

有机化蒙脱土的制备及对沥青改性的研究^{*}

张帅, 华煜煜, 张健

(长沙理工大学 汽车与机械工程学院, 湖南 长沙 410114)

摘要: 蒙脱土是一种天然纳米材料, 因对聚合物改性效果良好且价格低廉而受到广泛关注。无机蒙脱土易发生团聚现象, 需对其进行有机化改性使其表现疏水特性。有机化蒙脱土可与沥青形成插层、剥离结构, 有效提高沥青的高温性能和抗老化性能。文中分析了蒙脱土的结构与特性, 概述了蒙脱土有机化所需改性剂和制备方法, 阐述了有机蒙脱土改性沥青的作用与机理, 并对有机蒙脱土改性沥青的未来研究方向进行了展望。

关键词: 公路; 有机化蒙脱土; 沥青改性; 层状结构

中图分类号: U418.6

文献标志码: A

文章编号: 1671-2668(2019)02-0088-05

沥青因具有良好的粘弹特性及能向集料提供保护作用, 被广泛用作路面粘结剂。但未经改性的沥青在低温条件下易脆断, 在高温条件下易软化, 加上交通载荷量逐年增加, 导致含有未改性沥青粘结剂的沥青路面出现疲劳损坏、水损害、车辙和裂缝等病害。研究发现, 向沥青中添加改性剂能有效提高沥青路面的耐久性, 常用改性剂主要有聚合物和矿物填料。其中苯乙烯-丁二烯-苯乙烯三嵌段聚合物(SBS)由于具有较好的粘弹性能, 可同时改善沥青的高温抗车辙性能和低温抗开裂性能, 是目前改性效果最好的聚合物改性剂之一。但 SBS 在生产、储存、运输甚至路面服役过程中易受紫外线、热、氧等条件影响导致改性沥青产生老化现象。此外, 聚合物改性剂与沥青的相容性问题导致聚合物改性沥青(PMB)储存稳定性较差, 大大制约了聚合物在改性沥青中的应用。纳米材料具有超高的比表面积和调整复合材料结构与性能的能力, 将纳米矿物黏土添加到沥青中, 沥青的疲劳寿命、抗老化性能、低温性能和高温储存稳定性将获得较大改善。改性沥青常用矿物黏土为层状硅酸盐黏土, 主要有沸石、高岭石(KC)、蛭石和蒙脱土(MMT)等。MMT 的纵向尺寸小于 100 nm, 具有比表面积高、吸附能力强、阳离子交换能力强、化学和机械性能稳定等性质及广泛的来源、无毒和低廉的价格等优势, 在改性沥青中得到越来越多的研究。MMT 经过有机化改性形成有机化蒙脱土(OMMT), 将 OMMT 添加到沥青中可显著提高沥青的高温性能和抗老化性能。该文结合

国内外研究成果, 介绍 MMT 的结构与特性, 阐述 MMT 有机化方法和存在的问题, 评述近年来 MMT 用于沥青改性的研究进展, 并对其未来研究方向进行展望。

1 蒙脱土的结构与特性

1.1 蒙脱土的结构

如图 1 所示, MMT 为一种形貌为 2:1 的层状含水硅铝酸盐矿物, 其结构单元由 2 层 Si-O 四面体夹 1 层 Al-O 八面体构成, 片层厚度约 1 nm, 长宽约 100 nm, 片层之间靠弱的范德华力或静电作用连接, 晶格排列高度有序, 层间不易滑移。MMT 由于片层间充满大量无机可交换阳离子, 小分子对其插层较容易。但这些无机可交换阳离子的存在也使 MMT 在表现出较好的亲水特性和较高的表面自由能的同时容易发生团聚现象(见图 2), 不利于大分子聚合物对其进行插层及在有机相中分散。为解决

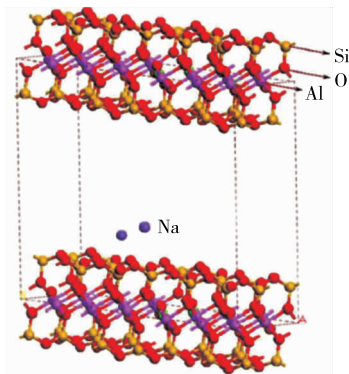


图 1 蒙脱土的结构示意图

^{*} 基金项目: 湖南省自然科学基金项目(2018JJ2426)

