

文章编号:1671-6833(2006) 04-0049-04

纳米碳酸钙改性沥青的DSC 分析

马 峰, 张 超, 傅 珍

(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)

摘 要: 研究了纳米碳酸钙改性沥青的路用性能, 应用差示扫描量热分析法(DSC) 对纳米碳酸钙改性沥青进行了试验分析, 从吸热量和比热容两个方面研究纳米碳酸改性沥青高温稳定性和温度敏感性, 探讨温度稳定性改善机理. 研究表明, 纳米碳酸钙能够提高基质沥青高温稳定性; 比热容物理意义明确, 测量方便, 可以评价沥青的高温稳定性质.

关键词: 纳米碳酸钙; 改性沥青; 差示扫描量热法; 高温稳定性; 改性机理

中图分类号: U 414 文献标识码: A

0 引言

差 示 扫 描 量 热 法 (Differential Scanning Calorimetry, DSC) 是程控温度下, 测量输入到物质和基准物之间的功率差与温度关系的技术^[1]. DSC 的峰面积和转变及反应中需要的全部热量直接成正比, 它具有精度高、再现性好等优点, 为人们提供了一个定量研究沥青吸热行为的化学手段. 沥青是一种复杂的混合物, 研究道路沥青在使用温度范围内的热力学特性, 对人们更好的利用沥青有着重要意义. 美国SHRP 计划应用DSC 对该计划的 8 种核心道路沥青进行了分析, 并对沥青组分别进行了试验研究^[2], 认为平均侧链长度是影响沥青吸热特性的主要因素. 国内张登良等利用DSC 试验评价了国产沥青性能^[3]. 文献^[4~6]研究了沥青吸热量与沥青聚集态之间关系. 这些研究分析了道路用沥青吸热量与聚集态及沥青宏观性能的关系, 但是对比热容的研究则比较欠缺. 文献^[7]对纳米碳酸钙改性沥青的路用性能进行了初步的探讨和研究, 应用DSC 分析了改性机理.

1 纳米碳酸钙改性沥青路用性能指标

改性剂纳米碳酸钙npcc-101[#]为白色粉末状固体, 为碳酸钙的纳米微粒外表表面处理剂, 在干燥状态下不固结, 采用普通的搅拌方法就可使改性剂与基质沥青均匀混合. 仪器为强力电动搅

拌机, 调速范围 80~1800r/min. 制备改性沥青的过程是首先将沥青融化至 160℃左右, 在搅拌的同时加入所需剂量的改性剂, 将改性剂均匀缓慢地加入基质沥青中, 掺加过程控制在 5min 内完成, 然后保持 160℃左右的温度, 持续搅拌 15~20min, 转速约在 450~600r/min. 搅拌结束后, 让样品自然冷却, 放置 24h 左右保证样品充分冷却后, 重新加热至 160℃左右, 保持其温度并再次以 450~600r/min 的转速持续搅拌 15~20min, 制成改性沥青试样. 试验采用的改性沥青制备方法是针对纳米碳酸钙的特殊性, 在试验过程中总结提出的. 经过一次搅拌后, 试样会出现表面不平整或不均匀, 还会有气泡逸出时产生的麻点. 而经过两次搅拌, 用玻璃棒缓慢地搅拌一段时间驱赶出沥青中气泡后, 试样表面均匀、平整, 类似镜面, 和基质沥青的表面没有明显差别, 此时认为试样混合均匀.

科氏 90[#] 沥青添加纳米碳酸钙改性前后的路用性能指标试验结果如表 1 如示.

由表 1 数据可以得到, 纳米碳酸钙的加入, 沥青环与球法实测软化点有了一定升高, 说明沥青高温稳定性有了一定程度的改善. 图 1 为针入度指数与纳米碳酸钙剂量之间的关系, 从图中得到, 当纳米碳酸钙剂量为 3.9 时, PI 值有最小值为 -1.53. 这说明纳米碳酸钙的加入, 使沥青 PI 略有降低, 这对改性沥青的温度敏感性是不利的. 纳米碳酸钙作为一种无机物, 添加到沥青中只起到

收稿日期:2006-06-28; 修订日期:2006-09-17

作者简介: 马峰(1978-), 男, 安徽宿州人, 长安大学博士研究生, 研究方向为路面工程.

