

基于 E-M-D 的 5U 北美岩沥青微观性能研究*

Microscopic Properties of 5U North American Rock Asphalt and Its Modified Asphalts Based on E-M-D Method

李 晶¹, 姜宇钊¹, 陈沁泽¹, 刘 宇², 吴传海³

LI Jing¹, JIANG Yu-zhao¹, CHEN Qin-ze¹, LIU Yu², WU Chuan-hai³

(1. 广西大学化学化工学院 广西石化资源加工及过程强化技术重点实验室, 广西南宁 530004; 2. 广西金盟工程有限公司, 广西南宁 530001; 3. 广东华路交通科技有限公司, 广东广州 510420)

(1. Guangxi Key Laboratory of Petrochemical Resource Processing and Process Intensification Technology, School of Chemistry and Chemical Engineering, Guangxi University, Nanning, Guangxi, 530004, China; 2. Guangxi Jinmeng Engineering Co., Ltd., Nanning, Guangxi, 530001, China; 3. Guangdong Hualu Communications Technology Co., Ltd., Guangzhou, Guangdong, 510420, China)

摘要:【目的】探寻 5U 北美岩沥青的微观性能, 为实际应用提供科学依据。【方法】利用 E-M-D 法, 分析东莞东交 70 号沥青、东莞东交 70 号沥青+12% 5U 北美岩沥青(I)、东莞东交 70 号沥青+15% 5U 北美岩沥青(II)、东莞东交 70 号沥青+18% 5U 北美岩沥青(III)的特征官能团。【结果】东莞东交 70 号沥青的芳碳率最低, 而且随着 5U 北美岩沥青含量的增加, 芳碳率逐渐上升。东莞东交 70 号沥青摩尔比(H/C)最大, 其次是东莞东交 70 号沥青+12% 5U 北美岩沥青。【结论】随着 5U 北美岩沥青掺量的提高, 沥青改性后的高温稳定性提高; 降低温度敏感性, 对沥青耐低温性能无改善作用。

关键词: E-M-D 法 岩沥青 改性沥青

中图分类号: U416.217 文献标识码: A 文章编号: 1005-9164(2015)01-0083-04

Abstract: 【Objective】The microscopic properties of 5U North American rock asphalt was explored in order to provide scientific basis for practical application. 【Methods】The E-M-D method was used to analyze the characteristic functional groups of Dongguan Dongjiao-70 asphalt, Dongguan Dongjiao-70 asphalt + 12% 5U North American rock asphalt (I), Dongguan Dongjiao-70 asphalt + 15% 5U North American rock asphalt (II) and Dongguan Dongjiao-70 asphalt + 18% 5U North American rock asphalt (III). 【Results】Aromatic carbon rate was the lowest in Dongguan Dongjiao-70 asphalt, and increased gradually with the augmentation of rock asphalt content. The H/C molar ratio of Dongguan Dongjiao-70 asphalt was the largest, followed by that of Dongguan Dongjiao-70 + 12% 5U North American rock asphalt. 【Conclusion】With the increase in the content of 5U North American rock asphalt, the high temperature stability of modified asphalt was improved, and the temperature sensitivity was reduced, but the low temperature resistant was not improved. **Key words:** E-M-D method, rock asphalt, modified asphalt