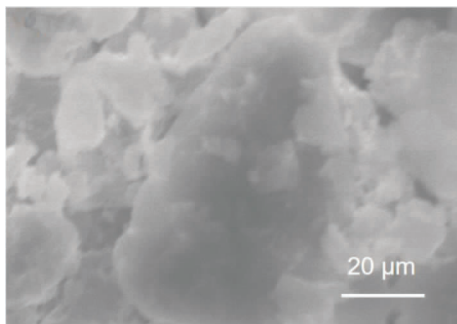


图 2 蒙脱土扫描电镜图

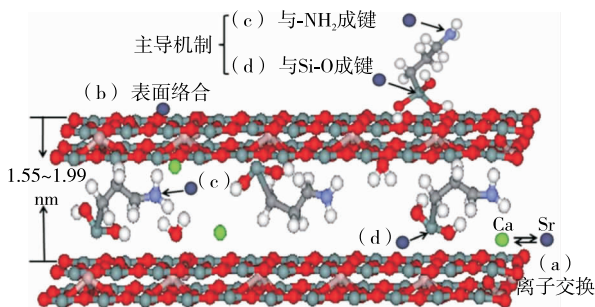
这个问题,在制备聚合物/蒙脱土纳米复合材料时对 MMT 进行有机化处理,使其呈亲油性并增大层间距,增强与聚合物的相容性,促进聚合物对其进行插层。

1.2 蒙脱土的特性

1.2.1 吸附特性

MMT 结构中存在的 Si^{4+} 和 Al^{3+} 会被 Mg^{2+} 、 Fe^{2+} 等低价阳离子置换,导致片层负电荷增加,需吸附水合阳离子以保持层间电荷稳定,因而 MMT 具有良好的吸附特性。

Liu C. M. 等研究了 APTE-MMT 对 Sr^{2+} 的吸附机理,建立了图 3 所示吸附机理模型。根据图 3(a), Sr^{2+} 能与 MMT 片层中的 Ca^{2+} 发生离子交换;根据图 3(b),在吸附过程中 Sr^{2+} 与 MMT 片层上的羟基发生交联作用;根据图 3(c)和(d),吸附过程中 Sr^{2+} 还会与氨基和硅氧烷产生交联作用。

图 3 APTE-MMT 吸附 Sr^{2+} 模型

1.2.2 催化与负载特性

蒙脱土和硅酸铝催化剂有相似的结构组成,借助其表面酸点可催化酸碱反应与氧化还原反应。除自身具有一定催化能力外,蒙脱土片层结构还可为催化剂提供具有保护作用的载体,增强催化剂的化学和热力学稳定性,减少催化剂的团聚,提高其催化效率。

Masui Y. 等将 Na-MMT 添加到 SnCl_4 溶液中制得多孔 Sn-MMT 催化剂材料,该催化剂具有

强酸性,且多孔结构使其比普通 MMT 催化剂有更大的表面积,能催化碳-碳键的形成和有机反应。

2 蒙脱土有机化

MMT 具有亲水疏油的特点,易发生团聚,与聚合物相容性较差,不利于制备性能优良的聚合物/蒙脱土纳米复合材料,需对 MMT 进行有机化处理,使制得的 OMMT 表现出疏水亲油的特点,增强其与聚合物的相容性。有机改性剂和改性方法是影响 OMMT 性能的主要因素。

2.1 有机改性剂

有机改性剂主要分为阳离子表面活性剂、非离子表面活性剂、聚合物单体和偶联剂 4 种。有机季铵盐是目前研究最广泛的 MMT 阳离子有机改性剂,其体积较大,进入 MMT 后可扩大其片层间距,削弱片层间作用力,有利于插层反应的进行。但其处理成本较高,在一定程度上限制了其应用。

Sarier N. 等以聚乙二醇(PEG)为非离子表面活性剂对 MMT 进行有机化改性,制备的 OMMT 表面疏水亲油,但片层间距增加量不大,改性效果一般。此外,可选的非离子表面活性剂较少,也限制了其在制备 OMMT 方面的应用。

