



(12) 发明专利



(10) 授权公告号 CN 110684362 B

(45) 授权公告日 2021.06.08

(21) 申请号 201911124518.5

C08L 95/00 (2006.01)

(22) 申请日 2019.11.18

C08K 3/22 (2006.01)

C08K 3/26 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 110684362 A

(43) 申请公布日 2020.01.14

(73) 专利权人 山东建筑大学

地址 250101 山东省济南市临港开发区凤鸣路

(72) 发明人 任瑞波 赵品晖 孟伟坤 徐强

耿立涛 王立志 周浩 李志刚

(74) 专利代理机构 北京中济纬天专利代理有限公司

公司 11429

代理人 张晓

(51) Int. Cl.

C08L 91/00 (2006.01)

C08L 67/00 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 102838874 A, 2012.12.26

CN 107345073 A, 2017.11.14

CN 108424662 A, 2018.08.21

CN 104910511 A, 2015.09.16

EP 2081980 A1, 2009.07.29

WO 2018046836 A1, 2018.03.15

杨海等. PR.M高模量沥青混合料性能试验研究.《石油沥青》.2011, 第25卷(第6期), 第40-44页.

王立志等. 添加剂型高模量沥青混合料作用机理.《长安大学学报》.2015, 第35卷(第6期), 第42-48页.

审查员 韩宁宁

权利要求书1页 说明书6页

(54) 发明名称

一种生物基沥青改性剂及其制备方法

(57) 摘要

本发明提出了一种生物基沥青改性剂及其制备方法。生物基沥青改性剂按照质量百分比计,包括如下组分:生物质基基体材料60wt%~80wt%,聚酯改性剂10wt%~20wt%,助剂0.5wt%~2wt%,界面增强剂10wt%~15wt%,纳米无机填料2wt%~10wt%。采用简单的一步高温熔融共混改性制备得到新型生物质基有机-无机复合高模量添加剂。本发明提出的新型生物质基高模量添加剂具有性能优良、成本低、与沥青的相容性好等突出优点,且可根据不同的工程需要开发系列产品;该高模量沥青具有复数剪切模量高、抗车辙因子大、抗疲劳性能好、弹性恢复能力强等突出优势。

1. 一种生物基沥青改性剂,其特征在于,按照质量百分比计,包括如下组分:

生物质基基体材料60wt%~70wt%;

聚酯改性剂10wt%~20wt%;

助剂0.5wt%~2wt%;

界面增强剂10wt%~15wt%;

纳米无机填料2wt%~10wt%;

其中,所述生物质基基体材料为加氢生物油通过热聚合反应得到;所述加氢生物油为玉米秸秆热解生物油残渣经加氢脱氧反应得到;所述生物油残渣加氢脱氧反应的反应温度为370℃~390℃,反应压力为4.6~5.2Mpa;

所述聚酯改性剂为含刚性链段PET共聚酯;

所述界面增强剂为碳纳米管界面增强剂,和/或,纳米石墨烯界面增强剂,界面增强剂平均粒径为0.5nm~5nm,平均厚度为0.35nm~2nm;

所述助剂包括偶联剂和引发剂。

2. 一种如权利要求1所述的生物基沥青改性剂的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:

a. 将生物质基基体材料、聚酯改性剂、助剂、界面增强剂和纳米无机填料粉碎并混合均匀,在150℃~300℃下经挤出机挤出得到聚合物共聚体;

b. 将所述聚合物共聚体粉碎得到生物基沥青改性剂。

3. 根据权利要求2所述的制备方法,其特征在于,所述挤出机的机头温度应低于恒温区5℃~10℃。

一种生物基沥青改性剂及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及改性沥青技术领域,特别涉及一种生物基沥青改性剂及其制备方法。

背景技术

[0002] 随着我国国民经济的发展,交通量增长迅速,我国公路里程数已经达到世界第一。由于沥青路面具有良好的行车舒适性、建设速度快、维修方便等特点,因此,在路面结构中的应用越来越广泛。与此同时,公路交通重载及超载现象也日益普遍,加之多地极端持续高温气候出现频率增加,沥青路面的车辙病害也愈加严重,并已成为几大病害之首,直接影响行车舒适性和安全性。据不完全统计,在高等级公路维修原因中,车辙病害发生比率高达80%以上。为了解决沥青路面的车辙问题,国内外许多学者已提出各种各样的解决方法。其中,高模量沥青及其混合料是解决我国沥青路面重载交通及长大陡坡路面车辙等问题的重要工程材料。