物理填充的作用^[9],这与SBS 类改性剂的作用不同.纳米碳酸钙不能像SBS 改性剂一样明显改善沥青感温性能.针入度值越大表示沥青越软(稠度越小),实质上针入度是测定沥青稠度的一个指标,通常稠度高的沥青其黏度亦高.由于沥青结构

的复杂性,对基质沥青和常见改性沥青而言,大量的试验已证明其针入度对数与温度满足直线关系,但是,这种直线关系是否对纳米碳酸钙改性沥青也适用还需要进一步的试验证明.

表 1 科氏 90[#] 沥青中添加纳米 CaCO₃ 改性前后指标试验
Tab .1 Test results of basis asphalt and modified asphalt

试样	基质	90 [#] +1%	90 [#] +3%	90 [#] +5%	90 [#] +7%
针入度(25℃)/0.1mm	82	89	88	86	85
软化点/℃	46.85	47.40	46.80	47.80	48.50
延度(10℃)/cm	41.7	24.1	23.6	17.2	23.7
H	-0.92	-1.16	-1.57	-1.42	-1.17
T ₈₀₀	46.6	45.3	43.8	44.7	45.3
T _{1.2}	-14.6	-13.6	-11.3	-11.9	-13.5

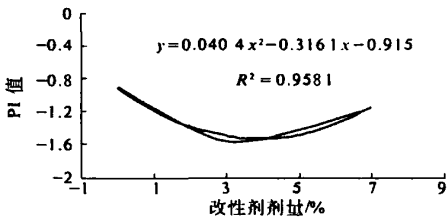


图 1 PI 值与改性剂剂量关系图
Fig .1 Relationship between PI and amount of nano -CaCO₃

2 纳米碳酸钙改性沥青 DSC 分析

试验所用仪器为美国TA 公司生产的 2910 型差示扫描量热仪,升温速率为 10 ℃/min,试验温度-40~180 ℃.从 DSC 图中吸(放)热峰的大小、位置可反映出沥青的微观结构.试验结果如图 2 所示,从图中可以看出纳米碳酸钙改性沥青与基质沥青的差别在于,在从玻璃态到黏弹态转变温度范围(大约-25~28 ℃)内,改性沥青吸热峰变小,在黏弹态到黏流态转变温度范围(大约 28~60 ℃),改性沥青也有吸热峰变小的趋势.

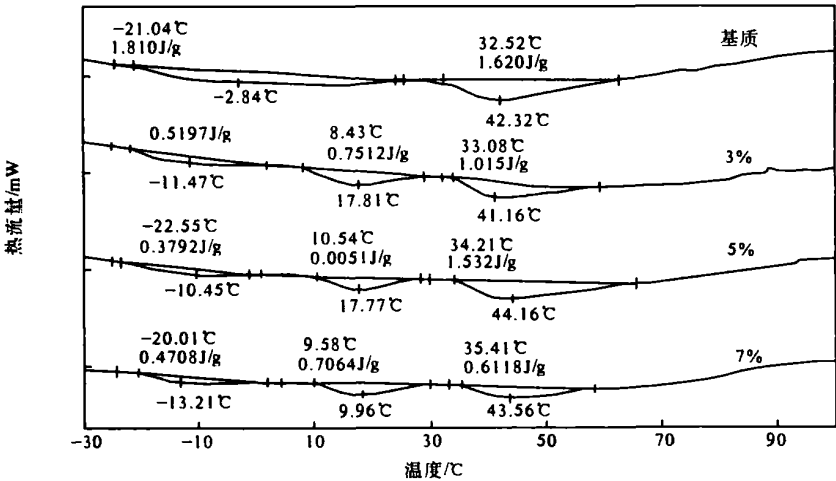


图 2 添加纳米碳酸钙前后沥青 DSC 图
Fig .2 DSC of basis asphalt and nano -CaCO₃ modified asphalt

2.1 吸热量分析

从物理力学角度来看,沥青随着温度的变化具有玻璃态、橡胶态及黏流态三态,微观上讲这种态的变化是由于沥青中具有不同分子量及结构的各部分组成聚集态.沥青存在固、液两态.随温度

的变化而引起的.吸热峰的大小反映了沥青聚集态转化的数量变小,反映了沥青中固、液态比例的构成,也在一定程度上反映了沥青的塑性变小^[4,9].沥青中组成的固、液转化,由于分子间力的差别将会对沥青宏观性质产生较明显的影响,

固液转化数量的转化越大,这种影响就越大,同时在聚集态发生转变的温度区间,沥青的宏观性质在该温度区间变化越明显.固液转化数量的转化变小,说明改性沥青在聚集态转变过程中,性质较为稳定,对于沥青的力学性质影响较小.表 2 为本次试验纳米碳酸钙加入前后沥青吸热量汇总表.

