

桐油预聚物改性沥青

李国锋 胡克良* 黄允兰 杨海洋 季明荣

(中国科学技术大学理化科学中心 合肥 230026)

摘 要 将桐油用无水 AlCl_3 引发聚合为低分子预聚物,预聚物再与沥青继续进行聚合反应以对其改性.改性后的沥青针入指数和低温延度均有改善.用红外、特性粘数 $[\eta]$ 及薄层色谱方法对预聚反应、聚合度及改性沥青进行了分析.发现预聚物主要与沥青中的胶质、沥青质发生了反应.反应物可以作为界面剂增加沥青中其它组分的相容性.在沥青质上加成桐油预聚物后,可以克服其刚性强、互容性差的缺点,对稳定沥青的胶体结构、改善沥青的针入指数、低温延度有较好作用.桐油预聚物在沥青混合物中的质量分数为 3% ~ 6% 时沥青可具有较好的性能改善结果.

关键词 沥青改性,桐油预聚物,低温延度,针入指数

中图分类号: O655. 4; TQ522. 65

文献标识码: A

文章编号: 1000-0518(2002)06-0544-04

SBS(苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物)、PE(聚乙烯)、PT(聚苯乙烯)等是目前沥青的主要改性剂^[1],能明显改善沥青的针入指数、低温延度等性能指标.但由于它们与基质沥青的相容性不够理想,长期存放可能发生相分离,导致改性物力学性能下降;此外,为了增加聚合物在沥青中的分散性,往往使用胶体磨等进行研磨分散,加工条件较为苛刻^[2].桐油的主要成分为桐油酸甘油酯,链段上有反应活性很高的共轭双键.由于以弱极性的脂肪链段为主,所以与沥青的相容性很好.但桐油组分占混合物质量分数的 30% ~ 50%,而且要加入大量的催干剂,成本过高,限制了应用^[3].此外桐油中含有的极性酯基与非极性的直链烷烃,可以作为界面剂增加沥青中饱和烃与沥青质的相容性,能更好地稳定沥青在载荷作用下的胶体结构^[4,5];桐油的极性酯基还可使沥青混合料具有更强的粘附性,增加与石料或矿粉的粘结力^[6].本文利用共轭双键的反应活性将桐油聚合成预聚物,再将预聚物与沥青共混,使预聚物在沥青中进一步反应形成稳定的网络结构,从而改善沥青的温度稳定性和力学性能.

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

美国 Nicolet 公司 Magna 750 型富里叶变换红外光谱仪,日本 OLYMPUS 公司 A031 型相差显微镜,乌氏毛细管粘度计,延度仪,针入度仪按 GB/T4508-1999 沥青延度测定法,GB/T4509-1998 沥青针入度测定法的要求制作并校验.

AH-70 号壳牌沥青(新加坡生产),桐油(工业品),无水氯化铝(分析纯),其余试剂均为分析纯.

1.2 实验方法

1.2.1 桐油预聚合 取 0.25 g 无水 AlCl_3 ,溶于 10 mL 无水乙醇,将溶液加入 50 g 桐油中,搅拌形成乳液.加热至 230℃ 反应,至反应物出现拉丝现象时,停止加热,并水冷至室温.

用乌氏毛细管粘度计测量桐油、桐油预聚物在甲苯中(25℃)的特性粘数 $[\eta]$.

1.2.2 桐油预聚物与沥青共混 将桐油预聚物按质量分数分别为 3%、6%、9% 分别加入沥青中,搅拌升温至 240℃,恒温反应.每隔 10 min 取样测试红外光谱,观察其反应程度,直至 993 cm^{-1} 吸收峰消失^[7],停止加热.