收稿日期: 2014-11-15

修回日期: 2014-11-28

作者简介: 李 晶(1980-), 女, 博士, 副教授, 主要从事改性沥青及改性剂的研究。

* 广西石化资源加工及强化技术重点实验室开放基金项目(2013K010)和广西大学“大学生创新创业训练计划”项目(201409)资助。

0 引言

【研究意义】5U 北美岩沥青是一种天然改性剂,是石油在岩石夹缝中经过亿万年的沉积、压力、触媒等综合作用下生成的沥青类物质^[1~3]。它的化学结构和物理特性比较独特,与其他天然沥青和人造沥青物质不太相同,具有比重低、含硫量低、抗氧化性强、高温粘度大、抗氧化和低碳环保等特点。5U 北美岩沥青中有较高含量的石油成份,而石油沥青主要由有机物烃类和非烃类所组成。对于岩沥青和石油沥青,元素组成是一个重要的参数,特别是碳和氢两种元素的组成,对沥青的某些物理或化学性质及结构具有重要的意义。一般来讲,沥青中碳氢元素占 95%左右,其中碳元素占 85%左右,而氢元素占 10%~12%。氢碳摩尔(H/C)是体现沥青使用价值的重要指标,此比值愈大,说明沥青含饱和烃愈多;此比值愈小,说明沥青中环结构、特别是芳香环结构愈多。沥青的芳碳率 f 也是反映沥青质量的指标,芳碳率较高的沥青其芳香组分较高,胶质含量较少,这是体现沥青质量的重要特征之一。【前人研究进展】孙秋键等^[4]通过热重分析、元素分析等手段,对伊朗岩沥青的化学组成进行研究。陆兆峰等^[5]用红外光谱、荧光显微和 DSC 差热分析,从微观角度分析四川岩沥青对埃索 AH-70 号沥青的改性机理。5U 北美岩沥青是近年进入我国市场的岩沥青,目前对其改性研究不多,特别是利用微观分析手段对其进行改性机理的研究甚少^[6~9]。【本研究切入点】利用 E-M-D 法可以计算出氢碳摩尔和芳碳率,且基于 E-M-D 方法分析 5U 北美岩沥青及其改性沥青微观性能的研究鲜有报道。【拟解决的关键问题】利用 E-M-D 方法分析东莞东交 70 号沥青、东莞东交 70 号沥青+12% 5U 北美岩沥青(I)、东莞东交 70 号沥青+15% 5U 北美岩沥青(II)、东莞东交 70 号沥青+18% 5U 北美岩沥青(III)性能的差异,探寻 5U 北美岩沥青的化学组成、含量以及化学结构。

表 1 不同掺量岩沥青改性试验结果

Table 1 The modified indicators of different content of rock asphalt bitumen

岩沥青掺量 Rock asphalt content (%)	软化点 Softening point(°C)	25℃ 针入度 Penetration (0.1 mm)	针入度指数 PI Penetration degree index	当量软化点 T800 Equivalent softening point T800	当量脆点 T1.2 Equivalent brittle point T1.2	15℃ 延度 15℃ Ductility (mm)	5℃ 延度 5℃ Ductility (mm)	135℃ 运动 粘度 Kinematic viscosity 135℃ (Pa. s)
0	48.1	65	-1.304	47.2	-10.4	>100	-	0.408
12	61.4	29	-1.111	55.8	-3.7	7.3	0	1.435
15	64.6	27	-0.991	57.2	-3.4	5.1	0	1.615
18	70.4	17	-0.536	63.0	-2.0	4.4	0	2.530

1 材料与方法

1.1 材料

5U 北美岩沥青由广州市中固建材有限公司提供,东莞东交 70 号沥青由东莞东交沥青有限公司生产,CHN 自动元素分析仪由德国 Heraeus 公司生产。

1.2 试验方法

将东莞东交 70 号沥青加热至 150℃,分别缓慢加入质量分数 12%、15%和 18%的 5U 北美岩沥青,450 r/min 搅拌 20 min,得到岩沥青改性沥青样品,分别对岩沥青、基质沥青和改性沥青进行元素分析和常规试验检测。

1.3 E-M-D 法

E-M-D 法是通过测定样品的元素组成(碳及氢的含量)、平均相对分子质量及密度(可以不测)后,用预先导出的公式计算样品中的一些结构参数^[10,11]。

$$d = 1.4673 - 0.0431(H), \quad (1)$$

$$H/C = 11.92(H/C), \quad (2)$$

摩尔体积为

$$M_C/d = 1201/(d \times C). \quad (3)$$

因杂原子存在而进行校正后的摩尔体积为

$$\left(\frac{M_C}{d}\right) = \frac{M_C}{d} - 6.0 \frac{(100 - C - H)}{C}. \quad (4)$$

芳碳率为

$$f_A = 0.09 \left(\frac{M_C}{d}\right)_C - 1.15 \left(\frac{H}{C}\right) + 0.77. \quad (5)$$

将实验得到的 C, H 含量代入公式(1)和(2),再将得到的计算结果依次代入公式(3),(4),(5)。

2 结果与分析

2.1 常规指标分析

采用改性沥青制备工艺,制备了 5U 北美岩沥青改性沥青,实验结果如表 1,各常规指标的相关性分析见图 1~4。

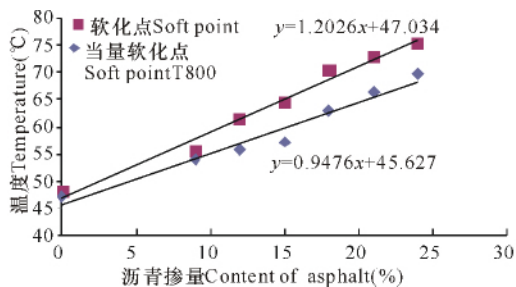


图1 5U北美岩沥青改性沥青软化点、当量软化点 T800 与掺量的关系

Fig. 1 The relationship of modified asphalt softening point, equivalent softening point T800 with content