表 2 沥青聚集态转变过程中的吸热量

Tab.2 Endothermic heat of morphology transition

沥青	玻璃态到黏弹态		黏弹态到黏流态	
	吸热量 (J·g ⁻¹)	温度 /℃	吸热量 (J·g ⁻¹)	温度 /℃
基质	1.819	-2.84	1.628	42.32
3%	1.271	-11.47	1.015	41.18
5%	0.985	-10.46	1.532	44.18
7%	1.177	-13.21	0.812	43.86

从表 2 中可以得到,纳米碳酸钙加入后,使基质沥青在从玻璃态到黏弹态转变温度范围(大约-25~28℃)内由一个较大的吸热峰变为两个较小的吸热峰,反映了沥青的稳定性有所提高.这与前文中H 指数反映的纳米碳酸钙改性沥青温度敏感性变差的结论是不同的,但是文献[5]中数据表明SBS 改性沥青的H 指数与吸热量有较好的一致性,反映了纳米碳酸钙改性沥青的特殊性.究

其原因,针入度指数H 是根据 15℃、25℃和 30℃ 3 个针入度值计算得到的,反映了沥青在该温度范围内的性质.而吸热量反映的是一25~28℃范围内的性质,两者存在差别.

从DSC 图中可以看到,15℃、25℃和 30℃作为常用的针入度试验条件温度,15℃和 25℃处于吸热峰范围内,也正是沥青聚集态发生变化的过程.这两个温度条件下,针入度试验结果受试验温度影响大,应严格控制试验温度才能取得满意的试验结果.

2.2 比热容分析

单位质量(1kg)的物体,温度升高 1K 所需的热量,称为该物质的比热容,单位为(J·kg⁻¹·K⁻¹).显然比热容只取决于物体的本性而与其质量无关.对道路用沥青而言,在使用过程中,比热容越大则沥青性质越稳定,升高单位质量沥青温度所需要的热量越多,这对抵抗沥青高温车辙变形是有利的.比热容的概念物理意义明确,对DSC 设备而言,测量方便.从本次DSC 试验来看,沥青状态发生变化的温度范围与道路沥青使用的温度范围基本一致,约为-25~60℃.由于在这一温度范围内沥青聚集态的变化反映了其性能复杂性,这与人们的认识一致,也反映出DSC 试验能够揭示在该温度范围内沥青的热力学性质.

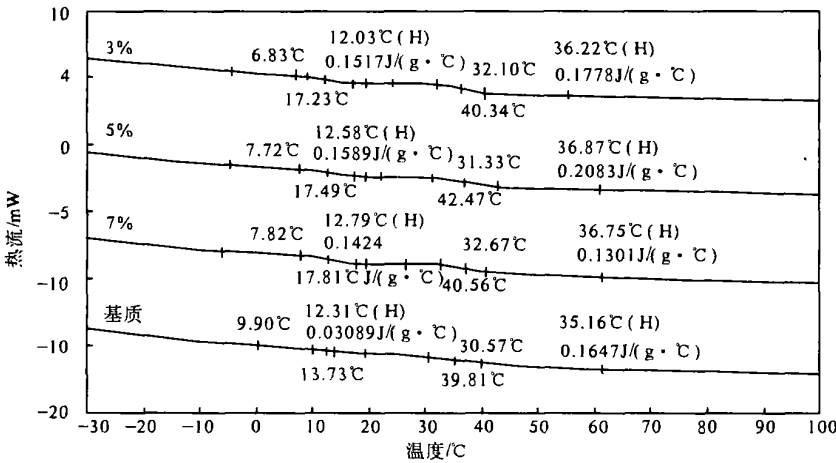


图 3 添加纳米碳酸钙前后沥青比热容图

Fig.3 Specific heat figure of basis asphalt and modified asphalt

基质沥青与纳米碳酸钙改性沥青的比热容汇总表 3,在玻璃态到黏弹态及黏弹态到黏流态的转变过程中,改性沥青比基质沥青有着更大的比热容,改性沥青需要吸收更多的热量.以基质沥青与 5%剂量的改性沥青为例:基质沥青由玻璃态到黏弹态比热容为 0.038 9J/(g·℃),由黏弹

态到黏流态比热容为 0.164 7J/(g·℃);对 5%的改性沥青相同的状态变化对应的比热容分别为 0.156 9J/(g·℃)和 0.208 8J/(g·℃).完成由玻璃态到黏流态聚集状态的变化,5%改性沥青与基质沥青的所需的比热容为 0.365 7J/(g·℃)和 0.203 59J/(g·℃).在沥青的使用过程中,同样的

温度变化条件下,改性沥青比基质沥青更加稳定,更不容易发生聚集态的变化,这对沥青路面抵抗高温变形是有利的.因为经历同样的聚集态变化过程,改性沥青需要吸收更多的热量,也就意味着改性剂的加入提高了沥青的高温稳定性.