将聚合物作为改性剂直接对 MMT 进行改性,需选取分子链段较短的聚合物才能对 MMT 成功插层改性,而符合该要求的聚合物较少。目前广泛采用的方法是将聚合物单体插入 MMT 片层,再引发原位聚合反应制备 OMMT。由聚合物改性 MMT 制得的 OMMT 具有热稳定性良好、表面性能和机械性能多样化的优点,具有较好研究前景。

偶联剂表面有一定数量的有机官能团,能在蒙脱土表面进行化学吸附或化学反应,起到对 MMT 的有机化改性作用。POSS 作为偶联剂材料中的一种,与其他 MMT 改性剂相比,具有单体分散性好、密度低、不含金属元素、热稳定性好的优点,尤其是具有活泼的界面性质及能发生共聚反应的特点。

2.2 制备工艺

目前制备 OMMT 的方法主要有溶液法、熔融法和预凝胶法,其中溶液法制备工艺简单,反应条件要求较低,应用最广泛。溶液法是将蒙脱土分散在所选溶剂中,在一定条件下搅拌、提纯,再添加表面活性剂进行反应,最后干燥制得 OMMT。有机化过程主要发生的反应是 MMT 片层间游离的金属阳离子被表面活性剂中的有机阳离子所取代。

该文在溶液法制备 OMMT 的基础上优化工艺,引入冷冻干燥环节,采用冻干法制备 OMMT,制得的 OMMT 质地疏松,经人工研磨便可得到均匀且较细的粒径。与传统溶液法制备 OMMT 需经过真空干燥再使用球磨机进行球磨相比,该方法的优点在于生产率较高且不会对片层状 OMMT 施加机械外力影响片层间距。

3 蒙脱土在改性沥青中的应用

3.1 蒙脱土改性沥青

天然 MMT 为纳米粒子,其吸附特性和气体阻隔特性理论上能对改性沥青的抗老化性能起到改善作用。孙思萌等对 MMT 改性沥青的抗老化性能进行研究,通过粘度指数、软化点增量、针入度比值和延度保留率评价 MMT 对沥青抗老化性能的影响,结果表明(见图4)MMT 对沥青的抗老化性能提高不大,基本和基质沥青一致。这是由于原样 MMT 呈现亲水疏油的特性,与基质沥青的相容性较差,不能与沥青分子形成插层或剥离结构,无法混合均匀得到均一的改性沥青体系,且由于 MMT 具有较高的表面自由能,其在沥青体系中还可能发生团聚现象,更不利于沥青抗老化性能的提高。

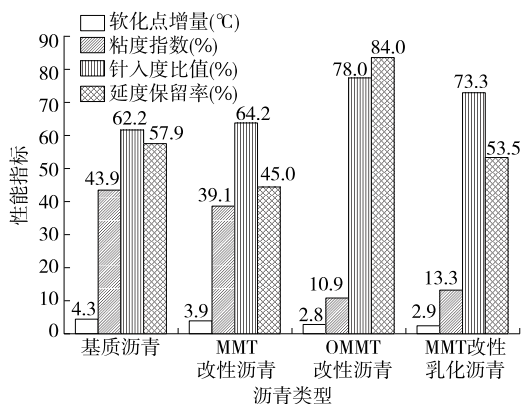


图4 不同沥青抗老化性能对比

3.2 有机化蒙脱土改性沥青

经表面改性后的 OMMT 呈现疏水亲油的特性,能与沥青较好地相容形成稳定的两相体系。根据 Fini E. H. 等对纳米二氧化硅对改性沥青老化性能的研究成果,纳米二氧化硅具有较高的比表面积且其表面拥有许多羟基,羟基中的氧原子比氢更具电负性,能与极性芳香族化合物和沥青质分子中的芳香族片形成氢键,降低它们对氧气的亲和力,从而增强沥青的抗氧化能力。蒙脱土中含有 50% 的二

