

建筑用化学品

微纳米 SiO₂ 改性沥青的制备及性能评价

岳 闯¹, 高栋栋¹, 王 勇¹, 何 炜¹, 傅 丽²,
刘 成², 李志军², 程 昉^{1*}

(1. 大连理工大学 化工学院, 辽宁 大连 116024; 2. 中国石油化工股份有限公司 大连石油化工研究院, 辽宁 大连 116045)

摘要: 为了制备高性能的改性沥青, 以胺基修饰微纳米 SiO₂ (粒径 10 μm 和 20 nm) 对基质沥青进行化学改性。首先, 以偶氮二异丁腈为引发剂, 使用马来酸酐对基质沥青进行化学改性制备活化沥青 (MQL), 再利用接枝了聚乙烯亚胺的 SiO₂ (PEI-SiO₂) 进行熔融共混改性得到改性沥青 (PEI-SiO₂-MQL)。采用 FTIR、SEM 对 PEI-SiO₂-MQL 进行了表征, 对其软化点、流变和老化性能进行了测试。结果表明, 相比于纯 SiO₂ 物理改性沥青, PEI-SiO₂ 在沥青中分散性更佳。PEI-SiO₂ 与沥青之间既有化学作用还有物理作用。PEI-SiO₂-MQL 的高温稳定性、抗车辙和抗老化性能均得到改善。

关键词: 二氧化硅; 聚乙烯亚胺; 沥青; 抗车辙; 抗老化; 建筑用化学品

中图分类号: U414 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2023) 10-2302-10

Preparation and performance assessment of micro-nano-SiO₂ modified asphalt

YUE Chuang¹, GAO Dongdong¹, WANG Yong¹, HE Wei¹, FU Li²,
LIU Cheng², LI Zhijun², CHENG Fang^{1*}

(1. School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, Liaoning, China; 2. Dalian Research Institute of Petroleum and Petrochemicals, SINOPEC, Dalian 116045, Liaoning, China)

Abstract: The matrix asphalt was chemically modified with amine-functionalized micro-nano-SiO₂ (10 μm and 20 nm) for performance improvement. Activated asphalt (MQL) was firstly prepared from modification of matrix asphalt with maleic anhydride (MAH) using azobisisobutyronitrile as initiator. Modified asphalt (PEI-SiO₂-MQL) was further synthesized by melt blending of polyethyleneimine-grafted SiO₂ (PEI-SiO₂) and MQL, characterized by FTIR and SEM, and analyzed for its softening point, rheology and aging properties. The results showed that PEI-SiO₂ in asphalt exhibited better dispersion in comparison to pure SiO₂. The blending between PEI-SiO₂ and asphalt involved both chemical reactions and physical interactions. And the PEI-SiO₂-MQL obtained exhibited improved high-temperature stability, anti-rutting and anti-aging performance.

Key words: SiO₂; polyethyleneimine; asphalt; anti-rutting; anti-aging; building chemicals

根据近五年中国国民经济和社会发展统计公报, 国家每年新改建近 8 千万公里高速公路^[1]。沥青混凝土路面因为行车舒适、噪音低以及易维护等优点占据了高速公路路面中的大部分。但在长期的荷载以及外界环境 (高温、紫外等) 作用下, 沥青混凝土路面会出现车辙、老化等问题^[2-3]。因此, 制备高质量的沥青混凝土路面是研究者一直关注的问题。

为了获得高性能的道路沥青, 各种聚合物、抗车辙剂、抗氧化剂等改性剂被添加到沥青中进行改性^[4-6]。纳米材料具有小尺寸效应和表面效应等特性, 能够改变沥青的微观结构, 从而改善其宏观性能^[7]。其中, 纳米级 SiO₂ 拥有大的表面能和优异的稳定性, 是沥青改性中常用的纳米材料之一^[8]。FINI 等^[9]发现, 添加了 6% (以沥青的质量为基准) 的纳

收稿日期: 2023-02-14; 定用日期: 2023-04-07; DOI: 10.13550/j.jxhg.20230097

基金项目: 国家自然科学基金项目 (21773022); 中央高校基本科研业务费专项资金项目 (DUT20YG103)

作者简介: 岳 闯 (1994—), 男, 硕士生, E-mail: 1277752059@qq.com。联系人: 程 昉 (1976—), 男, 教授, E-mail: ffcheng@dlut.edu.cn。

米级 SiO₂ 后, 沥青的车辙因子得到提高, 流变老化指数降低了 89.1%, 说明沥青的抗车辙和抗老化性能均得到提高。QIAN 等^[10]使用纳米 SiO₂ 和橡胶粉复合改性沥青, 结果表明, 添加 4% (以沥青的质量为基准) 的纳米 SiO₂ 和 20% (以沥青的质量为基准) 的橡胶粉的沥青抗紫外老化和低温性能综合提升最大。其中, 纳米 SiO₂ 提高了橡胶粉改性沥青的抗紫外老化性能, 橡胶粉则消除了纳米 SiO₂ 对沥青低温性能的不利影响。然而, 纳米 SiO₂ 容易发生团聚形成尺寸较大的团聚体, 导致难以发挥纳米效应^[11]。此外, 纳米 SiO₂ 表面含有的大量—Si—OH 使其呈现亲水疏油性, 与沥青相容性差, 难以在沥青中均匀分散, 削弱了其对沥青的改善作用^[12]。GHOLAM 等^[13]报道, 通过高速剪切混合或者对纳米粒子进行表面改性的方法均能够改善其在沥青中的分散性。相比于机械混合, 纳米粒子表面改性不仅可以减少纳米粒子之间的团聚, 还能通过物理吸附或化学接枝增强两者的界面作用, 从而提高改性沥青的性能^[14]。但是, 纳米粒子的高价格 (350~1000 元/kg) 使其很难在实际中大规模应用, 微米级 SiO₂ 不仅价格低廉, 对沥青也有一定的增强作用。然而, 鲜见表面修饰的微米级 SiO₂ 对沥青进行化学改性的相关报道。

本文利用化学接枝法得到微纳米 SiO₂ 分散均匀、具有抗车辙和抗老化性能的沥青材料。首先, 以偶氮二异丁腈 (AIBN) 为引发剂, 将马来酸酐 (MAH) 化学接枝到齐鲁 70#道路石油沥青 (QL) 上得到活化沥青 (MQL)。然后, 通过支化聚乙烯亚胺 (PEI) 连接 SiO₂ 与 MQL。利用场发射扫描电子显微镜 (SEM)、动态剪切流变仪 (DSR)、薄膜烘箱 (TFOT) 检测了 SiO₂ 的分散性以及改性后沥青的路用性能, 包括抗车辙性能和抗老化性能。本文为沥青改性提供了一种新思路, 而且制备的沥青材料在高温地区高速公路铺设方面具备很大的应用潜力。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

基质沥青采用齐鲁 70#道路石油沥青 (QL), 软化点、25 °C 针入度和 25 °C 延度分别为 46.8 °C、67 (0.1 mm) 和 >150 cm, 中国石油化工股份有限公司; SiO₂ (粒径 20 nm), 邦瑞新材料科技有限公司; SiO₂ (粒径 10 μm)、马来酸酐 (MAH, 质量分数 99.0%), 上海阿拉丁生化科技股份有限公司; 支化聚乙烯亚胺 (PEI, $M_w=1000$, 质量分数 99.0%), 武汉市强龙化工新材料有限责任公司; 苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物 (SBS) 改性沥青, 中国石油化工股份有限公司镇海炼化分公司; 无水乙醇 (优

级纯), 天津市天力化学试剂有限公司; 3-缩水甘油基氧基丙基三甲氧基硅烷 (GPTMS, 质量分数 98%)、酸性橙 II (AO II, 分析纯), 北京伊诺凯科技有限公司; 四氯化碳 (质量分数 98%), 萨恩化学技术 (上海) 有限公司; 偶氮二异丁腈 (AIBN, 分析纯)、氨水溶液 (质量分数 25%, 分析纯)、盐酸 (分析纯), 天津市大茂化学试剂厂; 石油醚 (沸程 90~120 °C, 分析纯), 天津市富宇精细化工有限公司。

