

废口罩纤维改性沥青的微观机理及老化性能分析

李心怡, 聂忆华*, 杜思怡, 张广进, 杜泓毅

湖南科技大学土木工程学院, 湖南 湘潭

收稿日期: 2023年10月23日; 录用日期: 2024年1月16日; 发布日期: 2024年1月25日

摘要

为有效高值再利用废弃口罩, 本研究将废口罩纤维用作改性沥青的改性剂, 利用红外光谱法分析废口罩纤维改性沥青的改性机理; 运用原子力显微镜分析废口罩纤维改性沥青的微观形貌和老化机理。研究发现废口罩纤维与基质沥青具有很好的相容性, 两者属于物理混合; 废口罩纤维改性沥青比原基质沥青, “蜂窝结构”的数量和面积明显减少, 粗糙度大幅降低, 老化程度深的“蜂窝结构”变化幅度小, 具有更好的抗老化性能。

关键词

改性沥青, 废口罩纤维, FTIR, AFM, 改性机理, 老化性能

Analysis of the Micro-Mechanism and Aging Properties of Asphalt Modified by Waste Mask Fibers

Xinyi Li, Yihua Nie*, Siyi Du, Guangjin Zhang, Hongyi Du

School of Civil Engineering, Hunan University of Science and Technology, Xiangtan Hunan

Received: Oct. 23rd, 2023; accepted: Jan. 16th, 2024; published: Jan. 25th, 2024

Abstract

In order to effectively reuse the waste masks at high value, this study uses the waste mask fibers

*通讯作者。

文章引用: 李心怡, 聂忆华, 杜思怡, 张广进, 杜泓毅. 废口罩纤维改性沥青的微观机理及老化性能分析[J]. 土木工程, 2024, 13(1): 65-71. DOI: 10.12677/hjce.2024.131010

as the modifier of modified asphalt, using infrared spectroscopy to analyze the modification mechanism of the waste mask fiber modified asphalt; atomic force microscopy to analyze the microscopic morphology of the waste mask fibers modified asphalt and the aging mechanism. Research has found that waste mask fibers have good compatibility with matrix asphalt, and the two belong to a physical mixture; Compared with the original matrix asphalt, the number and area of “honeycomb structure” of waste mask fiber modified asphalt are significantly reduced, and the roughness is significantly reduced. The “honeycomb structure” with deep aging degree has a small change range, which has better anti-aging performance.

Keywords

Modified Asphalt, Waste Mask Fiber, FTIR, AFM, Modification Mechanism, Aging Performance

Copyright © 2024 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

聚丙烯(PP)是医用外科口罩中的一种成分, 由于其具有优良的耐热性、稳定的物理化学性能、低廉的价格等优势, 在医用口罩生产中得到了广泛的应用[1]。随着 2020 年初全球新冠疫情的爆发, 医用口罩生产使用量剧增, 被全面普及使用, 致废弃口罩比比皆是。环保组织 Oceans Asia 公布的一份报告显示[2], 2020 年世界上至少有 15.6 亿个口罩流入海洋, 而大量被遗弃于环境中的废弃口罩要经过 400~500 年才能被降解, 因废弃口罩材料在分解过程中会产生更小的微塑料颗粒, 微塑料侵入动植物栖息地后, 不仅会污染生物生存环境, 还会通过食物链进入人体内, 最终影响人类健康和整个生态系统, 故寻找妥善回收和处置废旧口罩的方法刻不容缓。

Kilmartin-Lynch 等人[3]首先在混凝土中引入医用口罩, 研究发现掺加少量的一次性医用口罩可以提高混凝土的力学性能。马立纲等[4]把一次性医用口罩作为沥青的改性剂, 其主要化学成分为聚丙烯材料, 能改善沥青的刚度与弹性, 提高其高温抗变形能力并延缓老化。程培峰等人[5]选择正交试验设计等方法对 MBF 改性沥青的最佳制备工艺和特性进行了探索研究, 发现废旧口罩熔喷布处理后可有效提高沥青的高温抗变形能力。

沥青红外光谱识别技术是一种根据沥青分子内部的化学官能团的相对振动、转动等信息来识别分子结构的技术手段。因其特征性强, 应用范围广, 不破坏样品等特点广泛运用于有机物的定性分析和定量分析, 尤其是聚合物化学结构的分析研究。近年来, 无论是国内还是国外的研究人员, 都越来越关注沥青成分、微观结构以及宏观性能三者之间的相互关联。原子力显微镜[6]因具有原子级别分辨率, 较高的成像分辨率, 并且能提供三维表面图, 在研究沥青的微观性能方面得到广泛应用。本论文将回收的废旧口罩纤维作为改性剂应用在基质沥青中, 运用红外光谱法(FTIR)分析改性沥青的改性机理, 运用原子力显微镜(AFM)观察其微观结构并评价其老化性能。