氧化硅,该机理在一定程度上能说明为什么有机化蒙脱土能显著提高改性沥青的抗老化能力,但仍需通过实验进行验证。

目前关于 OMMT 改性沥青的研究重点大多为 OMMT 掺量对改性沥青性能的影响,而对 OMMT 改性沥青制备方式对沥青性能影响的研究较少。Dehouche N. 等选取 750~4 500 r/min 混合速率,研究混合速率对 OMMT 改性沥青性能的影响。结果表明:混合速率为 2 000~3 000 r/min 时,OMMT 在沥青中呈现插层结构;混合速率超过 3 000 r/min 时呈现剥离型结构;随着混合速率的提高或 OMMT 的加入,沥青中芳香族化合物的含量越来越少;综合沥青各方面性能,3 000 r/min 可能是最佳混合速率。

3.3 聚合物/蒙脱土复合改性沥青

1985 年,丰田中央研发实验室推出尼龙-6(N6)/蒙脱石(MMT)体系,发明了聚合物纳米复合材料(PNC)。近年来,聚合物/蒙脱土纳米复合材料在工业和科学领域尤其是改性沥青领域得到广泛研究。Farias L. G. A. T. 等对有机化蒙脱土/SBS 改性沥青的流变性能进行研究,结果表明 SBS 或 SBS/OMMT 复合改性沥青均能提高沥青的弹性和抗车辙性能,且 OMMT 的加入可提高 SBS 改性沥青的高温储存稳定性。这是由于制备 SBS/OMMT 复合改性沥青的过程中 SBS 和 OMMT 会相互依附(SBS 进入 OMMT 片层或 OMMT 吸附于 SBS 颗粒上),使 SBS 和沥青的密度差不断减小,从而得到储存稳定的改性沥青。

虽然添加聚合物/MMT 纳米复合材料的改性沥青的高温性能得到改善,但改善效果会受到制备方法和 MMT 片层排列形态的影响。为更好地了解沥青改性中纳米结构的行为和性质,Farias L. G. A. T. 等先将 MMT 与聚合物进行混合制备纳米黏土/聚合物复合材料,再将复合材料加入基质沥青中制备改性沥青。结果表明:纳米黏土/聚合物复合材料改性沥青的抗车辙性能、高温储存稳定性和弹性得到提高,改性沥青对环境的敏感性有所下降,且使用复合材料改性沥青可大大降低聚合物含量。Santagata E. 等研究发现超声的引入可最大程度使 OMMT 在改性沥青体系中呈现剥离状态。

朱明广等针对应用于防水领域的沥青材料紫外老化现象开展 OMMT 对沥青抗紫外老化性能影响研究,认为 SBS 改性沥青紫外老化主要表现在沥青

的紫外老化和 SBS 的氧化降解两方面,OMMT 的加入可有效延缓 SBS 的氧化降解,并且 OMMT 在沥青中的插层或剥离结构使其片层既可阻挡外部杂质进入沥青内部,也可延缓沥青轻组分的挥发,因而可提高沥青的抗老化性能。OMMT 改性沥青的抗老化机理见图 5。