RCT Basic S25 磁力搅拌器、RW 20 Digital 机械搅拌器, 德国 IKA 公司; 6700 型傅里叶变换红外光谱仪, 美国 Thermo Fisher Scientific 公司; Tensor 27 型红外光谱仪, 德国 Bruker 公司; HR-2806F 型智能软化点测试仪, 北京路晨伟业仪器设备有限公司; NanoBrook 90Plus PALS 型动态光散射仪 (DLS), 美国布鲁克海文仪器公司; JSM-7610F Plus 型场发射扫描电子显微镜 (SEM), 日本电子株式会社; Rheo Stress 6000 型动态剪切流变仪 (DSR), 德国 HAAKE 公司; T6060 型薄膜烘箱 (TFOT)、PNR12 型针入度仪, 德国 Petrotect 公司; H1MF9 型酶标仪, 美国基因公司。

1.2 材料的制备

1.2.1 MQL 的制备

取 60 g QL、6 g MAH 和 60 mg AIBN 放入圆底烧瓶中, 充氮气保护, 加热到 150 °C 后维持 0.5 h 直至其完全熔融呈液体状。再以 200 r/min 恒温搅拌 3 h, 即可得到活化沥青 (MQL)。查阅文献可知^[15], MAH 接枝沥青过程中可能存在 3 种不同反应, 分别是 Diels-Alder 加成、交替共聚和电荷转移反应, 具体反应机理如图 1 所示。

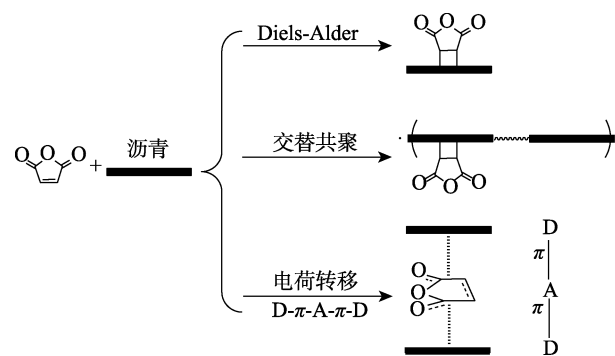


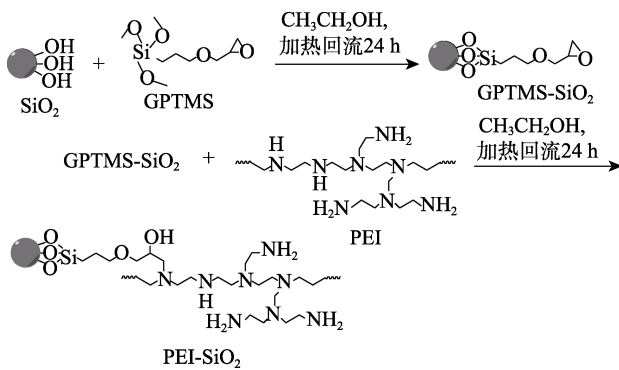
图 1 马来酸酐和沥青之间可能存在的反应机理^[15]
Fig. 1 Proposed mechanisms of reaction between asphalt and maleic anhydride^[15]

1.2.2 PEI-SiO₂ 的制备

为了探究 SiO₂ 的粒径对 SiO₂ 表面改性的影响, 选取了粒径为 20 nm 的 SiO₂ [SiO₂ (20 nm)] 和粒径为 10 μm 的 SiO₂ [SiO₂ (10 μm)] 进行 PEI-SiO₂ 的制备。制备方法如下:

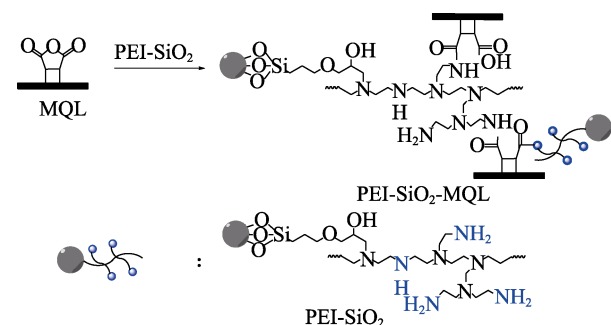
(1)取 5.0 g 的 SiO₂ (20 nm)或 SiO₂ (10 μm)、10 mL GPTMS 和 40 mL 无水乙醇添加到 100 mL 烧瓶中搅拌回流 24 h。然后将所得悬浮液在 11000 r/min 下离心 25 min, 除去上清液。沉淀物用 30 mL 无水乙醇超声分散 5 min 后, 在 11000 r/min 下离心 25 min, 除去上清液, 按上述操作重复 3 次。最后将产物放入 60 °C 烘箱中 12 h, 得到干燥的 GPTMS-SiO₂ (20 nm) 或 GPTMS-SiO₂ (10 μm)。

(2)取 4.4 g 的 GPTMS-SiO₂ (20 nm) 或 GPTMS-SiO₂ (10 μm) 放入 40 mL PEI (M_w=1000) 的乙醇溶液 (PEI 质量浓度为 100 g/L) 中, 搅拌回流 24 h。然后, 将所得悬浮液在 11000 r/min 下离心 25 min, 除去上清液。沉淀物用 30 mL 去离子水超声分散 5 min 后, 在 11000 r/min 下离心 25 min, 除去上清液, 按上述操作重复 3 次。最后将产物放入 60 °C 烘箱中 12 h, 得到干燥的 PEI-SiO₂ (20 nm) 或 PEI-SiO₂ (10 μm), 合成路线如下所示。



1.2.3 SiO₂ 和 PEI-SiO₂ 改性沥青的制备

取 40 g MQL 放入 100 mL 烧杯中, 加热至 150 °C 使其充分熔融呈液体状。然后分别称取 0.5%、1.0%、1.5% (以 MQL 质量为基准, 下同) 的 PEI-SiO₂ (20 nm) 或 PEI-SiO₂ (10 μm) 缓慢加入熔融的 MQL 中, 在 1500 r/min 转速下搅拌 1 h 得到 PEI-SiO₂ (20 nm) 改性沥青 [PEI-SiO₂-MQL (20 nm)] 或 PEI-SiO₂ (10 μm) 改性沥青 [PEI-SiO₂-MQL (10 μm)], 制得产物分别命名为 0.5% PEI-SiO₂-MQL (20 nm)、1.0% PEI-SiO₂-MQL (20 nm)、1.5% PEI-SiO₂-MQL (20 nm) 或 0.5% PEI-SiO₂-MQL (10 μm)、1.0% PEI-SiO₂-MQL (10 μm)、1.5% PEI-SiO₂-MQL (10 μm), 合成路线如下所示。



同时, 以 1.0% 的 SiO₂ (20 nm) (以 MQL 质量为基准, 下同) 和 1.5% 的 SiO₂ (10 μm) (以 MQL 质量为基准, 下同) 分别代替上文中的 PEI-SiO₂ (20 nm) 和 PEI-SiO₂ (10 μm) 进行相同的实验, 得到 SiO₂ (20 nm) 改性沥青 [SiO₂-MQL (20 nm)] 和 SiO₂ (10 μm) 改性沥青 [SiO₂-MQL (10 μm)], 制得产物分别命名为 1.0% SiO₂-MQL (20 nm) 和 1.5% SiO₂-MQL (10 μm)。

1.3 表征与性能测试

1.3.1 单位沥青 MAH 接枝量测试

取 0.5~1.0 g MQL 加入到锥形瓶中, 使用石油醚将其完全溶解, 再用体积比为 1:1 的无水乙醇/水溶液进行 3~4 次萃取, 直至液体呈中性, 收集萃取液。同时使用体积比为 1:1 的无水乙醇/水溶液冲洗在制备 MQL 过程中受热挥发并在瓶壁上重新结晶的 MAH, 重复 3~4 次, 直至液体呈中性, 收集冲洗液。将收集的萃取液和冲洗液混合后使用 0.1 mol/L 的 NaOH 标准溶液进行滴定, 得到未反应的 MAH 含量。通过式 (1) 计算单位沥青的 MAH 接枝量 (g/g)。

