

短期老化对木质素改性沥青高温流变性能的影响

程 承^{1,2} 彭 超² 陶桂祥² 朱德滨²

(1.西南林业大学云南省木材胶黏剂及胶合制品重点实验室,昆明 650224;

2.西南林业大学土木工程学院,昆明 650224)

摘 要 基于动态剪切流变仪(DSR)实验,对经过短期老化前后不同木质素掺量的改性沥青高温流变性能进行分析。对比老化前后流变参数发现:木质素的掺入可显著增加老化前后沥青的储存模量 G' ,而对损失模量 G'' 的降低影响较小,使得沥青的复数剪切模量(G^*)增加,相位角(δ)减小,有助于提高沥青的高温稳定性;老化前木质素改性沥青的损耗因子($\tan\delta$)小于基质沥青,而经过短期老化后 $\tan\delta$ 小于基质沥青,表明短期老化后木质素改性沥青较基质沥青仍具有良好的黏性,木质素提高了沥青的抗老化性能;老化前后木质素改性沥青均具有较高的车辙因子($G^*/\sin\delta$),抗变形能力增强。此外,对不同木质素掺量下老化前后各流变参数分析,认为存在最佳掺量,木质素掺量在 12%(wt,质量分数)时改性沥青具有较高的高温稳定性和抗老化性能。

关键词 沥青,木质素,短期老化,流变性能

Influence of short-term aging on rheology of lignin modified asphalt

Cheng Cheng^{1,2} Peng Chao² Tao Guixiang² Zhu Debin²

(1.Yunnan Provincial Key Laboratory of Wood Adhesives and Glued Products,
Southwest Forestry University,Kunming 650224;2.College of Civil Engineering,

Southwest Forestry University,Kunming 650224)

Abstract Based on the dynamic shear rheometer test (DSR), the rheological properties of modified asphalt with different lignin content before and after short-term aging were analyzed. Compared with the rheological parameters before and after aging, it was found that the addition of lignin can significantly increase the storage modulus G' of asphalt before and after aging, but had little effect on the decrease of storage modulus G'' , which led to the increase of composite modulus G^* and the decrease of phase angle δ of asphalt. The loss factor $\tan\delta$ of lignin modified asphalt was smaller than that of base asphalt before aging, and the loss factor $\tan\delta$ was smaller than that of base asphalt after short-term aging. The results showed that the lignin modified asphalt still had good viscosity compared with the base asphalt after short-term aging, and lignin improved the anti-aging performance, and the lignin modified asphalt had higher rutting factor $G^*/\sin\delta$ and better anti-deformation ability before and after aging. In addition, for the rheological parameters before and after aging with different lignin content. The optimum content of lignin was considered to exist, and the lignin content of 12% had higher temperature stability and anti-aging property.

Key words asphalt, lignin, short-term aging, rheological property

以生物质替代石油与煤炭的化学化工是人类可持续发展的必经之路,生物质替代化学品的绿色合成是实现环境友好化工体系的重要课题之一^[1]。近些年来,国内外道路学者利用生物质材料对道路石油沥青进行改性,以期提高道路石油沥青性能,甚至替代石油化工材料,实现经济与生态双重效益。目前主要利用生物质燃料(油、气等)开发过程中所获

得生物质油、残渣或生物油制备的生物树脂等对沥青进行改性,研究表明能够有效降低沥青黏度,提高沥青低温性能^[2-5]。从国内外生物质燃料工业发展来看,考虑到生物质燃料加工工艺、设备的投入,使得生物质沥青的研究虽具有一定的前瞻性,但也存在一定的局限性,因此需结合我国具体国情进行相关研究^[6]。与此同时,国内外研究学者对农林加工

基金项目:云南省木材胶黏剂及胶合制品重点实验室开放基金项目(2015007);2015 年地方高校国家级大学生创新创业训练计划项目(201510677002)