由图1可见,5U北美岩改性沥青的软化点、当量软化点与岩沥青掺量之间存在着良好的线性关系。随着北美岩沥青掺量的提高,改性沥青的软化点和当量软化点有规律的升高,可见北美岩沥青对沥青的高温性能有改善作用,耐热性能提高,抵抗高温变形的能力增强。

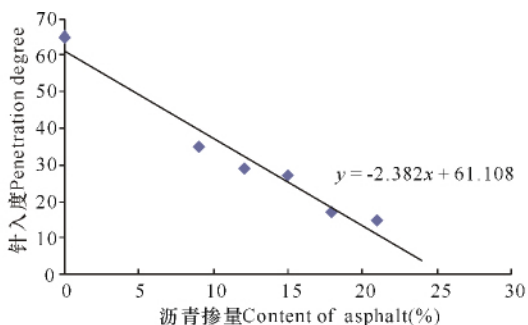


图2 5U北美岩改性沥青针入度与掺量的关系

Fig. 2 The relationship between modified asphalt penetration and mixing amount

由图2和图3可见,5U北美岩改性沥青的针入度、针入度指数与岩沥青掺量之间存在着良好线性关系。随着北美岩沥青掺量的提高,改性沥青的针入度有规律的降低,针入度指数有规律的升高,说明改性沥青对温度敏感性降低,性质稳定。

图4结果表明,5U北美岩改性沥青的当量脆点

Table 2 The elemental analysis of modified asphalt

样品名称 Sample	含量 Content					芳碳率 Aromatic-carbon ratio
	C(%)	H(%)	N(%)	S(%)	H/C	
5U北美岩沥青 The 5U North American rock asphalt	64.85	6.835	0.769	8.044	1.256	0.4809
东莞东交70号沥青 Dongguan Dongjiao asphalt70#	83.51	10.73	0.454	5.103	1.532	0.2572
I	82.25	10.16	0.503	5.519	1.472	0.3025
II	81.84	9.88	0.532	5.705	1.439	0.3286
III	81.42	9.63	0.566	5.904	1.410	0.3514

与岩沥青掺量之间存在着良好的线性关系。随着北美岩沥青掺量的提高,改性沥青的当量脆点有规律的升高,说明改性沥青耐低温性能在衰减,低温柔性降低。表1中的5℃延度数据也表明,北美岩沥青改性沥青低温性能在减弱。

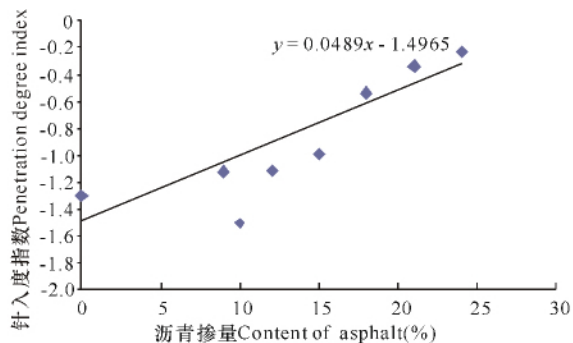


图3 5U北美岩改性沥青针入度指数 PI 与掺量的关系

Fig. 3 The relationship between modified asphalt penetration index PI and content

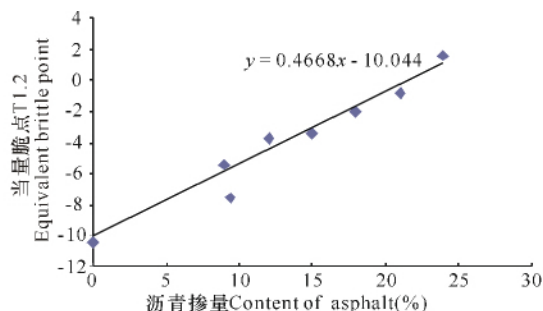


图4 5U北美岩改性沥青当量脆点 T1.2 与掺量的关系

Fig. 4 The relationship between modified asphalt equivalent brittle point T1.2 and the dosage

综上所述,5U北美岩沥青主要是提高沥青的高温稳定性能,降低温度敏感性,对耐低温性能无改善作用。

2.2 元素分析

由表2可以看出,相对于基质沥青来讲,5U北美岩沥青中C和H的含量比较低,N、S等含量比较高;

观察北美 5U 北美岩沥青的各组分含量,其有机质之和约为 80%,这与采用三氯乙烯测定的沥青含量基本一致;东莞东交 70 号沥青的芳碳率最低,随着岩沥青含量的增加,芳碳率逐渐上升;东莞东交 70 号沥青摩尔比(H/C)最大,改性沥青中东莞东交 70 号沥青+18% 5U 北美岩沥青芳碳率最大,东莞东交 70 号沥青+12% 5U 北美岩沥青芳碳率最小。