单位沥青的 MAH 接枝量 =

$$\left(1 - \frac{V_{\text{NaOH}} \times 10^{-3} \times c_{\text{NaOH}}}{m \times \frac{w_0}{98} \times 2} \right) \times w_0 \quad (1)$$

式中: V_{NaOH} 为滴定含有未反应的 MAH 的乙醇/水溶液所消耗的 NaOH 的体积, mL; c_{NaOH} 为滴定用的 NaOH 标准溶液的浓度, mol/L; w_0 为混合物中 MAH 的质量分数, %; m 为所加沥青的总质量, g; 98 为 MAH 的摩尔质量, g/mol。

1.3.2 软化点测试

按照 JTG E20—2011《公路工程沥青及沥青混合料试验规程》中 T0606—2011, 使用智能软化点测试仪对沥青进行软化点测定。

1.3.3 红外测试

沥青红外表征: 将沥青溶解于四氯化碳中, 配制成质量浓度为 20 g/L 的待测液, 随后吸取 1 mL 待测液滴在压好的 KBr 薄片上, 用吹风机吹干溶剂后, 利用 Tensor 27 型红外光谱仪进行红外测试, 扫描范围为 400~4000 cm⁻¹。其中, MQL 和 PEI-SiO₂-MQL 需经过装有丙酮的索氏提取器连续抽提 12 h, 洗脱未参与反应的 MAH 后再进行测试。

SiO₂ 红外表征: 将 SiO₂ 在真空干燥箱中 60 °C 真空干燥 12 h 后使用 6700 型傅里叶变换红外光谱仪进行红外表征。扫描范围为 4000~400 cm⁻¹。

1.3.4 PEI-SiO₂ 的 Zeta 电位测试

将 PEI-SiO₂ (20 nm) 或 PEI-SiO₂ (10 μm) 配制成质量浓度为 0.1 g/L 的悬浮液, 使用 DLS 进行

Zeta 电位测试。数据为 3 次重复样品均值±标准差。

1.3.5 PEI-SiO₂ 表面胺基含量测试

(1) 取 10 mg PEI-SiO₂ (20 nm) 或 PEI-SiO₂ (10 μm) 放入 1 mL pH=3 的盐酸中, 超声分散 10 min 后, 在 11000 r/min 离心 15 min, 除去上清液待用。

(2) 制备 pH=3 的 0.5 mmol/L AO II 的盐酸溶液。并将经过 (1) 处理的 10 mg PEI-SiO₂ (20 nm) 或 PEI-SiO₂ (10 μm) 分散于 1 mL 上述溶液中, 37 °C 下振荡反应 6 h。反应完成后, 在 11000 r/min 下离心 15 min, 除去上清液, 用 pH=3 的盐酸离心洗涤 1 次, 再用 1 mL 5 mmol/L 的氨水洗涤 2 次, 收集洗脱溶液。

(3) 使用浓度为 5 mmol/L 的氨水制备 0.5 mmol/L AO II 的氨水溶液。然后用 5 mmol/L 的氨水稀释 AO II 浓度至 0.25、0.125、0.0625、0.03125 和 0 mmol/L, 0 mmol/L 则为 5 mmol/L 的氨水溶液。

(4) 分别吸取 (3) 中所配浓度为 0、0.03125、0.0625、0.125 和 0.25 mmol/L 的 AO II 的氨水标准溶液和样品洗脱液到 96 孔板中, 每个样品平行 3 个孔, 每孔 200 μL。使用酶标仪检测其在 495 nm 波长处的吸光度, 随后绘制标准曲线 (如图 2 所示), 依据标准曲线方程 ($y=7.5535x+0.0400$) 计算得到胺基含量。

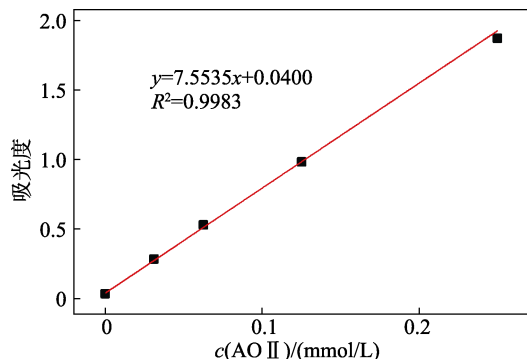


图 2 AO II 的氨水溶液的标准曲线

Fig. 2 Standard curve of AO II in ammonia solution

1.3.6 PEI-SiO₂ 改性沥青的 SEM 测试

对沥青样品进行喷铂后, 使用 SEM 对沥青样品表面的微观形貌进行观察。

1.3.7 PEI-SiO₂ 改性沥青抗车辙性能测试

采用 DSR 对沥青进行温度扫描和频率扫描实验, 得到不同温度和频率下的动态剪切模量 ($|G^*|$) 和相角 (δ), 并进一步通过车辙因子 ($|G^*|/\sin\delta$) 来表征沥青的抗车辙性能。实验方法参照 JTG E20—2011《公路工程沥青及沥青混合料试验规程》中 T0628—2011, 使用应变控制模式, 应变设为 10%。温度扫描实验中采用的温度范围为 40~88 °C, 间隔温度为 6 °C, 荷载频率为 1.592 Hz。频率扫描实验温度设定为 60 °C, 接近实际使用中路面的最高温

度, 频率范围为 0.01~100 Hz。

1.3.8 PEI-SiO₂ 改性沥青老化性能测试

使用薄膜烘箱制备短期老化沥青试样, 具体过程参照 JTG E20—2011《公路工程沥青及沥青混合料试验规程》中 T0609—2011, 通过老化前后 64 °C 下的车辙因子老化指数 (RPAI)、动态剪切模量老化指数 (CAI) 和相角老化指数 (PAI) 的变化来评价 PEI-SiO₂ 改性沥青的抗老化性能, 计算方法见表 1。

表 1 老化指数的计算方法
Table 1 Calculation method of aging index

老化指数	计算方法
RPAI	$\frac{\left(\frac{ G^* }{\sin\delta}\right)_{\text{老化后}}}{\left(\frac{ G^* }{\sin\delta}\right)_{\text{未老化}}}$
CAI	$\frac{ G^* _{\text{老化后}}}{ G^* _{\text{未老化}}}$
PAI	$\frac{\delta_{\text{老化后}}}{\delta_{\text{未老化}}}$

2 结果与讨论

2.1 MQL 的红外光谱分析及反应条件的优化

2.1.1 红外光谱分析

为了确认 MAH 是否成功接枝到 QL 上, 对 QL 和 MQL 进行了红外表征, 结果见图 3。在基质沥青 QL 中, 2928 和 2850 cm⁻¹ 处分别为—CH₂—中 C—H 的反对称和对称伸缩振动吸收峰; 1456 cm⁻¹ 处为 C—CH₃ 和—CH₂—中 C—H 的面内伸缩振动吸收峰; 1375 cm⁻¹ 处为—CH₃ 中 C—H 的弯曲振动吸收峰^[16]。相比于基质沥青 QL, MQL 在 1865 和 1784 cm⁻¹ 处新出现的特征吸收峰分别为 MAH 中 C=O 的反对称伸缩振动峰和对称伸缩振动峰^[17], 说明 MAH 成功接枝到 QL 上。