作者简介:程承(1986-),男,硕士,讲师,主要从事道路工程材料、农林废弃物资源化利用等研究。

废弃物作为沥青改性方面进行了研究,以期替代石油类改性剂。例如,Adam Zofka 等^[7]利用干咖啡渣对沥青进行改性,探讨其对沥青高温及抗老化性能的影响规律。Calabi-Floody A 等^[8]利用葡萄酒厂剩余葡萄残渣对沥青进行改性,利用 RTFOT 和 PAV 老化设备,对沥青老化后的物理、流变、化学等性能进行了分析研究。研究结果表明,10%的葡萄残渣加入到沥青中后,经 PAV 老化后的疲劳因子和 60℃的黏度分别下降 19%和 14%。表征了葡萄渣是一个合适的抗氧化剂替代品。Hao 等^[9]在基质及 SBS 改性沥青中掺入 5% (wt, 质量分数,下同)、10%木质素制备成改性沥青,对其老化前后进行了 135℃旋转黏度、DSR 及 BBR 实验,并与原样沥青进行了对比分析。实验结果认为,木质素的掺加提高了基质沥青的高温抗车辙能力,且对基质沥青的改性更为有效;木质素的掺入对低温性能影响不显著,因此木质素适合做沥青的改性剂。廖毅坚等^[10]采用酶解木质素对沥青进行改性,研究了酶解木质素及脲醛改性酶解木质素对改性沥青各项性能的影响。结果表明,添加酶解木质素及脲醛改性酶解木质素后提高了沥青的高温性能,沥青的低温性能略降低,改善了沥青的抗老化性能,提高了沥青与石料之间的黏附性。总得来看,生物质材料对沥青的性能改善有着积极作用。

沥青在外力作用下产生变形和流动,常采用流变参数用于沥青路用性能的评价,也用来分析老化对沥青材料流变性能的影响规律^[11-13]。为进一步了解生物质材料对沥青短期老化前后高温流变性能的影响,本研究采用动态剪切流变实验(DSR),测试经过短期老化实验(RTFOT)不同木质素掺量的沥青结合料高温流变参数,并且与基质沥青进行对比分析,以期对生物质材料在道路沥青改性方面研究提供参考。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

本研究采用的沥青是广东茂名 70# 基质沥青。根据公路工程沥青及沥青混合料实验规程(JTGE20-2011),采用上海昌吉地质仪器有限公司生产的 SYD-2801F 型全自动沥青针入度实验仪、SDY-2806E 型全自动沥青软化点实验仪、SYD-4508C 型沥青延伸度仪、布洛克菲尔德黏度计分别对沥青的针入度、软化点、延度、黏度性能进行测试,测试结果如表 1 所示。

表 1 广东茂名 70# 基质沥青指标

实验项目	实测值	技术指标
针入度, 25℃/0.1mm	66.5	60~80
软化点/℃	48.2	≥46.0
延度, 10℃/cm	143.3	≥20
黏度 135℃/Pa·s	0.305	—

本实验所用木质素为济南扬海化工有限公司提供的草本木质素,其主要技术指标为:灰分含量 1% (wt, 质量分数,下同),木质素含量 85%~90%,含糖量 1%~3%,PH=7~8,颜色为褐色粉末。为获得在沥青中良好的分散性,将其过 200 目筛后备用。

1.2 木质素改性沥青的制备

将基质沥青在 120℃烘箱中加热至流动状态,取一定质量倒入铁质容器内,在油浴锅继续加热至 150℃;然后将上海威宇生产的 BME-100 型高速剪切机的剪切转子浸入沥青中,在搅拌速度为 500 r/min 下缓慢加入木质素;待木质素与沥青充分混合后,再逐级加速至 5000r/min,继续搅拌 1h 后完成改性沥青的制备。

本次实验制备了 3%、6%、9%、12%、15% (木质素与基质沥青质量比) 5 种不同木质素改性沥青,并与基质沥青(原样,不添加木质素进行剪切搅拌)进行对比,用于考察木质素掺量对基质沥青常规物理指标、流变性能以及老化性能的影响规律,试样具体命名见表 2。