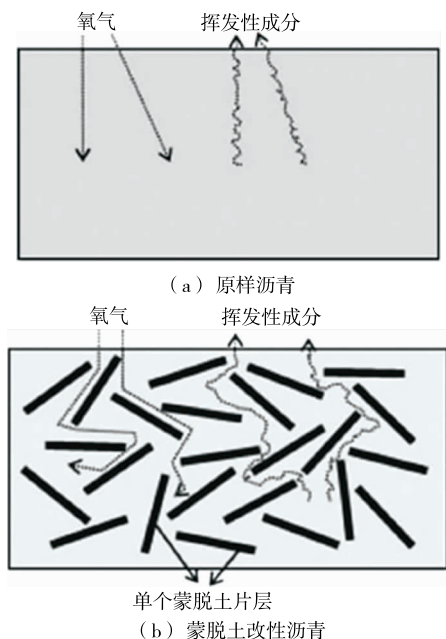


图5 有机化蒙脱土改性沥青抗老化机理示意图

4 结语

随着沥青材料在各领域尤其是道路工程领域的广泛应用,对沥青性能的要求越来越高,需对其添加改性剂进行改性。蒙脱土由于来源广泛、价格低廉,被越来越多地用于沥青改性。经有机化改性后的蒙脱土表面疏水亲油,能与沥青较好地相容,且经过机械外力作用后能与沥青形成插层或剥离结构,对沥青的高温抗车辙性能和抗老化性能产生积极影响。随着道路载荷的增加和环境条件的复杂化,单一有机化蒙脱土改性沥青的性能已渐渐不能适应现代道路使用性能的要求,聚合物/蒙脱土复合材料改性沥青以其优异的高低温性能逐渐成为研究热点。但目前对聚合物/蒙脱土改性沥青的研究重点仍为改性沥青的高低温性能、储存稳定性和抗老化性能,对改性剂作用于沥青的改性机理分析不够透彻,有待进一步开展微观机理研究。MMT 在沥青体系中呈现完全剥离状态时能获得性能最优的改性沥青,但如何使 MMT 在沥青体系中实现完全剥离是亟待解决的关键技术问题。此外,MMT 改性沥青尚处于实

验室研究阶段,工程应用还需加以推广。

参考文献:

- [1] Pamplona T F, Amoni B D C, Alencar A E V D, et al. Asphalt binders modified by SBS and SBS/nanoclays: effect on rheological properties[J]. Journal of the Brazilian Chemical Society, 2012, 23(4).
- [2] Zapien C S, Luis R A J, Yolanda C C M, et al. Physical and rheological properties of asphalt modified with SEBS/montmorillonite nanocomposite[J]. Construction and Building Materials, 2016, 106.
- [3] 尤光辉. 沥青混凝土路面病害分析评价和处治方案[J]. 公路交通科技: 应用技术版, 2011(3).
- [4] Zhang H L, Yu J Y, Wu S P. Effect of montmorillonite organic modification on ultraviolet aging properties of SBS modified bitumen [J]. Construction & Building Materials, 2012, 27(1).
- [5] Wang P, Dong Z J, Tan Y Q, et al. Effect of multi-walled carbon nanotubes on the performance of styrene-butadiene-styrene copolymer modified asphalt[J]. Materials and Structures, 2017, 50(1).
- [6] Polacco G, Kriz P, Filippi S, et al. Rheological properties of asphalt/SBS/clay blends[J]. European Polymer Journal, 2008, 44(11).
- [7] 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 in Civil Engineering, 2016, 28(2).
- [8] Kavussi A, Barghabany P. Investigating fatigue behavior of nanoclay and nano hydrated lime modified bitumen using LAS test[J]. Journal of Materials in Civil Engineering, 2016, 28(3).
- [9] Shafabakhsh G, Mirabdolazimi S M, Sadeghnejad M. Evaluation the effect of nano-TiO₂ on the rutting and fatigue behavior of asphalt mixtures[J]. Construction & Building Materials, 2014, 54(3).
- [10] Li R, Pei J Z, Sun C L. Effect of nano-ZnO with modified surface on properties of bitumen[J]. Construction & Building Materials, 2015, 98.
- [11] Fang C Q, Yu R E, Liu S L, et al. Nanomaterials applied in asphalt modification: a review[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2013, 29(7).
- [12] Farias L G A T, Leitinho J L, Amoni B D C, et al. Effects of nanoclay and nanocomposites on bitumen rheological properties [J]. Construction & Building Materials, 2016, 125.