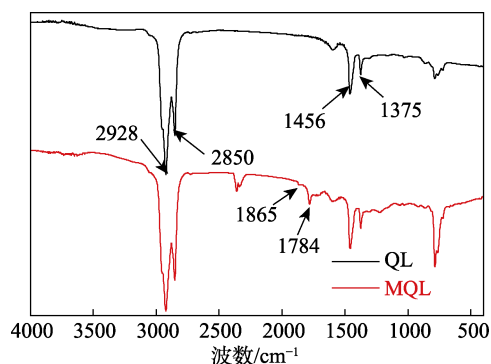


图 3 QL 和 MQL 的 FTIR 谱图

Fig. 3 FTIR spectra of QL and MQL

2.1.2 反应条件的优化

MQL 中的 MAH 接枝量越大, 则后面与 PEI-SiO₂ 越容易发生化学反应, 因此, 选取合适的反应时间、MAH 和 AIBN 投料比是非常有必要的。首先, 设定 MAH 投料量为 6% (以沥青的质量为基准, 下同), AIBN 投料量为 1.0% (以 MAH 的质量为基准, 下同), 对反应时间进行筛选, 结果见图 4a。由图 4a 可知, 反应刚开始时单位沥青的 MAH 接枝量增长迅速, 直至 3 h 达到最大, 随后基本保持不变。这是因为随着反应的进行, MAH 和自由基浓度降低, 最终达到一种平衡状态。

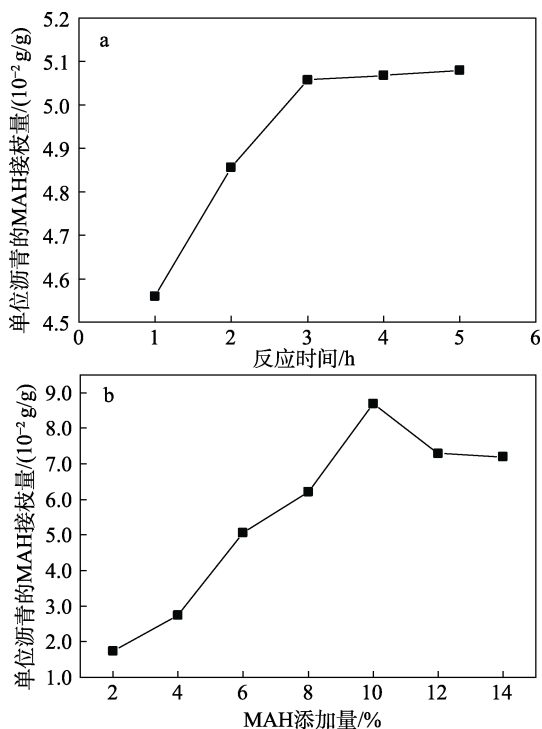


图 4 反应时间 (a) 和 MAH 添加量 (b) 对沥青中 MAH 接枝量的影响

Fig. 4 Effects of reaction time (a) and addition amount of MAH (b) on grafting amount of MAH in asphalt

接着设定 AIBN 投料量为 1.0%, 反应时间为 3 h, 对 MAH 的投料量 (2%、4%、6%、8%、10%、12%、14%, 以沥青的质量为基准, 下同) 进行筛选, 结果见图 4b。由图 4b 可知, 随着 MAH 投料量的增加, 单位沥青的 MAH 接枝量逐渐增大, 直至 MAH 投料量大于 10% 后开始减小。MAH 投料量过多时, 与 AIBN 率先反应产生 MAH 自由基的概率增大, 又由于 MAH 难均聚, 因此, MAH 自由基容易与初始自由基发生终止反应, 导致引发剂失效。

然后, 设定 MAH 投料量为沥青质量的 10%, 反应时间为 3 h, 对 AIBN 投料量 (0.5%、1.0%、1.5%, 以 MAH 的质量为基准, 下同) 进行筛选, 结果见

表 2。由表 2 可知, 随着 AIBN 投料量的增加, 单位沥青的 MAH 接枝量先增大后减小, 当 AIBN 投料量为 1.0% 时, 单位沥青的 MAH 接枝量达到最大。AIBN 添加量较小时, 随着 AIBN 添加量的增大产生的自由基增多, 与 QL 反应后使得 QL 上的反应活性位点增多, 从而单位沥青的 MAH 接枝量增多。而当添加 AIBN 的量过大时, 自由基之间碰撞终止的概率增加, 从而导致单位沥青的 MAH 接枝量下降。

表 2 AIBN 添加量对沥青中 MAH 接枝量的影响
Table 2 Effect of addition amount of AIBN on grafting amount of MAH in asphalt

AIBN 添加量/%	单位沥青的 MAH 接枝量/(g/g)
0.5	0.07
1.0	0.09
1.5	0.07

综上所述, 反应时间为 3 h、MAH 添加量为沥青质量的 10%、AIBN 添加量为 MAH 质量的 1.0% 时, 单位沥青的 MAH 接枝量最大。

2.2 PEI-SiO₂ 的表征

2.2.1 红外光谱分析

为了确认 PEI 是否成功接枝到 SiO₂ 表面, 以 SiO₂ (10 μm)、GPTMS-SiO₂ (10 μm) 和 PEI-SiO₂ (10 μm) 为例, 使用 FTIR 分析了 SiO₂ 表面化学结构, 结果见图 5。由图 5 可知, 相比于未修饰的 SiO₂ (10 μm), GPTMS-SiO₂ (10 μm) 在 2986 和 2900 cm⁻¹ 处新生成了两个特征峰, 分别是 -CH₂- 中 C-H 的反对称和对称伸缩振动峰, 说明 SiO₂ 表面成功接上 GPTMS。随后合成的 PEI-SiO₂ (10 μm) 在这两处的峰得到增强, 这是因为 PEI 中拥有大量的 -CH₂- 所致, 说明成功合成了 PEI-SiO₂ (10 μm)。

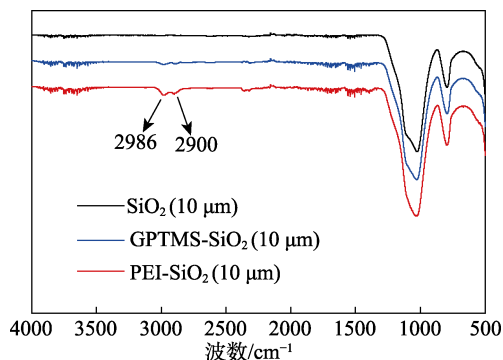


图 5 SiO₂ (10 μm)、GPTMS-SiO₂ (10 μm) 和 PEI-SiO₂ (10 μm) 的 FTIR 谱图

Fig. 5 FTIR spectra of SiO₂ (10 μm), GPTMS-SiO₂ (10 μm) and PEI-SiO₂ (10 μm)

2.2.2 Zeta 电位分析

Zeta 电位不仅可以验证 SiO₂ 表面是否成功接枝

PEI, 还能反映所制备的 PEI-SiO₂ 的稳定性。对 SiO₂ 和 PEI-SiO₂ 进行 Zeta 电位表征, 结果见图 6。由图 6 可知, 20 nm 和 10 μm SiO₂ 的 Zeta 电位分别为 (-33.6±0.2)mV 和 (-30.7±2.9)mV。这是因为 SiO₂ 表面分布着大量含氧残基和羟基。但当 SiO₂ 表面修饰上 PEI 后, Zeta 电位均变成了正值, 此时 PEI-SiO₂ (20 nm) 和 PEI-SiO₂ (10 μm) 的 Zeta 电位分别为 (+46.0±1.2) mV 和 (+40.8±5.9) mV, 这是 PEI 中的胺基在水溶液中的质子化所致^[18]。说明 PEI 成功引入到两种不同粒径的 SiO₂ 表面。除此之外, 两种 PEI-SiO₂ 的 Zeta 电位绝对值均大于 30, 证明其有良好的稳定性^[19]。而 PEI-SiO₂ (20 nm) 的 Zeta 电位大于 PEI-SiO₂ (10 μm) 的原因可能与 PEI-SiO₂ 表面的胺基含量有关。

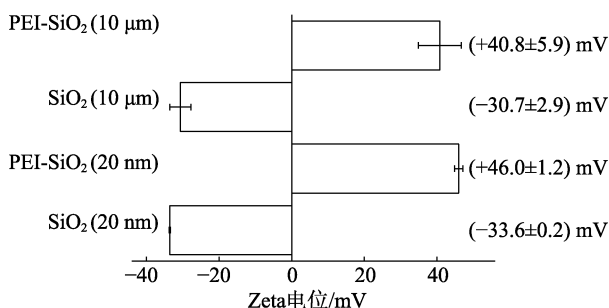


图 6 两种 SiO₂ 经 PEI 修饰前后的 Zeta 电位

Fig. 6 Zeta potentials of two kinds of SiO₂ before and after modification with PEI