表 2 各试样编号及性能指标

试样 编号	掺量/ %	制备工艺	25℃针入度/ (0.1mm)	软化点/ ℃	延度/ cm
MM-1	0	基质(无任何加工)	34.20	48.2	45.1
MM-2	0	基质(150℃剪切 1h)	37.30	47.2	43.0
MM-3	3	150℃剪切 1h	36.00	47.5	34.1
MM-4	6		34.27	48.9	22.6
MM-5	9		36.30	48.7	15.0
MM-6	12		37.23	49.6	12.8
MM-7	15		36.27	50.7	12.5

1.3 实验设计

各沥青试样采用经旋转薄膜烘箱实验(RT-FOT)模拟短期老化,并对老化前后的沥青试样进行高温流变性能实验。此次高温流变实验采用美国 TA 公司生产的 DHR-1 型动态剪切流变仪,以应变控制方式,目标应变值为老化前 12%、老化后 10%,

加载频率为 10 rad/s, 在 30~100℃ 下进行温度扫描测试, 采样间隔为 2℃。

2 结果与讨论

2.1 短期老化对复数剪切模量的影响

复数剪切模量(G^*)是评价沥青抵抗变形总能力的指标, G^* 越大,表征沥青结合料高温抵抗变形能力越强。沥青老化前后 G^* 的变化规律见图1。由图可知,老化前后沥青的 G^* 随木质素的掺入呈增加趋势。特别是在高温区,木质素对沥青试样的 G^* 增加效果更加明显,说明木质素能显著提高沥青高温性能。老化前,木质素掺量在12%时沥青结合料的 G^* 达到最大值,到15%时则减小;这主要是因为木质素掺入过多,无法在沥青中均匀分散,从而出现 G^* 降低的现象。由此可推断存在木质素最佳掺量。

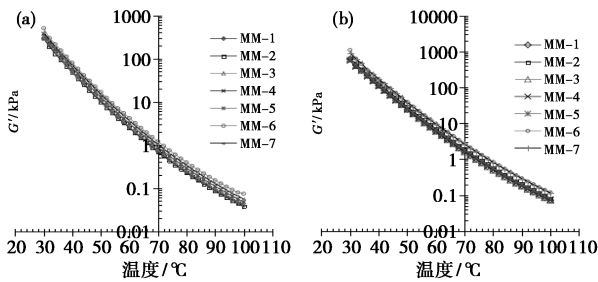


图1 沥青试样老化前(a)和老化后(b) G^* 的变化规律

G^* 是由实数和虚数两部分组成,其中实数部分为储存模量(G'),它反映沥青变形过程中能量的储存和释放,是 G^* 的可恢复的弹性部分;虚数部分为损失模量(G''),它反映沥青变形过程中能量的散失,是 G^* 的不可恢复的黏性部分。为进一步分析木质素的掺入及短期老化对各沥青试样的 G' 和 G'' 的影响规律,计算了测试温度范围内的 G'/G^* 、 G''/G^* ,具体变化规律见图2。

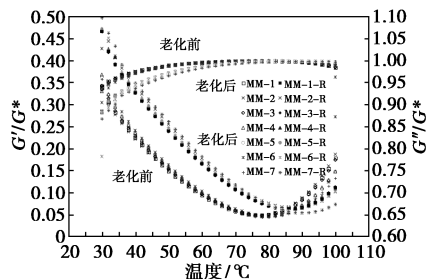


图2 沥青试样老化前后 G'/G^* 、 G''/G^* 曲线图

由图2可以看出,经旋转薄膜烘箱实验后,各沥青试样的 G'/G^* 、 G''/G^* 的值与老化前相比分别出现增加和降低。对比 G'/G^* 、 G''/G^* 老化前后所包

围的面积大小发现,短期老化对 G'/G^* 的影响更为显著。为便于清楚了解不同木质素掺量对 G'/G^* 、 G''/G^* 的影响规律,选择了46~64℃的温度范围进行分析,具体分析结果见图3。