表 3 沥青聚集态转变过程中的比热容
Tab. 3 Specific heat of morphology transition

沥青	玻璃态到黏弹态		粘弹态到黏流态	
	比热容/ (J·g ⁻¹ ·°C ⁻¹)	温度 /°C	比热容/ (J·g ⁻¹ ·°C ⁻¹)	温度 /°C
基质	0.038 9	12.31	0.164 7	35.16
3%	0.151 7	12.03	0.177 8	36.22
5%	0.156 9	12.58	0.208 8	36.87
7%	0.142 4	12.79	0.130 1	36.75

表 3 的数据还表明,纳米碳酸钙的加入,对改性沥青玻璃态到黏弹态的变化过程(大约-25~28 °C)影响显著,在这一温度范围比热容从基质的 0.038 9 J/(g·°C) 增加到改性沥青的 0.15 J/(g·°C) 左右,说明纳米碳酸钙对改善基质沥青的高温稳定性效果明显.而在黏弹态到黏流态的变化过程中,比热容提高的作用并不明显,在 7% 掺加剂量下,还出现了降低的情况.分析其原因,是由于纳米碳酸钙颗粒细小,随着掺量增多起到了润滑剂的作用,影响了沥青稳定性.

3 结语

由于道路沥青组成和性质的复杂性,限制了人们对沥青性质、性能的认识.在使用温度范围内沥青聚集态的变化加剧了沥青性质的复杂性,该

温度范围内沥青性质、性能也是道路工作者研究的重要内容之一.研究表明 DSC 试验能够揭示道路沥青使用的温度范围(约-25~60 °C)内沥青的热力学性质,为人们认识沥青性质提供了一个有效的化学手段.通过差示扫描量热分析,发现在沥青使用温度范围内,改性前后 DSC 曲线有明显变化,单位质量上沥青在聚集态发生变化时所吸收的热量增加,这说明改性沥青的高温稳定性得到提高,路用性能得到改善.比热容指标物理意义明确、测量方便,可以用来评价沥青的高温稳定性.

参考文献:

[1] 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, 1994.

[2] HARRISON I R · WANG G · HSU T C · A Differential Scanning Calorimetry Study of Asphalt Binders (SHRP - A/UFR - 92 - 612)[R]. Washington , DC : Strategic Highway Research Program National Research Council . 1992.

[3] 原健安, 张登良. 国产沥青的 DSC 分析[J]. 石油沥青, 1994, (4) : 10~15.

[4] 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.

[5] 梁乃兴, 廉向东. 聚合物改性沥青示差扫描量热法(DSC) 分析研究[J]. 西安公路交通大学学报, 2000, 20(3) : 29~31.

[6] 郑健龙, 吕松涛, 田小革. 沥青混合料黏弹性参数及其应用[J]. 郑州大学学报(工学版), 2004, 25(4) : 8~11.

[7] 马 峰. 纳米碳酸钙改性沥青路用性能及改性机理研究[D]. 西安: 长安大学, 2004.

DSC Study of Nano -CaCO₃ Modified Asphalt

MA Feng , ZHANG Chao , FU Zhen

(Key Laboratory for Special Area Highway Engineering of Ministry of Education , Chang ' an University , Xi ' an 710064 , China)

Abstract : This paper analyses the performance of nano -CaCO₃ modified asphalt . It researches into the endothermic behavior and the specific heat of nano -CaCO₃ modified asphalt by Differential Scanning Calorimetry (DSC) from the viewpoint of high temperature stability and temperature sensitivity of road asphalt . And the modified mechanism is studied . The study shows that nano -CaCO₃ modified asphalt can improves the high temperature stability . And it shows that the specific heat is a good index to estimate the high temperature stability of road asphalt .

Key words : nano -CaCO₃ ; modified asphalt ; DSC ; high temperature stability ; modified mechanism