[0003] 目前主要有三种方法制备高模量沥青混合料:(1)采用硬质沥青(低标号沥青)结合料(如30号沥青);(2)天然沥青,如岩沥青或湖沥青;(3)采用高模量添加剂(如法国PR,德国Duroflrx)或特殊改性沥青(如高模量改性沥青)。由于第(3)种方式工艺简单,不存在高模量改性沥青易离析、高温加热温度过高引发施工和易性不良的问题而受到广泛关注。

[0004] 但是,目前添加剂型高模量沥青混合料技术存在的主要问题是添加剂种类繁多、良莠不齐、价格昂贵,且多数添加剂均会对沥青混合料低温性能及疲劳性能造成损伤,而提高高模量沥青混合料自身的疲劳特性是确保高模量沥青路面使用寿命的必要条件。因此,开发一种新型耐久性高模量沥青改性剂势在必行。

发明内容

[0005] 本发明提出一种生物基沥青改性剂及其制备方法,克服了现有沥青改性剂的缺点和不足。本发明的高模量沥青改性剂具有性能优良、成本低、与沥青的相容性好等突出优点。

[0006] 根据本发明实施例的第一方面,提供一种生物基沥青改性剂,按照质量百分比计,包括如下组分:生物质基基体材料60wt%~80wt%;聚酯改性剂10wt%~20wt%;助剂0.5wt%~2wt%;界面增强剂10wt%~15wt%;纳米无机填料2wt%~10wt%。其中,生物质基基体材料为一种绿色环保的可再生能源,成本低、储量巨大、分布广泛,与沥青分子之间具有更好的相容性和配伍性,从而在基质沥青中能够达到较好的分散效果,充分发挥改性组分的作用并实现抗疲劳的功能。聚酯改性剂发挥骨架的作用,与基质沥青混合后,能够实现沥青在高温下的刚度要求,提高沥青的模量。纳米粒子添加剂填充于聚酯改性剂之间,进一步提高沥青改性剂的模量,进而提高最终沥青产品的模量,此外,纳米粒子添加剂还能改善沥青的耐高温性能。界面增强剂能够与生物质基基体材料、共聚酯之间具有协同效应,提高沥青模量,同时能够增强生物基材、聚酯改性剂与沥青之间的界面膜强度,从而使得高模量沥青体系更加稳定。

[0007] 在一些实施例中,生物质基基体材料为加氢生物油通过热聚合反应得到。加氢生物油经过热聚合反应后,再进行离心,收集沉淀物进行干燥处理得到生物质基基体材料。加氢生物油为玉米秸秆热解生物油残渣经加氢脱氧反应得到。生物质基基体材料的原料为玉米秸秆,为一种绿色环保的可再生能源,成本低、储量巨大、分布广泛。将玉米秸秆热解生物油经加氢聚合改性,一方面能够去除生物油中含有大量的氧元素,另一方面,将小分子生物油聚合成大分子,通过控制加氢和聚合反应条件,能够精确控制改性生物油的分子尺寸在2nm-5nm左右,这与沥青分子尺寸在量级上非常相近,使得生物油能够具有更好的亲油性,与沥青分子之间具有更好的相容性和配伍性。

[0008] 可选地,生物油残渣加氢脱氧反应的反应温度为370℃~390℃,反应压力为4.6~5.2Mpa。在该范围的反应温度和反应压力下,能够使生物油残渣充分脱氧加氢。可选地,生物油残渣加氢脱氧反应的反应温度为380℃,反应压力为5.0Mpa。在该反应温度和反应压力下,生物油残渣脱氧加氢的效果较佳。

[0009] 在一些实施例中,聚酯改性剂为含刚性链段PET共聚酯。聚酯改性剂为含刚性链段PET共聚酯,这种共聚酯的刚性段能够有效提高沥青的模量,另一方面,共聚酯中的柔性段能够与沥青分子之间相互缠绕,使得聚酯改性剂能够在沥青中有效分散,且能够使得沥青同时具备粘弹性,从而使得高模量沥青同时具有很好的耐久性。

