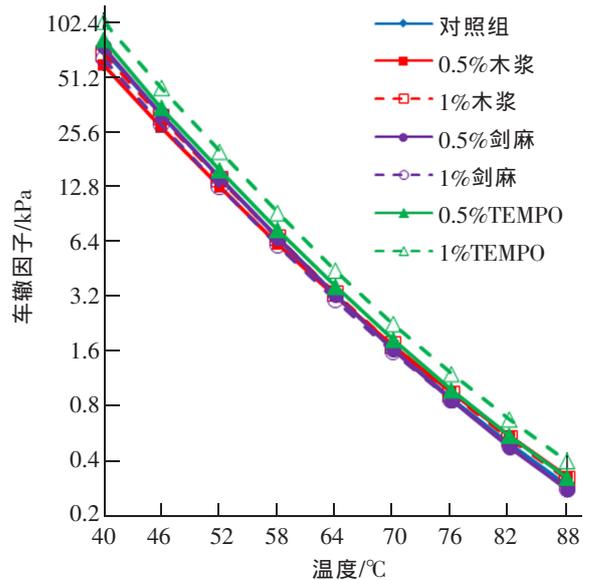


图 3 纳米纤维素改性沥青 $G^*/\sin\delta$ 随温度的变化

Fig.3 Curves of $G^*/\sin\delta$ versus temperature for nano-cellulose modified asphalt

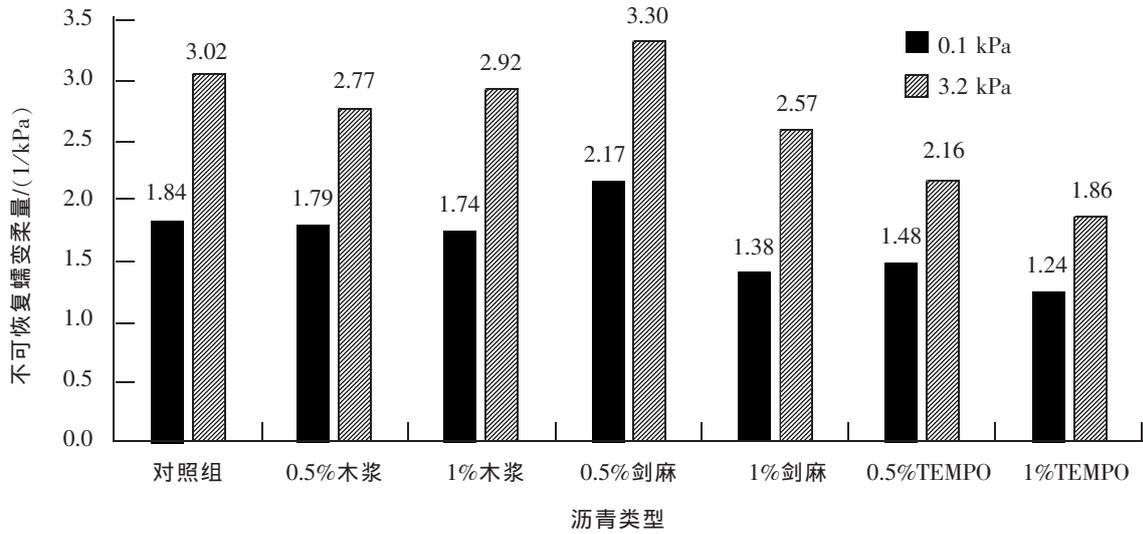


图 4 不可恢复蠕变柔量
Fig.4 Non-recoverable creep compliance

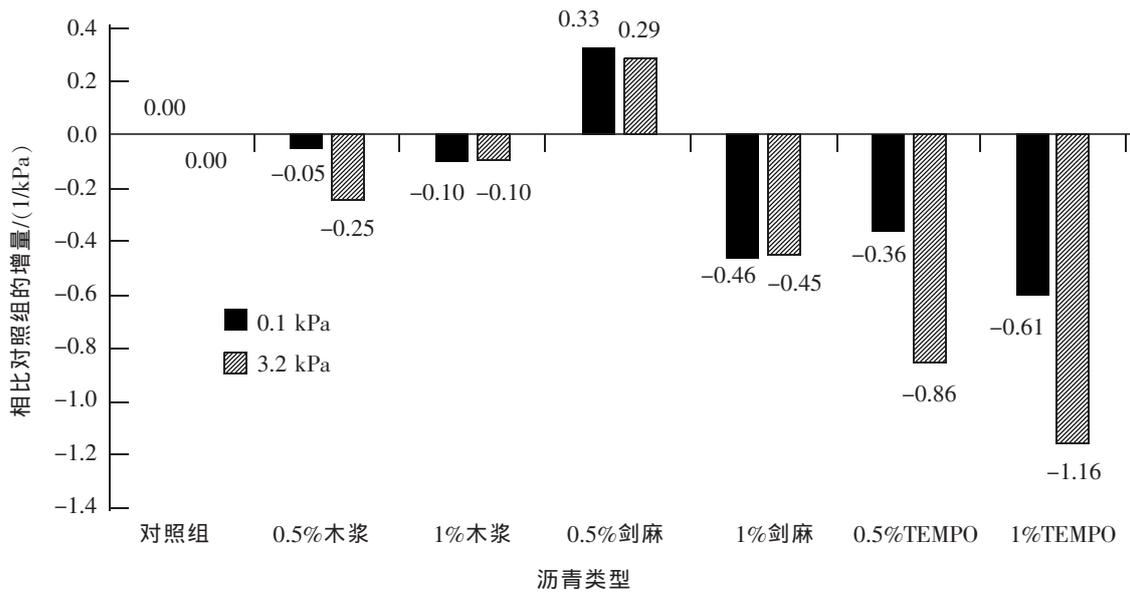


图 5 不可恢复蠕变柔量相比如对照组的增量
Fig.5 Increment of non-recoverable creep compliance compared with the control group