2.2.3 胺基含量分析

PEI-SiO₂ 表面胺基含量的测定原理如图 7 所示。

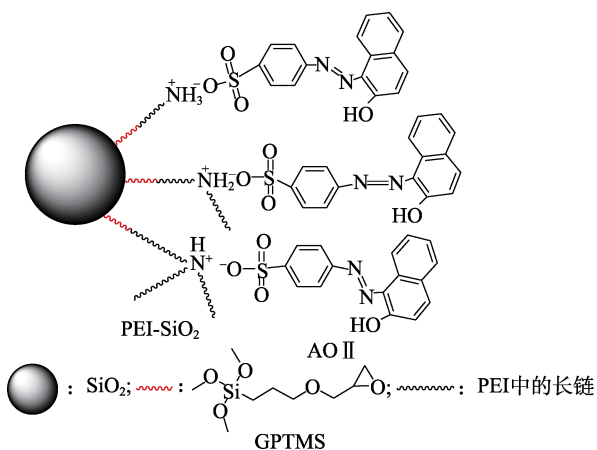


图 7 PEI-SiO₂ 表面胺基含量测定原理图^[20]

Fig. 7 Schematic diagram of surface amine group quantification of PEI-SiO₂^[20]

在酸性条件下, PEI-SiO₂ 表面质子化的胺基与 AO II 中的磺酸基通过静电作用 1 : 1 结合^[21]。通过检测反应后上清液中 AO II 的吸光度能够对 PEI-SiO₂ 表面的胺基进行定量。使用酶标仪测得上

清液中 AO II 的吸光度。按式 (2) 对 PEI-SiO₂ 的胺基含量进行计算。PEI-SiO₂ 表面胺基含量结果见表 3。

$$C = \frac{c_{(AO II)} \times V_{(AO II)}}{m_{(PEI-SiO_2)}} \quad (2)$$

式中: C 为 PEI-SiO₂ 的胺基含量, μmol/g; c_(AO II) 为上清液中 AO II 的浓度, mmol/L; V_(AO II) 为上清液 AO II 体积, mL; m_(PEI-SiO₂) 为和 AO II 共同孵育的 PEI-SiO₂ 的质量, g。

表 3 PEI-SiO₂ 表面胺基含量

样品	吸光度	C/(μmol/g)
PEI-SiO ₂ (20 nm)	1.441±0.033	37.1±0.9
PEI-SiO ₂ (10 μm)	1.315±0.044	33.8±1.2

由表 3 可知, PEI-SiO₂ (20 nm) 比 PEI-SiO₂ (10 μm) 的胺基含量更大。这是因为 SiO₂ 粒径越小则比表面积越大, 将提供更多的活性位点与硅烷偶联剂结合, 并进一步与 PEI 反应, 从而胺基含量更大, 这也导致了 PEI-SiO₂ (20 nm) 的 Zeta 电位大于 PEI-SiO₂ (10 μm)。

2.3 PEI-SiO₂-MQL 的结构与性能表征

2.3.1 红外光谱分析

为了探究 MQL 与 PEI-SiO₂ 之间的反应机理, 选取了 MQL 和 1.0% PEI-SiO₂-MQL (20 nm) 进行红外表征, 结果见图 8。由图 8 可知, 在 MQL 中, 1261 cm⁻¹ 处为环状酸酐中 C—O 的伸缩振动吸收峰, 说明 MQL 中存在环状形式的 MAH。添加了 PEI-SiO₂ 后, 1261 cm⁻¹ 处的吸收峰消失, 可见 MQL 中的 MAH 与 PEI-SiO₂ 发生了开环反应。因此, PEI-SiO₂ 与 MQL 之间不仅有物理作用还有化学作用。

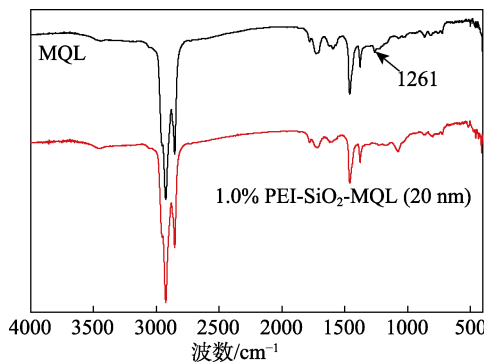


图 8 MQL 和 1.0% PEI-SiO₂-MQL (20 nm) 的 FTIR 谱图
Fig. 8 FTIR spectra of MQL and 1.0% PEI-SiO₂-MQL (20 nm)

2.3.2 微观结构分析

纳米 SiO₂ 在沥青中是否均匀分散一直是影响改性沥青性能的关键因素^[22]。选取了 MQL、1.0%

SiO₂-MQL (20 nm) 和 1.0% PEI-SiO₂-MQL (20 nm) 进行 SEM 测试, 观察纳米 SiO₂ 在沥青中的分散情况, 结果见图 9。由图 9 可知, 相比于 MQL, 1.0% SiO₂-MQL (20 nm) 表面出现了 SiO₂ 的团聚体, 这可能会减弱纳米 SiO₂ 与沥青的结合, 影响改性效果。PEI 的加入则很大程度上避免了这种情况。这是因为, SiO₂ 表面具有大量亲水基团—Si—OH, 而 PEI-SiO₂ 表面所含的—NH₂ 相比于—Si—OH 亲水性有所降低, 与疏水的沥青更相容。此外, PEI-SiO₂ 表面的胺基不仅能与沥青中的极性基团形成氢键和偶极-偶极相互作用^[14], 而且会和 MQL 环酸酐基团反应形成稳定的酰胺键。这均有利于将 PEI-SiO₂ 均匀分散在沥青中。

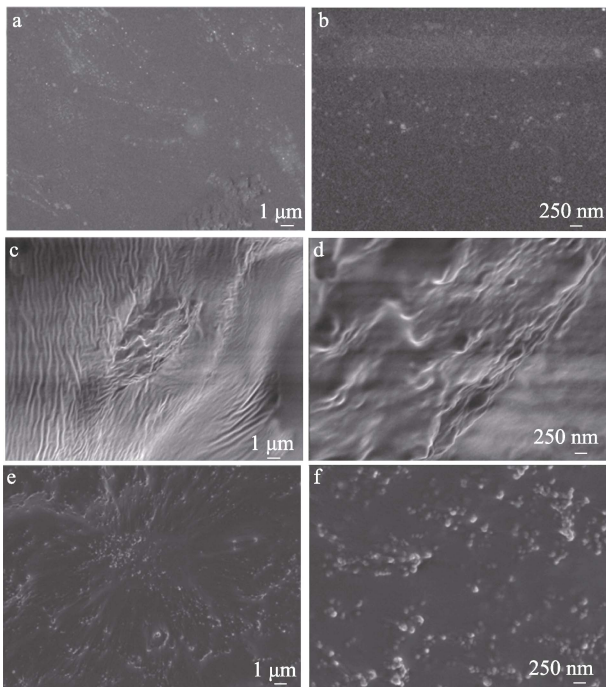


图 9 MQL (a、b)、1.0% SiO₂-MQL (20 nm) (c、d) 和 1.0% PEI-SiO₂-MQL (20 nm) (e、f) 的 SEM 图
Fig. 9 SEM images of MQL (a, b), 1.0% SiO₂-MQL (20 nm) (c, d) and 1.0% PEI-SiO₂-MQL (20 nm) (e, f)

2.3.3 软化点分析

软化点是沥青的三大指标之一, 反映了沥青的温度稳定性。选取 QL、MQL 和 PEI-SiO₂-MQL 进行软化点测试, 结果见图 10。由图 10 可知, MAH 和 PEI-SiO₂ 的引入使沥青的软化点逐步升高, 沥青的高温稳定性逐渐增强。这是因为当 MAH 接枝到沥青质上后, 沥青质的极性增强, 提高了沥青质间的相互作用。进一步加入 PEI-SiO₂ 后, 其表面的大量胺基可与沥青质上的 MAH 进行开环反应, 形成稳定的化学键, 增强了沥青分子间作用力; 同时微纳米 SiO₂ 拥有极大的比表面积, 容易吸收沥青的轻组分, 形成更紧密的结构。