[0010] 在一些实施例中,界面增强剂为碳纳米管界面增强剂,和/或,纳米石墨烯界面增强剂。在一些实施例中,碳纳米管界面增强剂、纳米石墨烯界面增强剂平均粒径为0.5nm~5nm,平均厚度为0.35nm~2nm。通过精确选择界面增强剂的尺寸,使得其与沥青、生物基材在分子尺寸具有相似性,从而保障了其在沥青中良好的分散性,另外,其与生物基材、共聚酯之间具有协同效应,提高沥青模量,同时能够增强生物基材、共聚酯与沥青之间的界面膜强度,从而使得高模量沥青体系更加稳定。另一方面,碳纳米管、纳米石墨烯具有非常好的疏水性,从而使得高模量沥青混合料具有良好的抗水损害能力。

[0011] 在一些实施例中,纳米无机填料为纳米氧化锌、纳米碳酸钙、纳米氧化硅中的一种或多种。主要作用是在挤出造粒过程中能够使得颗粒间有一定阻隔,而不发生再次胶结成一体。采用纳米尺寸的填料,主要保证其在改性剂之间的分散性。

[0012] 可选地,助剂包括偶联剂和引发剂,按照质量百分比计为0.5wt%~2wt%。偶联剂用于改善组分中无机物与有机物之间的界面作用,大大提高沥青改性剂的性能,用于分子间发生交联反应。可选地,偶联剂由硅烷偶联剂和钛酸酯偶联剂组成,偶联剂由硅烷偶联剂和钛酸酯偶联剂组成,其质量比为1:1;引发剂为过氧化物引发剂。

[0013] 引发剂用于引发单体进行聚合反应。可选地,偶联剂为硅烷、钛酸酯、铝酸酯、稀土表面改性剂中的一种或多种。可选地,引发剂为过氧化苯甲酰、过氧化苯甲酰叔丁酯、过氧化甲乙酮中的一种或多种。引发剂引发烯类单体的聚合,在两者的共同作用下,生物质基基体材料、聚酯改性剂发生聚合交联反应。

[0014] 根据本发明实施例的第二方面,提供一种生物基沥青改性剂的制备方法,包括如下步骤:

[0015] a. 将生物质基基体材料、聚酯改性剂、助剂、界面增强剂和纳米无机填料粉碎并混合均匀,在150℃~300℃下经挤出机挤出得到聚合物共聚体;

[0016] b. 将聚合物共聚体粉碎得到生物基沥青改性剂。

[0017] 在一些实施例中,挤出机的螺杆转速为400rpm~800rpm。在该转速范围内,可以得到生物基高模量沥青改性剂。如果转速低于400rpm,则挤出速度较慢,在挤出机中停留时间过长会导致材料老化;如果转速高于800rpm,则材料挤出过快,混合不均匀,同时增加电机功率,长时间会引起电机过烧。可选地,挤出机的螺杆转速为500rpm~600rpm。在500rpm~600rpm时,能够使挤出的沥青改性剂具备较好的性能。可选地,挤出机的剪切时间为20min~60min。

[0018] 在一些实施例中,挤出机的机头温度应低于恒温区5℃~10℃。这样,能够防止聚合物共聚体因温度较高而发生老化。

[0019] 可选地,步骤a中粉碎为通过超微粉碎机进行研磨。超微粉碎机能够将各组分研磨至合适的粒度,使组分间能够充分反应。可选地,超微粉碎机为PLS生产的新型16L超微粉碎机。

[0020] 可选地,步骤a中先将生物质基基体材料粉碎并在150℃~300℃下加热至流动状态后,再与其它组分混合。这样,能够进一步提高生物质基基体材料与其它组分的相容性。

[0021] 可选地,各组分按照质量百分比计分别为生物质基基体材料60wt%~80wt%、聚酯改性剂10wt%~20wt%、助剂0.5wt%~2wt%、界面增强剂10wt%~15wt%和纳米无机填料2wt%~5wt%。

[0022] 可选地,填料频率应与挤出机的挤出频率相同。这样,能够保证沥青改性剂颗粒均匀且不阻塞料筒。可选地,挤出机为双螺杆挤出机。可选地,双螺杆挤出机的型号为KY-1ab双螺杆挤出机。双螺杆挤出机具有良好的加料性能、混炼塑化性能、排气性能,并且挤出稳定,适合本申请沥青改性剂的加工制造。

[0023] 可选地,步骤b中将聚合物共聚体先在10℃~50℃下冷却,然后再粉碎得到生物基沥青改性剂。

[0024] 根据本发明实施例的第三方面,提供一种生物基沥青改性剂,采用如前述任一项实施例提供的制备方法制备得到。

[0025] 本发明的有益效果是:沥青改性剂原料来源广泛,成本低;生物质基基体材料与基质沥青具有良好的相容性,保证了其在沥青中达到良好的分散效果,充分发挥改性组分的作用并实现高模量、抗疲劳的功能;生物基沥青改性剂改性组分有骨架作用,可实现沥青在高温下的刚度要求,提高其模量;生物基沥青改性剂中纳米粒子添加剂能够提高模量,改善高温性能。