1.2.3 色谱分析与显微分析 将桐油预聚物改性沥青按 4 组分法分离^[8],分别得到饱和烃、芳香烃、胶

质、沥青质。各组分经红外光谱分析发现,桐油主要存在于胶质中,少量存在于沥青质中。

薄层色谱分析:将胶质组分在硅胶 G 板上进一步分离,展层剂的组成为 $V(\text{石油醚}(60\sim 90^{\circ}\text{C})):V(\text{二甲苯}):V(\text{苯}):V(1,2\text{-二氯乙烷})=20:10:10:20$ 。为便于比较,在胶质溶液中加入少量桐油预聚物溶解,同样条件下作薄层色谱分离。在紫外灯下取下各色点成分进行红外光谱分析。

显微分析:将沥青样品涂于载玻片上,加热熔化后盖上盖玻片压成薄膜,冷却后在显微镜下观察。

1.2.4 性能测试 参照沥青性能测试标准 GB/T4508-1999 沥青延度测定法,GB/T4509-1998 沥青针入度测定法测定改性沥青的针入度、延度,并计算针入指数 PI 。延度测定的拉伸速度为 27.0 cm/min (0°C)。

针入指数 PI 的计算:采用 3 个温度下的针入度按式 $\lg P=A T+K$ 直线回归求得参数 A 后,由式 $PI=(20-500A)/(1+50A)$ 得到。

2 结果与讨论

2.1 桐油聚合反应

桐油酸甘油酯的共轭双键在红外光谱中的特征吸收为 993 cm^{-1} ,桐油聚合反应消耗了共轭双键,使此峰吸收变弱,而酯羰基的 1745 cm^{-1} 吸收峰强度不变,所以可以用 A_{993}/A_{1745} 峰面积比值来确定反应的进行程度(图 1)。未反应时, $A_{993}/A_{1745}=0.23$,加热至 230°C ,40 min 后, $A_{993}/A_{1745}=0.13$,表明约有一半的共轭双键参加了预聚反应。

桐油 桐油预聚物在甲苯 (25°C) 中的特性粘数 $[\eta]$ 分别为 0.038 dL/g 和 0.219 dL/g ,说明预聚反应使得桐油的粘度增大,分子量显著增加。

2.2 桐油预聚物在沥青中的反应

红外光谱表明(图 1)桐油预合成预聚物其共轭双键的变化。桐油预聚物在沥青中可继续反应,直至 993 cm^{-1} 峰消失,说明共轭双键已经全部参加了反应。混合物在显微镜下观察不到分相,说明桐油预聚物与沥青的相容性较好。