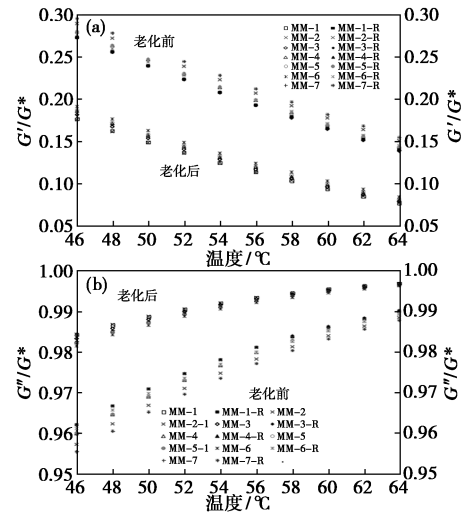


图3 46~64℃范围内各沥青试样老化前后 G'/G^* (a)、 G''/G^* (b)变化规律图

由图3可以看出,老化前,除木质素掺量为15%的MM-7试样外,其余沥青试样的 G'/G^* (G''/G^*)呈现随木质素掺量增加而逐渐增大(减小),但 G''/G^* 变化范围小于 G'/G^* ,说明木质素的添加对增加沥青的材料弹性影响更为显著,这有助于提高沥青的高温稳定性,而对低温性能影响相对不显著。对比老化前后发现,掺加木质素的改性沥青试样 G'/G^* 的升高幅度要低于未改性沥青,特别是同工艺对比试样MM-2;同样,木质素改性沥青试样的 G''/G^* 降低幅度低于未掺加木质素的沥青,说明短期老化对木质素改性沥青黏弹性影响较小,木质素对沥青具有提高抗老化作用。经比较发现,升高(降低)幅度最小的均为木质素掺量12%的MM-6试样。

2.2 短期老化对相位角的影响

相位角(δ)是评价沥青黏性(不可恢复部分)和弹性(可恢复部分)成分的比例指标。 δ 越小,损耗因子($\tan\delta$)越小,沥青越接近于弹性体,高温性能越好。图4和图5分别给出了不同沥青试样短期老化前后的 δ 及 $\tan\delta$ 随温度的变化规律。

由图4可见,沥青老化前后, δ 均呈现先增加后降低趋势,这种变化是试样发生相转变的过程。此时对应的温度可认为该试样的相变温度。从图4(a)可以看出,各沥青试样在80℃附近相继出现了相转变。30~80℃时各沥青试样属于黏弹态,木质

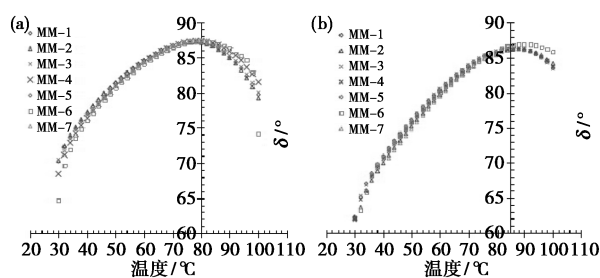


图 4 沥青试样老化前(a)和老化后(b) δ 随温度的变化规律图

素改性沥青的 δ 小于基质沥青,说明木质素的添加增加了基质沥青的刚度;随着木质素掺量的增加, δ 逐渐降低;木质素掺量为 12% 的改性沥青 δ 值最低,木质素掺量达到 15% 时 δ 有所提升,这与上述 G^* 的变化规律一致,均表明木质素可以提高沥青的高温性能。图 4(b) 中,各沥青试样的相转变温度比老化前提高了约 5℃ 左右,说明各沥青试样均受到了不同程度的老化。对比分析 δ 后发现,除 15% 木质素掺量的改性沥青外,其余改性沥青的 δ 均高于同工艺对比的基质沥青 MM-2,说明老化后的木质素改性沥青与基质沥青相比并没有老化变硬,仍具有良好的黏性。图 5 为沥青试样老化前后 $\tan\delta$ 随温度的变化规律图。