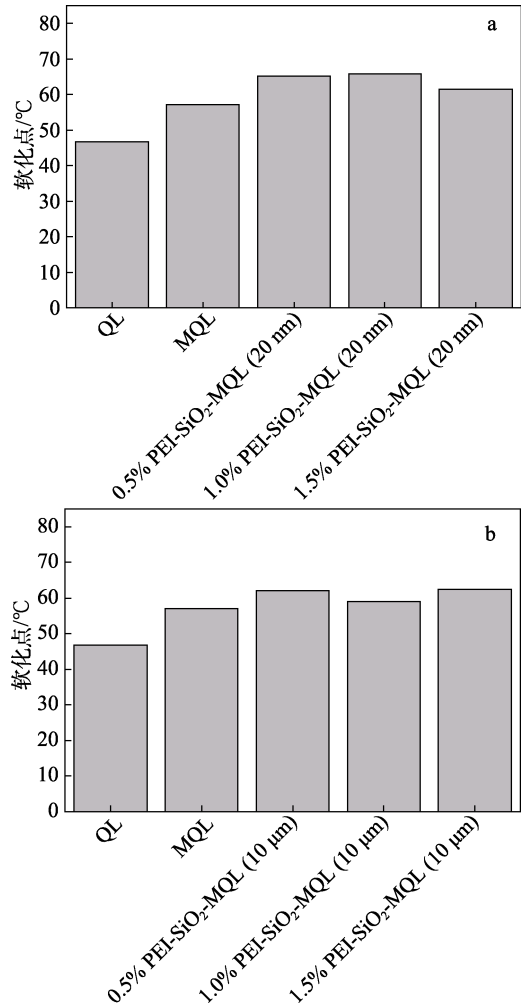


图 10 PEI-SiO₂-MQL (20 nm) (a) 和 PEI-SiO₂-MQL (10 μm) (b) 的软化点

Fig. 10 Softening points of PEI-SiO₂-MQL (20 nm) (a) and PEI-SiO₂-MQL (10 μm) (b)

由图 10a 可知, 随着 PEI-SiO₂ (20 nm) 投料量的增加, PEI-SiO₂-MQL (20 nm) 的软化点先增大后减小。在 PEI-SiO₂ (20 nm) 投料量为 1.0% 时, 软化点达到最大, 相比于基质沥青 QL 提高了 40.70%。这可能是因为, 此时 PEI-SiO₂ (20 nm) 在 MQL 中分散性最好。而更高的投料量则会使 PEI-SiO₂ (20 nm) 之间发生团聚, 一方面使得被包裹在里面的纳米粒子难以与沥青发生反应, 分子间作用力下降; 另一方面也使其在沥青中的分散效果下降, 与沥青相容性变差, 界面黏合力降低, 从而导致软化点下降^[23]。

由图 10b 可知, 随着 PEI-SiO₂ (10 μm) 投料量的增加, PEI-SiO₂-MQL (10 μm) 的软化点先减小后增大, 在 PEI-SiO₂ (10 μm) 投料量为 1.5% 时, 软化点达到最大, 相比于 QL 提高了 33.33%, 但低于 PEI-SiO₂ (20 nm) 改性沥青。这是因为 PEI-SiO₂ (10 μm) 粒径相比于 PEI-SiO₂ (20 nm) 更大, 对沥青中的轻组分吸引力变小; 除此之外, 更小的胺

基含量也导致其与 MQL 发生化学反应的概率更低。

2.3.4 流变性能分析

动态剪切模量 $|G^*|$ 是最大剪切应力与最大剪切应变的比值, 表征了沥青在重复剪切荷载作用下抵抗变形的能力, $|G^*|$ 越大说明沥青抵抗变形的能力越强。相角 δ 是剪切应力与所引起的剪切应变的延迟角, 代表了应力与应变的相差, 相角越小沥青的弹性成分越高^[24]。 $|G^*|/\sin\delta$ 为车辙因子, 车辙因子越大说明材料抵抗永久变形的能力越强^[25]。

对 QL、MQL、SiO₂-MQL 和 PEI-SiO₂-MQL 进行温度扫描实验, 结果见图 11。

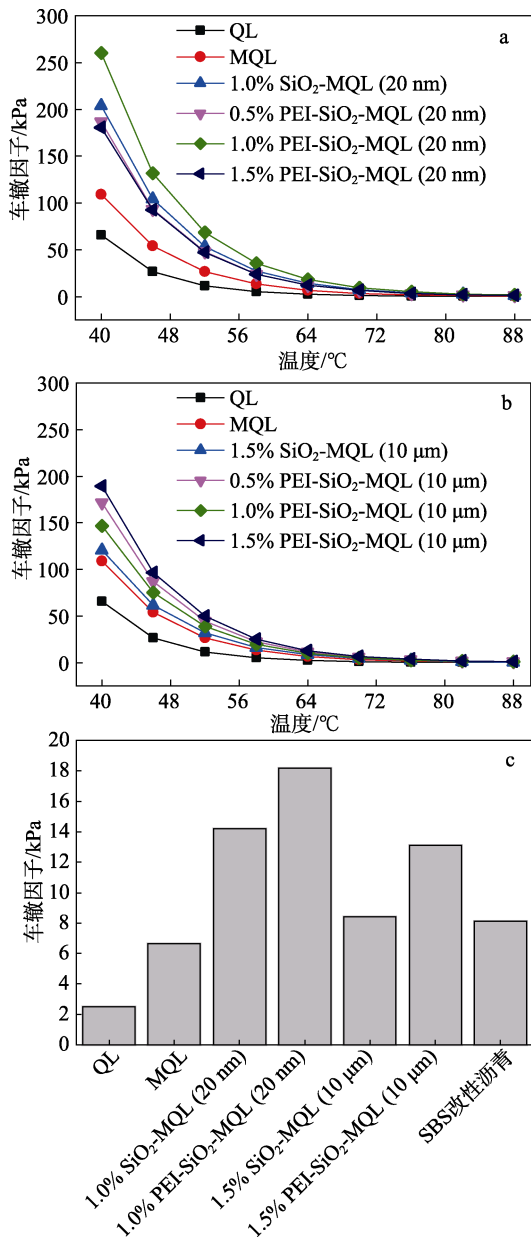


图 11 PEI-SiO₂-MQL (20 nm) (a) 和 PEI-SiO₂-MQL (10 μm) (b) 的车辙因子随温度变化及其 64 °C 下的车辙因子 (c)

Fig. 11 Change of rut factor with temperature of PEI-SiO₂-MQL (20 nm) (a) and PEI-SiO₂-MQL (10 μm) (b) and their rut factor at 64 °C (c)

由图 11a、b 可知, 在相同温度下, 添加不同量的 PEI-SiO₂ 所制备的 PEI-SiO₂-MQL 中, 1.0% PEI-SiO₂-MQL (20 nm) 和 1.5% PEI-SiO₂-MQL (10 μm) 的车辙因子分别是两种改性沥青中最高的, 且 1.0% PEI-SiO₂-MQL (20 nm) 高于 1.5% PEI-SiO₂-MQL (10 μm), 与软化点测试结果相对应。

以 64 °C 的车辙因子表征沥青的高温抗车辙性能。由图 11c 可知, 随着对基质沥青 QL 的逐步改性, 64 °C 的车辙因子逐渐提高, 即沥青的高温抗车辙性能逐渐增强。其中, 1.0% PEI-SiO₂-MQL (20 nm) 的车辙因子比 1.0% SiO₂-MQL (20 nm) 和基质沥青 QL 分别提高了 27.97% 和 632.96%; 1.5% PEI-SiO₂-MQL (10 μm) 的车辙因子比 1.5% SiO₂-MQL (10 μm) 和基质沥青 QL 分别提高了 55.27% 和 427.44%。除了 PEI-SiO₂ 在沥青中分散得更加均匀, 导致界面作用更强外, 还可能与 PEI-SiO₂ 通过胺基与沥青质上的 MAH 反应, 形成一个稳定的三维交联网络结构有关。此外, 1.0% PEI-SiO₂-MQL (20 nm) 和 1.5% PEI-SiO₂-MQL (10 μm) 在 64 °C 下的车辙因子也分别比市售 SBS 改性沥青高 123.75% 和 61.01%, 拥有更好的抗车辙能力。