反应接近结束时,体系的粘度明显变大。其原因可能是桐油预聚物在沥青中继续自聚成高聚物,或者是桐油预聚物与沥青中的活性成分发生反应,形成了网状结构。

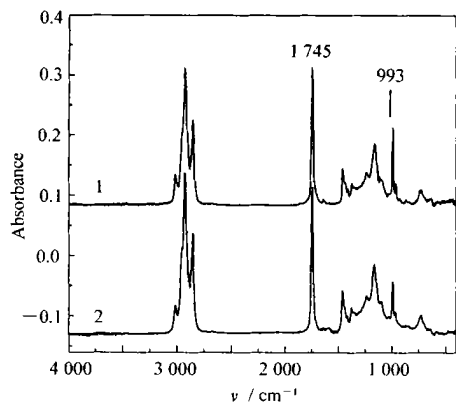


图 1 桐油 (1) 和桐油预聚物 (2) 的红外光谱图

Fig. 1 IR spectra of (1) tung oil and (2) its prepolymer

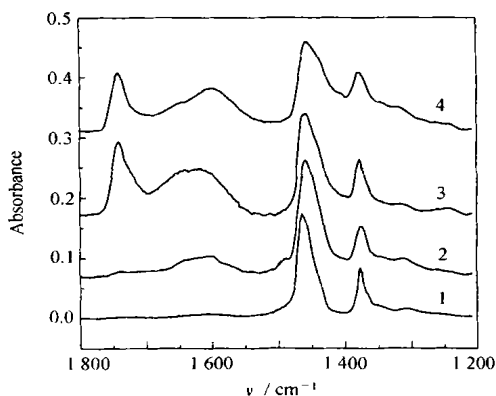


图 2 桐油预聚物改性后的沥青 4 组分红外光谱图

Fig. 2 IR spectra of four compositions isolated from modified asphalt

1. saturated hydrocarbon; 2. aromatic hydrocarbon; 3. colloid; 4. asphaltene

为了确定究竟是何种原因,将预聚体/沥青的反应产物进行柱色谱分离,得到 4 个组分。分析它们在 $1800\sim 1200\text{ cm}^{-1}$ 的红外光谱图可以发现(见图 2),组分 1、2 中(图 2 曲线 1、2)不含桐油酯羰基 1745 cm^{-1} 的吸收峰,组分 3、4 中(图 2 曲线 3、4)则较明显。这说明桐油预聚物在沥青中反应后与沥青

中的胶质、沥青质已不能被简单分离. 进一步将含桐油最多的胶质组分进行薄层色谱分离, 得到 2 个色点. 红外光谱对色点的分析表明, 含有较多桐油的色点是胶质-桐油预聚体或混合物, 其 R_f 值(色点和溶剂前沿在层析板上的移动距离之比)较小; 另一个主要是胶质, 桐油含量甚微. 在反应物中另外加入桐油预聚物的对比实验, 薄层色谱分离出 3 个色点, 除其中 2 个色点的 R_f 值与化学组成和上述试样相同外, 另一色点是桐油预聚物, 不含沥青胶质成分.

在反应体系中, 如果因为桐油在沥青中发生自聚合, 分子量变大, 导致柱色谱分离时和胶质一同被淋洗出来, 不能将其分离, 薄层分离也会因为极性的差异而分离出纯的桐油预聚物. 因为无论是桐油预聚物或预聚物继续聚合成大分子其极性应基本不变, 在对比实验中另行加入的桐油预聚物并被分离出来可以说明这一点. 由此表明, 当桐油预聚物加入沥青被稀释后, 没有进行自聚合, 而是与胶质、沥青质发生了加成反应. 这也是为什么桐油预聚物总是和胶质、沥青质一同出现而不能被柱色谱及薄层色谱分离的原因.

2.3 性能测试结果

从表 1 可以看出, 加入少量的桐油预聚物就能使沥青的低温延度有所改善, 热稳定性显著提高. 低温延度在加入 3% 预聚物时提高较大, 继续加入效果则不太明显; 针入指数在加入 6% 预聚物时提高最大, 9% 时反而降低. 这是因为桐油预聚物过量会因引进的柔性组分过多而使硬度和针入指数降低.

表 1 桐油预聚物改性沥青的低温延度、针入度

Table 1 The low temperature ductility and penetration of modified asphalt by tung oil prepolymer

Sample	Ductility* /cm	PI	Penetration (10℃, 0.1 mm)	Penetration (15℃, 0.1 mm)	Penetration (20℃, 0.1 mm)
Shell AH-70 asphalt	3.7	-0.669	11.0	20.0	30.5
+ 3% (mass fraction) prepolymer	4.8	0.435	19.5	26.0	45.0
+ 6% (mass fraction) prepolymer	5.1	1.788	27.0	36.0	55.0
+ 9% (mass fraction) prepolymer	5.4	0.949	31.0	44.0	69.0

* The value were obtained at 0℃, with drawing speed of 27.0 cm/min.

在沥青中对延度有贡献的组分为芳香质和胶质, 但胶质会因加热而稠化成脆性的沥青质. 从表 1 数据可以看出, 桐油预聚物改性沥青具有以下作用:

1. 利用了胶质、沥青质的可反应性, 使预聚物和胶质、沥青质进一步加成为大分子结构, 不但克服了沥青延性因加热引起的劣化现象, 而且生成的大分子更有利于低温延性的增加.
2. 预聚体-胶质-预聚体-沥青质聚合分子作为介面剂增加了与饱和烃(蜡质)之间的互容性, 使沥青的胶体结构更加均匀稳定.
3. 网状的桐油-沥青质-胶质化合物中桐油的长链脂肪烷烃作为“软段”结构, 具有增强沥青低温韧性及提高针入度的作用. 尤其是在沥青质上引入的桐油预聚物分子, 不但克服了其本身刚性强、互容性差的缺点, 而且还增加了对饱和烷烃及其他组分的相容性.