具体实施方式

[0026] 下面将对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述,显然,所描述的实施例仅仅是本发明一部分实施例,而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例,本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例,都属于本发明保护的范围。

[0027] 下述实施例中所使用的实验方法如无特殊说明,均为常规方法。下述实施例中所用的材料、试剂等,如无特殊说明,均可从商业途径得到。

[0028] 实施例1

[0029] 生物基沥青改性剂中所采用原料如下:生物质基基体材料70wt%、烯烃基刚性聚

酯改性剂15wt%、助剂1wt%、界面增强剂12wt%、纳米无机填料2wt%。

[0030] 其中,助剂中包括偶联剂和引发剂,偶联剂由硅烷偶联剂和钛酸酯偶联剂组成,其质量比为1:1;引发剂为过氧化苯甲酰叔丁酯引发剂,硅烷偶联剂、钛酸酯偶联剂和过氧化苯甲酰叔丁酯引发剂质量比为1:1:1;界面增强剂为碳纳米管界面增强剂,目数为3nm;纳米无机填料可为纳米氧化锌,目数为15nm。

[0031] 生物基沥青改性剂的制备方法如下:①按照上述比例称取生物质基基体材料,依次加入聚酯改性剂和助剂,同时加入界面增强剂、纳米无机填料,用超微粉碎机研磨成细分并搅拌均匀,得到初始原料;②将初始原料加入到双螺杆挤出机中,挤出温度180℃,挤出机机头温度175℃,螺杆转速为700rpm,制备得到聚合物共聚体;③将聚合物共聚体在20℃冷却;④用超微粉碎机将聚合物共聚体粉碎成粉末,得到生物基沥青改性剂。

[0032] 对生物基沥青改性剂的性能参数进行检测,结果如表1所示。

[0033] 表1生物基沥青改性剂的性能指标

[0034]		密度 (g/cm ³)	熔融指数 (g/10min) 190℃, 2.16Kg	维卡软化温度 (℃)
	实施例 1	1.136	8.2	105

[0035] 准备两份齐鲁70#基质沥青,将其中一份基质沥青加热至130℃~140℃,然后加入实施例1制备的生物基沥青改性剂,其中生物基沥青改性剂的质量分数为4wt%,175℃下高速剪切30分钟;另一份做不添加改性剂,作为空白对照。采用《公路工程沥青及沥青混合料试验规程》JTG E20-2011分别测试原样沥青及改性沥青的布什黏度、软化点,试验结果见表2。

[0036] 表2生物基沥青改性剂对沥青性能的影响

[0037]	沥青样品	不同温度下沥青的布什黏度/Pa.S			软化点/℃
		120℃	135℃	150℃	
	加改性剂	1.28	0.53	0.21	62.9
	未加改性剂	0.54	0.27	0.14	47.5

[0038] 将制备出的生物基沥青改性剂添加到沥青混合料中制备出高模量沥青混合料。沥青混合料中包含石灰岩集料、石灰石矿粉、基质沥青,比例为96:4:4.3。其中石灰岩集料、石灰石矿粉均来自山东济南金日公路工程有限公司,基质沥青为齐鲁70#沥青。准备四份沥青混合料,分别加入生物基沥青改性剂,其中,生物基沥青改性剂分别占沥青混合料总质量的0%、0.1%、0.35%、1%。

[0039] 将矿质集料在170℃提前预热,将基质沥青加热到145℃,然后将预热的矿质集料在160℃温度下干拌100s,加入生物基沥青改性剂,干拌100s,再加入的基质沥青,湿拌100s,最后加入矿粉继续搅拌100s制成生物基沥青混合料。生物基沥青混合料性能指标如表3所示。

[0040] 表3生物基沥青混合料性能指标

	生物基沥青改性剂 掺量	60℃动稳定 度次/mm	60℃抗剪强 度(1mm/min) /KPa	抗压回弹模 量 (20℃)/MPa	动态模量 (45℃, 10Hz)/MPa	冻融劈裂 强度比/%
[0041]	0	893	0.483	1964	1632	71.9
	0.1%	2138	0.749	2271	2742	79.5
	0.35%	9742	1.466	3451	4319	89.6
	1%	14475	1.893	3782	4879	94.2