频率扫描可以反映车辆以不同行驶速度碾压沥青过程中, 其抵抗变形的能力, 频率越低则说明路面车辆行驶速度越慢, 相反则越快。60 °C 下对 QL、MQL、SiO₂-MQL 和 PEI-SiO₂-MQL 进行频率扫描实验, 结果见图 12。

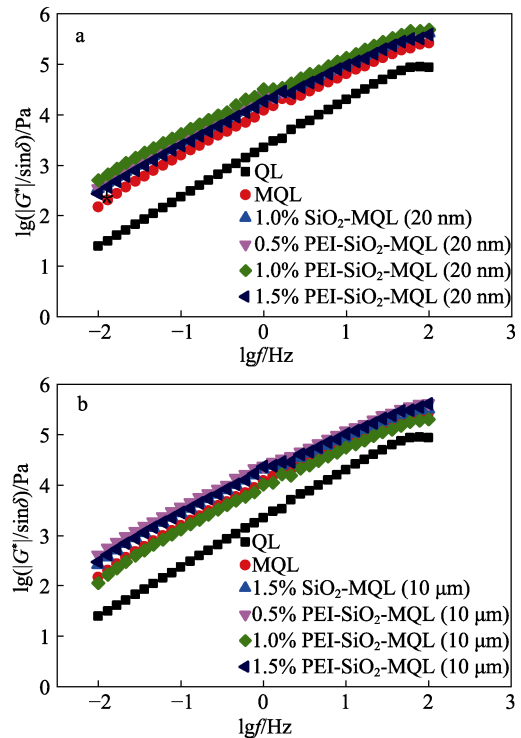


图 12 60 °C 下 PEI-SiO₂-MQL (20 nm) (a) 和 PEI-SiO₂-MQL (10 μm) (b) 的车辙因子随频率变化曲线

Fig. 12 Change of rut factor with frequency of PEI-SiO₂-MQL (20 nm) (a) and PEI-SiO₂-MQL (10 μm) (b) at 60 °C

在 0.01~100 Hz 的任一频率下, 从 QL 到 MQL 再到 1.0% PEI-SiO₂-MQL (20 nm) 或 1.5% PEI-SiO₂-MQL (10 μm) 的车辙因子逐渐提高, 说明随着对 QL 的逐步改性, 沥青的抗车辙能力逐渐增强。相同频率下, PEI-SiO₂-MQL (20 nm) 中依然是 PEI-SiO₂ (20 nm) 投料量为 1.0% 时的车辙因子最高, 说明无论是高速还是低速路段均是 1.0% PEI-SiO₂-MQL (20 nm) 的抗车辙能力最好。而 PEI-SiO₂-MQL (10 μm) 在低频时, PEI-SiO₂ (10 μm) 的投料量为 0.5% 时车辙因子最高; 随着频率升高, PEI-SiO₂ (10 μm) 的投料量为 0.5% 和 1.5% 时所制备的改性沥青的车辙因子逐渐接近, 最终基本相同。说明在停车、急刹车等低速行驶的渠化交通处, 0.5% PEI-SiO₂-MQL (10 μm) 的抗车辙性能更好, 而在高速公路这种车速很快的地方, 则 0.5% PEI-SiO₂-MQL (10 μm) 和 1.5% PEI-SiO₂-MQL (10 μm) 的抗车辙性能最好。此外, 在全频率下, 1.0% PEI-SiO₂-MQL (20 nm) 的车辙因子均高于 1.0% SiO₂-MQL (20 nm), 1.5% PEI-SiO₂-MQL (10 μm) 的车辙因子均高于 1.5% SiO₂-MQL (10 μm), 与温度扫描实验结果相一致。

2.3.5 抗老化性能分析

沥青在热拌、施工以及使用过程中会发生老化, 导致沥青变脆、易碎, 使用寿命大幅度缩短, 因此, 研究沥青的抗老化性能是非常有必要的^[26]。而沥青老化时会发生小分子胶团向大分子胶团的转化等一系列的物理化学反应而导致老化后的沥青车辙因子和模量变大的同时相角变小^[27]。因此, RPAI 和 CAI 越小, PAI 越大则表明沥青的抗老化性能越好。

选取 1.0% PEI-SiO₂-MQL (20 nm) 和 1.5% PEI-SiO₂-MQL (10 μm) 进行抗老化性能测试, 结果见图 13。相较于基质沥青 QL, 1.0% PEI-SiO₂-MQL (20 nm) 和 1.5% PEI-SiO₂-MQL (10 μm) 的 RPAI 分别下降了 15.58% 和 27.21%; CAI 分别下降了 16.02% 和 27.76%; PAI 分别升高了 1.02% 和 1.33%; 说明 1.0% PEI-SiO₂-MQL (20 nm) 和 1.5% 的 PEI-SiO₂-MQL (10 μm) 的抗老化性能均优于 QL。

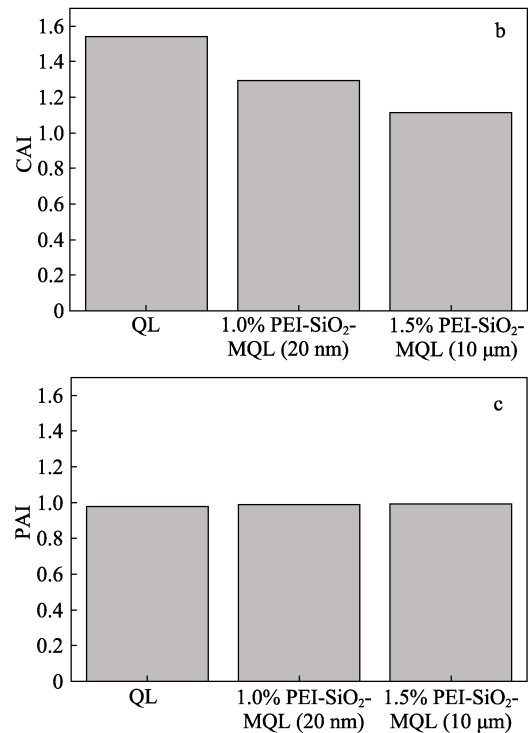
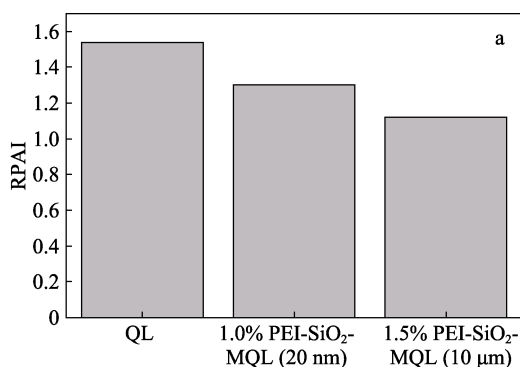


图 13 QL、1.0% PEI-SiO₂-MQL (20 nm) 和 1.5% PEI-SiO₂-MQL (10 μm) 的 RPAI (a)、CAI (b) 和 PAI (c)
Fig. 13 RPAI (a), CAI (b) and PAI (c) of QL, 1.0% PEI-SiO₂-MQL (20 nm) and 1.5% PEI-SiO₂-MQL (10 μm)

众所周知, 沥青质易与氧气发生反应导致老化^[28]。而 PEI-SiO₂ 通过化学反应接枝到沥青质表面, 阻碍了沥青质与氧气的接触, 降低了沥青质的氧化速度。

3 结论

(1) 以 AIBN 作引发剂, MAH 成功接枝到 QL 上。经过筛选得到制备酸酐化沥青最佳工艺条件: MAH 添加量为沥青质量的 10%, AIBN 添加量为 MAH 质量的 1.0%, 反应时间为 3 h。