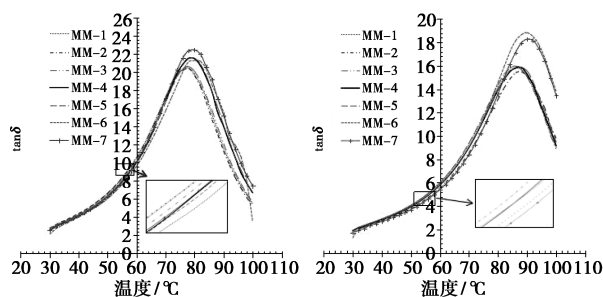


图 5 沥青试样老化前(a)、老化后(b) $\tan\delta$ 随温度的变化规律图

从图 5(a) 中可以看出,老化前,木质素改性沥青与基质沥青的 $\tan\delta$ 随温度的变化趋势相同,均呈单峰。从峰的位置和高(宽)度变化来看,一方面,木质素的掺入使得峰值右移向高温区后推(约 5~6℃),表明木质素的增加会改善基质沥青高温性能,这主要因为木质素自身是一种热稳定性较好的材料^[14-15]。另一方面,木质素的掺入使得峰高、峰宽均有所增加,使得相变过渡阶段温度增加,同样表明木质素可以改善基质沥青的高温性能。从木质素掺量影响规律来看,在沥青最高使用温度(82℃)以下,随着木质素掺量增加沥青试样的 $\tan\delta$ 逐渐降低,12% 时达到最低,表明木质素改性沥青较基质沥青能更

好地抵抗高温变形。而木质素掺量在 15% 时,沥青试样 $\tan\delta$ 并没有继续降低反而有所增高,这可能是由于过多的木质素在沥青内部移动受到限制,增加了损耗能量而引起的。这再次证明存在木质素最佳掺量,过多的木质素掺入将会使得相容性变差,各项指标也受到负面影响。

从图 5(b) 中可以看出,经过短期老化后,在相转变温度前,除木质素掺量 15% 外,其余木质素改性沥青的 $\tan\delta$ 均比基质沥青大。说明经过短期老化后,木质素改性沥青与基质沥青相比仍具有良好的黏性,并未发生过度的老化变硬,表明木质素的添加可提高沥青的抗老化性能。

2.3 短期老化对车辙因子的影响

车辙因子($G^*/\sin\delta$)表征加载过程中不可恢复变形的大小,一般高温时车辙因子值越大,沥青的流动变形越小,沥青的抗车辙能力就越强。按照 Superpave 沥青胶结料规范中要求的测试温度,在 46~82℃ 的温度区间,温度间隔 6℃ 选取实验数据,对比分析短期老化前后基质沥青及木质素改性沥青 $G^*/\sin\delta$ 的变化规律,各试样的 $G^*/\sin\delta$ 与温度关系见图 6。

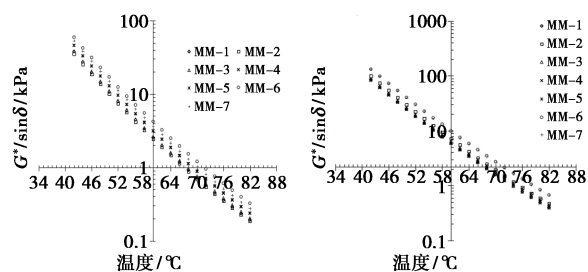


图 6 沥青试样老化前(a)、老化后(b) $G^*/\sin\delta$ 随温度变化规律图

由图 6 可以看出, $G^*/\sin\delta$ 随温度的升高,沥青试样整体呈现下降的趋势,表明各沥青试样具有相同的温度敏感性。但在相同温度下,随着木质素掺量的增加, $G^*/\sin\delta$ 呈现上升的状态,进一步说明随着木质素掺量的增加,其抗车辙能力也随之增加。特别要指出的是,随着温度的升高,相对于基质沥青,木质素改性沥青的 $G^*/\sin\delta$ 增长越加明显,对提高沥青高温区域的作用更加显著。

3 结论

采用动态流变仪(DSR)对不同掺量木质素改性沥青进行了温度扫描实验与研究分析,主要得到如下结论:

(下转第 251 页)