[0042] 生物基高模量沥青改性剂能够增加沥青的粘度和混合料的高温稳定性、抗剪切强度、模量和冻融劈裂强度。

[0043] 为了更好地证明本发明中的原材料之间具有协同作用,特增加了几个对比例,对比例的配方如表4所示。

[0044] 表4实施例和对比例的原材料配比

[0045]		生物质基基 体材料	聚酯改性剂	助剂	界面增强剂	纳米无机填料
	实施例 1	70	15	1	12	2
	对比例 1	70	15	0	13	2
	对比例 2	70	0	1	15	4
	对比例 3	70	15	1	0	4
	对比例 4	70	15	1	14	0

[0046] 原材料型号与实施例1一致,制备方法与实施例1一致,制备出的生物基沥青改性剂性能指标如表5所示。

[0047] 表5实施例和对比例沥青添加剂的性能指标

[0048]		密度 (g/cm ³)	熔融指数 (g/10min) 190℃, 2.16Kg	维卡软化温度 (℃)
	实施例 1	1.136	8.2	105
	对比例 1	1.227	2.7	121
	对比例 2	1.213	2.9	127
	对比例 3	0.923	7.9	107
	对比例 4	1.021	6.2	114

[0049] 采用软化点、60℃动稳定度、抗压回弹模量(20℃)、动态模量四个指标来评价生物基沥青改性剂对沥青与沥青混合料高模量化的作用效果,沥青混合料制备方法与实施例1一致,试验结果如表6所示。

[0050] 表6高模量化实验对比结果

	类别	软化点/℃	60℃动稳定度 次/mm	抗压回弹模量 (20℃)/MPa	动态模量 (45℃, 10Hz)/MPa
[0051]	实施例 1	62.9	9742	3451	4319
	对比例 1	54.4	6591	2016	3375
	对比例 2	53.8	5634	2248	3234
	对比例 3	50.7	4912	2093	3079
	对比例 4	50.1	4872	2084	3120

[0052] 由上表可见实施例1各项指标明显优于其它对比例1、对比例2、对比例3、对比例4。因此本技术的高模量化效果显著。

[0053] 实施例2

[0054] 生物基沥青改性剂中所采用原料如下:生物质基基体材料65wt%、聚酯改性剂18wt%、助剂1wt%、界面增强剂14wt%、纳米无机填料2wt%。

[0055] 各组分具体组成和参数与实施例1一致,制备方法、制备工艺与性能测试与实施例1一致。

[0056] 实施例3

[0057] 生物基沥青改性剂组分与实施例2一致。聚酯改性剂为烯羟基刚性聚酯改性剂。其中,助剂中包括偶联剂和引发剂,偶联剂由硅烷偶联剂和钛酸酯偶联剂组成,其质量比为1:1;引发剂为过氧化甲乙酮引发剂;界面增强剂为纳米石墨烯,平均粒径3nm,高度为0.7nm;纳米无机填料可为纳米碳酸钙,目数为30nm。

[0058] 生物基高模量沥青改性剂的制备方法同实施例1,其中挤出温度替换200℃,螺杆转速替换为600rpm。对实施例2和实施例3的生物基沥青改性剂的性能参数分别进行检测,结果如表7所示。

[0059] 表7生物基沥青改性剂的性能指标

[0060]		密度 (g/cm ³)	熔融指数 (g/10min) 190℃, 2.16Kg	维卡软化温度 (℃)
	实施例 2	1.125	8.9	109
	实施例 3	1.117	8.5	105

[0061] 将制备出的生物基沥青改性剂添加到沥青混合料中制备出高模量沥青混合料。沥青混合料的配方和制备方法与实施例1相同,得到生物基沥青混合料的性能指标如表8所示。

[0062] 表8生物基沥青混合料的性能指标

[0063]		60℃动稳定度 次/mm	抗压回弹模量 (20℃) /MPa	动态模量 (45℃, 10Hz) /MPa	冻融劈裂强度 比/%
	实施例 2	8837	3360	4216	91.2
	实施例 3	8791	3216	4219	90.9

[0064] 从表中可以看出,混合料的动稳定度、动态模量、冻融劈裂强度比明显增加。

[0065] 以上仅为本发明的较佳实施例而已,并不用以限制本发明,凡在本发明的精神和原则之内,所作的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。