(2) 以 20 nm 和 10 μm 的 SiO₂ 为底物成功制备 PEI-SiO₂, 20 nm SiO₂ 能够接枝更多的 PEI, 单位质量 PEI-SiO₂ (20 nm) 的表面胺基含量大于 PEI-SiO₂ (10 μm)。

(3) 使用合成的 PEI-SiO₂ 对 MQL 进行改性得到 PEI-SiO₂-MQL, 并进行 SEM 和 FTIR 表征。SEM 表明, 相比于未修饰的 SiO₂, PEI-SiO₂ 在沥青中的分散性更好。FTIR 分析表明, PEI-SiO₂ 与沥青之间不仅有物理作用还有化学作用。

(4) PEI-SiO₂ 改性沥青的软化点、温度扫描以及频率扫描实验结果表明, PEI-SiO₂ 对沥青的高温稳定性有明显增强, 能有效减少车辙的产生。老化实验结果显示, 改性沥青的抗老化性能也得到改善, 这可能是由于 PEI-SiO₂ 能够阻隔沥青质与氧气的接

触所致。

(5) 微纳米 PEI-SiO₂ 对沥青均有良好的改善效果, 在高温地区高速公路铺设方面具备很大的应用潜力。但由于纳米级 SiO₂ 高昂的价格, 目前更建议采用微米级 SiO₂ 进行改性。如果未来纳米粒子的制造工艺能够进一步优化, 价格可以有所降低, 那么纳米级 SiO₂ 改性沥青将拥有更好的发展。

参考文献:

- [1] National Bureau of Statistics of the People's Republic of China (中华人民共和国国家统计局). Statistical Bulletin of the People's Republic of China on National Economic and Social Development (中华人民共和国国民经济和社会发展统计公报)[R]. 2017-2021.
- [2] GAO J, YAO Y Q, SONG L, *et al.* Determining the maximum permissible content of recycled asphalt pavement stockpile in plant hot-mix recycled asphalt mixtures considering homogeneity: A case study in China[J]. *Case Studies in Construction Materials*, 2022, 16: e00961.
- [3] GAO J, YANG J G, YU D, *et al.* Reducing the variability of multi-source reclaimed asphalt pavement materials: A practice in China[J]. *Construction and Building Materials*, 2021, 278: 122389.
- [4] REN S S, LIU X Y, FAN W, *et al.* Rheological properties, compatibility, and storage stability of SBS latex-modified asphalt[J]. *Materials*, 2019, 12(22): 3683.
- [5] LI H Y, JIANG H L, ZHANG W W, *et al.* Laboratory and field investigation of the feasibility of crumb rubber waste application to improve the flexibility of anti-rutting performance of asphalt pavement[J]. *Materials*, 2018, 11(9): 1783.
- [6] KASSEM E, KHAN M S, KATUKURI S, *et al.* Retarding aging of asphalt binders using antioxidant additives and copolymers[J]. *International Journal of Pavement Engineering*, 2019, 20(10): 1154-1169.
- [7] NAZARI H, NADERI K, MOGHADAS N F, *et al.* Improving aging resistance and fatigue performance of asphalt binders using inorganic nanoparticles[J]. *Construction and Building Materials*, 2018, 170: 591-602.
- [8] SHI X G, CAI L C, XU W, *et al.* Effects of nano-silica and rock asphalt on rheological properties of modified bitumen[J]. *Construction and Building Materials*, 2018, 161: 705-714.
- [9] FINI E H, HAJIKARIMI P, RAHI M, *et al.* Physiochemical, rheological, and oxidative aging characteristics of asphalt binder in the presence of mesoporous silica nanoparticles[J]. *Journal of Materials Civil Engineering*, 2016, 28(2): 401-408.
- [10] QIAN G P, YANG C D, HUANG H D, *et al.* Resistance to ultraviolet aging of nano-SiO₂ and rubber powder compound modified asphalt[J]. *Materials*, 2020, 13(22): 5067.
- [11] SALTAN M, TERZI S, KARAHANCER S, *et al.* Examination of hot mix asphalt and binder performance modified with nano silica[J]. *Construction and Building Materials*, 2017, 156: 976-984.
- [12] HE H Q, HU J L, LI R, *et al.* Study on rheological properties of silica nanofluids modified asphalt binder[J]. *Construction and Building Materials*, 2021, 273: 122046.
- [13] GHOLAM H H. Evaluating the effect of asphalt binder modification using nanomaterials on the moisture damage of hot mix asphalt[J]. *Road Materials and Pavement Design*, 2017, 18(6): 1375-1394.
- [14] KARNATI S R, OLDHAM D, FINI E H, *et al.* Surface functionalization of silica nanoparticles to enhance aging resistance of asphalt binder[J]. *Construction and Building Materials*, 2019, 211: 1065-1072.
- [15] KANG Y, WANG F, CHEN Z M. Reaction of asphalt and maleic anhydride: Kinetics and mechanism[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2010, 164: 230-237.
- [16] LUO S, TIAN J H, LIU Z M, *et al.* Rapid determination of styrene-butadiene-styrene (SBS) content in modified asphalt based on Fourier transform infrared (FTIR) spectrometer and linear regression analysis[J]. *Measurement*, 2020, 151: 107204.
- [17] SAMYN P. Confined crystallization of thin plasma-polymerized nanocomposite films with maleic anhydride and cellulose nanocrystals under hydrolysis[J]. *Molecules*, 2022, 27(17): 5863.
- [18] CHEN Y L (陈玉磊), WANG W (王伟), DAI Y T (戴亚堂), *et al.* Preparation of poly(ethylenimine) functional Fe₃O₄ nanoparticles[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2015, 32(10): 1098-1101.
- [19] GHADIMI A, SAIDUR R, METSELAAR H S C. A review of nanofluid stability properties and characterization in stationary conditions[J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2011, 54(17/18): 4051-4068.
- [20] LI M, CHENG F, XUE C Y, *et al.* Surface modification of stöber silica nanoparticles with controlled moiety densities determines their cytotoxicity profiles in macrophages[J]. *Langmuir*, 2019, 35(45): 14688-14695.
- [21] SHI X J, ZHAN W J, CHEN G J, *et al.* Regulation of protein binding capability of surfaces *via* host-guest interactions: Effects of localized and average ligand density[J]. *Langmuir*, 2015, 31(22): 6172-6178.
- [22] LI R Y, XIAO F P, AMIRKHANIAN S, *et al.* Developments of nano materials and technologies on asphalt materials-A review[J]. *Construction and Building Materials*, 2017, 143: 633-648.
- [23] XIA T, ZHOU L M, LAN S W, *et al.* SBS modified bitumen in the presence of hydrophilic or hydrophobic silica nanoparticles[J]. *Construction and Building Materials*, 2017, 153: 957-964.
- [24] GE D D, CHEN S Y, YOU Z P, *et al.* Correlation of DSR results and FTIR's carbonyl and sulfoxide indexes: Effect of aging temperature on asphalt rheology[J]. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 2019, 31(7): 04019115.
- [25] YE F, YIN W, LU H, *et al.* Property improvement of nanomontmorillonite/SBS modified asphalt binder by naphthenic oil[J]. *Construction and Building Materials*, 2020, 243: 118200.
- [26] TAUSTE R, MORENO-NAVARRO F, SOL-SANCHEZ M, *et al.* Understanding the bitumen ageing phenomenon: A review[J]. *Construction and Building Materials*, 2018, 192: 593-609.
- [27] ZHANG S, HONG H K, ZHANG H L, *et al.* Investigation of anti-aging mechanism of multi-dimensional nanomaterials modified asphalt by FTIR, NMR, GPC[J]. *Construction and Building Materials*, 2021, 305: 124809.
- [28] PETERSEN J C, BARBOUR F A, DORRENCE S M. Catalysis of asphalt oxidation by mineral aggregate surfaces and asphalt components[J]. *Association of Asphalt Paving Technology*, 1974, 43: 162-177.