从图 4、图 5 可以看出,添加木浆纳米纤维素和 TEMPO 氧化木浆纤维素后,改性沥青的不可恢复蠕变柔量变小,说明改性沥青的抗变形能力提高。而剑麻纳米纤维素对改性沥青不可恢复蠕变柔量的影响与其掺量有关,当掺量较高时,改性沥青的抗变形能力提高。同时,在 3 种纳米纤维素中,TEMPO 氧化木浆纤维素对改性沥青抗变形能力的提高效果最好。

3 结论

通过对比添加 3 种不同类型的纳米纤维素后改性沥青的常规技术指标,结合动态剪切流变试验(DSR),研究了 3 种纳米纤维素对改性沥青高温性能和流变性能的影响,主要结论如下:

1) 纳米纤维素掺入稀浆封层乳化沥青后,改性沥青的针入度降低、软化点和 PG 连续分级温度提高,说明纳米纤维素能够显著提高改性沥青的高温性能

- 2) 纳米纤维素掺入稀浆封层乳化沥青后, 改性沥青的车辙因子提高、相位角和不可恢复蠕变柔量降低, 说明纳米纤维素能够显著提高改性沥青的流变性能。
- 3) 纳米纤维素对改性沥青高温性能和流变性能的影响效果随着掺量的提高而提高。
- 4) TEMPO 氧化木浆纤维素对改性沥青的路用性能的提高效果明显优于其余两种纳米纤维素。

参考文献:

- [1] 王蒙蒙. 纳米纤维素功能化改性及其在复合材料中的应用研究[D]. 青岛: 青岛科技大学, 2017: 8-10.
- [2] GOH SW, AKIN M, YOU Z, et al. Effect of deicing solutions on the tensile strength of micro-or nano-modified asphalt mixture[J]. Construction and Building Materials, 2011, 25(1): 195-200.
- [3] KHATTAK MJ, KHATTAB A, RIZVI HR, et al. The impact of carbon nano-fiber modification on asphalt binder rheology[J]. Construction and Building Materials, 2012, 30: 257-264.
- [4] 姚辉. 微纳米材料改性沥青结合料与混合料性能研究[D]. 长沙: 中南大学, 2012: 132-135.
- [5] 候林杰. 纳米石墨烯改性沥青流变性能研究[J]. 华东交通大学学报, 2018, 35(4): 133-137.
- [6] 张恒, 高洪坤, 王哲, 等. 疏水化改性纳米纤维素的制备及应用研究进展[J]. 生物质化学工程, 2019, 53(1): 61-66.
- [7] 李鑫, 邓立高, 俸斌, 等. 纳米纤维素的制备工艺及其研究进展[J]. 纸和造纸, 2018, 37(4): 11-16.
- [8] 黄方. 纳米技术在沥青路面中的应用研究[J]. 四川水泥, 2019(1): 83.
- [9] 张金升, 李志, 李明田, 等. 纳米改性沥青相容性和分散稳定机理研究[J]. 公路, 2005(8): 142-146.
- [10] MATHEW A P, OKSMAN K, KARIM Z, et al. Process scale up and characterization of wood cellulose nanocrystals hydrolysed using bioethanol pilot plant[J]. Industrial Crops and Products, 2014, 58: 212-219.
- [11] BRAGD P L, BEKKUM H V, BESEMER A C. TEMPO-mediated oxidation of polysaccharides: survey of methods and applications[J]. Topics in Catalysis, 2004, 27(1/4): 49-66.
- [12] SAITO T, ISOGAI A. Ion-exchange behavior of carboxylate groups in fibrous cellulose oxidized by the TEMPO-mediated system[J]. Carbohydrate Polymers, 2005, 61(2): 183-190.
- [13] ASTM International. ASTM D7643-10 Standard practice for determining the continuous grading temperatures and continuous grades for PG graded asphalt binders[S]. West Conshohocken, PA, US: ASTM International, 2009.
- [14] NIEN Y H, YE H P H, CHEN W C, et al. Investigation of flow properties of asphalt binders containing polymer modifiers[J]. Polymer Composites, 2010, 29(5): 518-524.
- [15] 裴畅茂. 基于MSCR试验的SBS改性沥青高温性能研究[J]. 公路交通科技(应用技术版), 2017, 13(11): 105-106.
- [16] DANGELO J. The relationship of the MSCR test to rutting[J]. Road Materials and Pavement Design, 2009, 10(S1): 61-80.

Performance Test and Analysis of Three Nano-cellulose Modified Asphalts

Huang Hongbin, Yang Zhen, Li Ruoyu

(Key Laboratory of Road and Traffic Engineering of the Ministry of Education, Tongji University, Shanghai 201804, China)

Abstract: In order to study the effects of Nano-cellulose on the high temperature properties and rheological properties of modified asphalt, the conventional technical indices of three different types for Nano-cellulose modified asphalt were compared. Then, the dynamic shear rheological test (DSR) was applied to analyze the rheological property of modified asphalt. The results indicate that Nano-cellulose can effectively improve the high-temperature stability, anti-rutting and anti-deformation performance of modified asphalt; the higher the Nano-cellulose content is, the higher the performance of modified asphalt will be; TEMPO-oxidized wood cellulose has the best effect on improving the road performance of modified asphalt.

Key words: modified asphalt; Nano-cellulose; conventional technical indexes; dynamic shear rheological test (DSR)