参 考 文 献

1 Jin H L, Wen G A, Zhang Y, et al. *China Syn Rubber Ind* (合成橡胶工业) [J], 2001, 24(2): 113
2 CHEN Xin-Zhong (陈信忠), WEN Gui-An (温贵安), ZHU Yu-Tang (朱玉堂), et al. *J Highway Transp Res Devel* (公路交通科技) [J], 2001, 18(2): 2
3 LIU Guo-Jie (刘国杰), GENG Yao-Zong (耿耀宗) Auths (编著). *Coat Application and Technology* (涂料应用科学与工艺学) [M]. Beijing (北京): China Light Industry Press (中国轻工业出版社), 1994 24
4 ZHANG Zheng-Qi (张争奇), ZHANG Deng-Liang (张登良), YU AN Jian-An (原建安). *J Xi'an Highway Univ* (西安公路交通大学学报) [J], 1998, 18(3) B 207
5 NING Ai-Min (宁爱民), FENG Min-He (冯敏贺). *Petro Asphalt* (石油沥青) [J], 1997, 11(2): 6
6 YUAN Jian-An (原键安). *J Xi'an Petro Inst* (西安石油学院学报) [J], 1999, 14(3): 51
7 WANG Zong-Ming (王宗明), HE Xin-Xiang (何欣翔), SUN Dian-Qing (孙殿卿) Auths (编著). *Applied Infrared Spectroscopy* (实用红外光谱学), 2nd Edn (第 2 版) [M]. Beijing (北京): Petroleum Industry Press (石油工业出版社)

社), 1990 218

- 8 SHEN Jin-An(沈金安) Auth(编著). Asphalt Modification and SMA Road(改性沥青与 SMA路面) [M]. Beijing (北京): People's Transportation Press(人民交通出版社), 1999

Modification of Asphalt by Tung Oil Prepolymer

LI Guo-Feng, HU Ke-Liang*, HUANG Yun-Lan, YANG Hai-Yang, JI Ming-Rong
(Center of Physical Sciences, University of Science and Technology of China, Hefei 230026)

Abstract Tung oil prepolymer was prepared by mixing tung oil with anhydrous aluminum chloride at 230 °C for 1 h. Asphalt was modified by tung oil prepolymer through mixing at 240 °C until no 993 cm⁻¹ band was observed. Intrinsic viscosity number $[\eta]$ measurement and TLC were used to monitor the prepolymerization reaction. The results showed that the prepolymer react mainly with the colloid and asphaltene compositions of asphalt. Part of the modified asphalt acts as an interfacial agent which is in favor of the compatibility of the mixture. The copolymer of asphaltene/tung oil prepolymer could not only reduce the asphaltene's rigidity and incompatibility, but also stabilize the colloid part of asphalt improving its penetration and low temperature ductility. A good result was obtained by adding 3% ~ 6% (mass fraction) tung oil prepolymer into the asphalt.

Keywords asphalt modification, tung oil prepolymer, low temperature ductility, penetration index

启 事

本刊面向科研院所、大专院校和工矿企业,发行面已覆盖全国包括港澳台地区,并一直由中国国际图书贸易总公司向国外发行。在本刊刊登广告极有利于拓宽其产品的销售面。同时可以通过本刊代为厂家向用户单位在改进产品质量或开发新产品起咨询作用。

本刊自 1983年创刊以来,其文章即为国内外权威文摘刊物(如美国的 C. A.、俄罗斯的 P.K.、瑞士的 E. A. 等)逐期摘引,有其广泛的影响。刊发广告,有利于提高其产品及其厂家的知名度,进一步开拓市场,扩大销售量。

欢迎来函来电,商定广告事宜。

《应用化学》编辑部

地址: 长春市人民大街 159号, 邮编 130022

联系电话: (0431) 5262016, 5262330

E-mail yyhx@ciac.jl.cn