- [13] Santos V C G D, Grassi M T, Abate G. Sorption of Hg (II) by modified K10 montmorillonite; influence of pH, ionic strength and the treatment with different cations[J]. *Geoderma*, 2015, 237~238.
- [14] 王晓磊, 张久鹏, 肖维. 钠基蒙脱土改性沥青的制备及性能研究[J]. *公路*, 2012(10).
- [15] Hogsaa B, Fini E H, Christiansen J d C, et al. A novel bioresidue to compatibilize sodium montmorillonite and linear low density polyethylene[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2018, 57(4).
- [16] 季桂娟, 张培萍, 姜桂兰. 膨润土加工与应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2013.
- [17] Huang J C, Zhu Z K, Ma X D, et al. Preparation and properties of montmorillonite/organo-soluble polyimide hybrid materials prepared by a one-step approach[J]. *Journal of Materials Science*, 2001, 36(4).
- [18] 赵彦钊, 张亚莉, 王兰. 不同有机离子表面活性剂改性蒙脱土结构与性能比较[J]. *应用化学*, 2013, 30(12).
- [19] Liu C M, Liu S, Wu P X, et al. Enhancing the adsorption behavior and mechanism of Sr(II) by functionalized montmorillonite with different 3-aminopropyltriethoxysilane (APTES) ratios[J]. *RSC Advances*, 2016, 6(86).
- [20] Masui Y, Wang J C, Teramura K, et al. Unique structural characteristics of tin hydroxide nanoparticles-embedded montmorillonite (Sn-Mont) demonstrating efficient acid catalysis for various organic reactions[J]. *Microporous & Mesoporous Materials*, 2014, 198.
- [21] Chen D C, Huang M, He S, et al. Ru-MOF enwrapped by montmorillonite for catalyzing benzene hydrogenation[J]. *Applied Clay Science*, 2016, 119.
- [22] 谢友利, 张猛, 周永红. 蒙脱土的有机改性研究进展[J]. *化工进展*, 2012, 31(4).
- [23] Zhou L M, Hua C, Jiang X H, et al. Modification of montmorillonite surfaces using a novel class of cationic gemini surfactants[J]. *Journal of Colloid & Interface Science*, 2009, 332(1).
- [24] Sarier N, Onder E. Organic modification of montmorillonite with low molecular weight polyethylene glycols and its use in polyurethane nanocomposite foams[J]. *Thermochimica Acta*, 2010, 510(1).
- [25] Das G, Kalita R D, Gogoi P, et al. Antibacterial activities of copper nanoparticle-decorated organically modified montmorillonite/epoxy nanocomposites[J]. *Applied Clay Science*, 2014, 90(64).
- [26] 胡美玲, 林珩, 易红玲, 等. 新型聚合物季铵盐改性蒙脱土的研究进展[J]. *硅酸盐通报*, 2017, 36(7).
- [27] Zhuang G Z, Zhang Z P, Fu M, et al. Comparative study on the use of cationic-nonionic-organo-montmorillonite in oil-based drilling fluids[J]. *Applied Clay Science*, 2015, 116~117.
- [28] 孙思萌, 李晓林, 郑广宇, 等. 纳米蒙脱土改性乳化沥青老化性能的研究[J]. *化工新型材料*, 2016(3).
- [29] Dehouche N, Kaci M, Mouillet V. The effects of mixing rate on morphology and physical properties of bitumen/organo-modified montmorillonite nanocomposites[J]. *Construction and Building Materials*, 2016, 114.
- [30] Jasso M, Bakos D, Stastna J, et al. Conventional asphalt modified by physical mixtures of linear SBS and montmorillonite[J]. *Applied Clay Science*, 2012, 70(6).
- [31] Santagata E, Baglieri O, Tsantilis L, et al. Bituminous-based nanocomposites with improved high-temperature properties[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2016, 99.
- [32] 朱明广, 王迎春, 李文志, 等. 有机蒙脱土对沥青抗紫外老化性能影响的研究[J]. *中国建筑防水*, 2017(1).
- [33] Yu J Y, Feng P C, Zhang H L, et al. Effect of organo-montmorillonite on aging properties of asphalt[J]. *Construction and Building Materials*, 2009, 23(7).
- [34] 魏龙. 适用于沥青基体的有机化蒙脱土的制备及其改性沥青研究[D]. 西安: 长安大学, 2017.
- [35] 徐宏德, 李杨, 朱峰, 等. SBS/蒙脱土复合材料的制备及其性能 II: 复合材料的性能[J]. *合成树脂及塑料*, 2005, 22(5).
- [36] 李斌. 有机化蒙脱土改性沥青的制备、性能及其改性机理研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2010.

收稿日期: 2018-12-05

(上接第 87 页)

- [13] 应君, 张青萍. 海绵城市理念下城市透水性铺装的应用研究[J]. *现代城市研究*, 2016(7).
- [14] Qin Y, Hiller J E. Water availability near the surface dominates the evaporation of pervious concrete[J]. *Construction & Building Materials*, 2016, 111.
- [15] 罗桑, 钱振东. 环氧沥青混凝土铺装表面特性试验研究[J]. *北京工业大学学报*, 2012, 38(2).
- [16] 罗桑, 钱振东. 环氧沥青混凝土铺装材料低温性能研究[J]. *公路*, 2010(1).

收稿日期: 2018-10-17