3 结论

基于 E-M-D 法分析 5U 北美岩沥青及其改性沥青的微观性能,得到如下结论:

1)5U 北美岩沥青主要可以提高沥青的高温稳定性,降低温度敏感性,对耐低温性能无改善作用。

2)5U 北美岩沥青中 N、S 等含量比较高,C 和 H 的含量比较低,尤其是碳的含量比较低,这主要是由于 5U 北美岩沥青还含有灰分等其他物质。

3)E-M-D 法与三氯乙烯法测定 5U 北美岩沥青中的有机质含量,得到的结果接近,一方面表明 5U 北美岩沥青沥青含量较高,另一方面表明采用微观的元素分析法测得的结果与宏观得到的结果有良好的致性。

4)添加 5U 北美岩沥青改善了东莞东交 70 号沥青中的芳碳率。

5)随着 5U 北美岩沥青含量的增加,改性沥青的摩尔比(H/C)依次减小。

参考文献:

[1] 黄彬,马丽萍,许文娟. 改性沥青的研究进展[J]. 材料导报,2010,24(1):137-141.
Huang B, Ma L P, Xu W J. Research development of modified asphalt[J]. Materials Review,2010,24(1):137-141.

[2] 熊萍,郝培文. SBS 聚合物改性沥青技术性能及其微观形态[J]. 重庆交通学院学报,2007,26(3):48-54.
Xiong P, Hao P W. Pavement performance and micro-structure of SBS modified asphalt[J]. Journal of Chong Qing Jiao Tong University,2007,26(3):48-54.

[3] 黄文通. 北美岩沥青及其混合料特性研究[D]. 广州:华南理工大学,2014.
Hang W T. Research on Characteristic Behavior for North American Rock Asphalt and Asphalt Mixtures [D]. Guangzhou: South China University of Technology,2014.

[4] 孙秋健,车淳万. 伊朗天然岩沥青的共混性与其化学组成的关系[J]. 石油沥青,2012,26(5):64-67.
Sun Q J, Che C W. Relationship of Iranian rock asphalt's applicability of pre-mixing with its chemical composition [J]. Petroleum Asphalt,2012,26(5):64-67.

[5] 陆兆峰,何兆益,黄刚. 天然岩沥青改性沥青性能及改性机理研究[J]. 武汉理工大学学报:交通科学与工程版,2011,35(6):1161-1164.
Lu Z F, He Z Y, Huang G. Study on performance and modification mechanism of modified asphalt by native rock-asphalt[J]. Journal of Wuhan University of Technology: Transportation Science and Engineering, 2011, 35(6):1161-1164.

[6] 李晶,刘宇,吴传海. 沥青老化微观机理分析[J]. 硅酸盐通报,2014,33(6):1275-1281.
Li J, Liu Y, Wu C H. Microscopic analysis on the aging mechanism of asphalt[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society,2014,33(6):1275-1281.

[7] Luis Ibarra, David Panos. Dynamic properties of thermoplastics butadiene-styrene(SBS) and oxidized short carbon fiber composite materials [J]. Journal of Applied Polymer Science,1998,67:1819-1826.

[8] 尹应梅,张肖宁. 布敦岩沥青对沥青胶浆高温流变特性的影响[J]. 武汉理工大学学报,2010,3(7):85-89.
Yin Y M, Zhang X N. Research on high temperature rheological characteristics of asphalt mastics with indonesian buton rock asphalt (BRA)[J]. Journal of Wuhan University of Technology,2010,3(7):85-89.

[9] 张争奇,张登良,杨荣尚. 改性沥青机理研究[J]. 西安公路交通大学学报,1998,18(4):21-25.
Zhang Z Q, Zhang D L, Yang R S. The modification mechanism of modified asphalt [J]. Journal of Xi'an Highway University,1998,18(4):21-25.

[10] 黄卫东,孙立军. 聚合物改性沥青的相态结构[J]. 公路交通科技,2001,18(5):1-3.
Huang W D, Sun L J. Phase structure of modified asphalt[J]. Journal of Highway and Transportation Research and Development,2001,18(5):1-3.

[11] 高家武. 高分子材料近代测试技术[M]. 北京:北京航空航天大学出版社,1993.
Gao J W. Modern Testing Techniques for Polymer Materials [M]. Beijing: Beijing Aerospace University Press,1993.

(责任编辑:尹 闯)