2. 试验材料与试验方法

2.1. 基质沥青

沥青选用 70 号基质沥青, 基本性能试验参照《公路工程沥青及沥青混合料试验规程》(JTG E20-2011)进行测试, 其技术指标见表 1。

Table 1. Main technical specifications of 70A matrix asphalt**表 1.** 70A 基质沥青主要技术指标

| 技术指标 | 单位 | 试验结果 | 技术要求 | 试验方法 |
|--------|--------|------|-------|------------|
| 软化点 | ℃ | 48 | ≥46 | T0606-2011 |
| 25℃针入度 | 0.1 mm | 70.5 | 60~80 | T0604-2011 |
| 15℃延度 | cm | 185 | ≥100 | T0605-2011 |

2.2. 废口罩纤维改性沥青制备

首先对回收的废旧口罩放入乙醇消毒液中进行浸泡消毒,待消毒结束后,去掉口罩鼻夹、耳带,人工将剩余主体部分剪裁至直径 5 mm 的碎片备用;其次,把基质沥青放入 150℃烘箱中加热,使其达到熔融状态;其次,在熔融基质沥青中加入口罩碎片进行人工搅拌;最后,将初步搅拌的废口罩碎片与沥青混合液放置在具有保温功能的电热板上保持以 167℃,4145 r/min 的速率高速剪切 45 min。经过一定时间,完成废口罩纤维改性沥青的制备,静置半小时后用于其它性能试验。

2.3. 试验仪器及方法

采用 Term Nicolet 红外光谱仪获取废口罩纤维,基质沥青以及废口罩纤维改性沥青的红外光谱图谱,扫描范围为 400~4000 cm^{-1} ,扫描 32 次,最小分辨率为 0.019 cm^{-1} 。

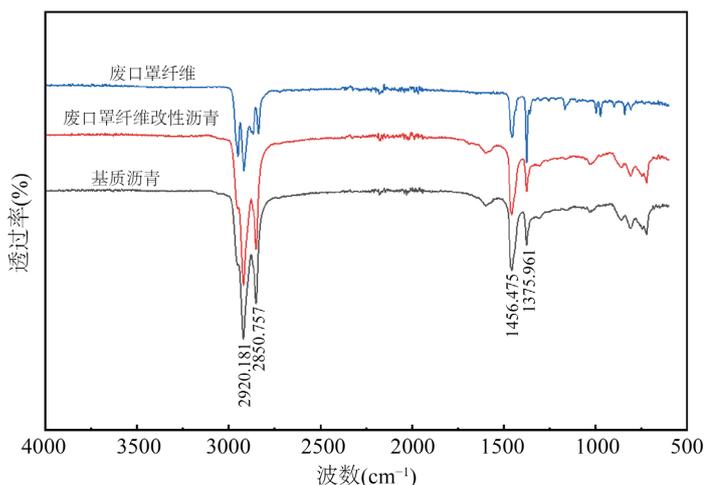
采用布鲁克公司 Dimension Icon 型原子力显微镜对沥青试样进行观测。探针弹性常数 0.5 N/m;扫描面积 20 $\mu\text{m} \times 20 \mu\text{m}$;分辨率 256 \times 256。

根据《公路工程沥青及沥青混合料试验规程》JTG E20-2011 中关于沥青旋转薄膜试验(T0610-2011)的要求对改性沥青进行 RTFOT 老化,试验温度 163℃,老化时间为 85 min;按压力老化容器加速沥青老化试验(T0630-2011)的要求进行 PAV 长期老化,温度 100℃,老化时间 20 h。

3. 试验结果及分析

3.1. FTIR 改性机理分析

图 1 为废口罩纤维、废口罩纤维改性沥青、以及基质沥青的红外光谱图。

**Figure 1.** Infrared spectra**图 1.** 红外光谱图

由图 1 的红外光谱图分析可知, 废口罩纤维的红外光谱出峰位置和基质沥青大致一样, 说明废口罩纤维和基质沥青具有相类似的官能团和化学键, 两者的物质极性相似, 具有良好的相容性。

在 2920 cm^{-1} 和 2851 cm^{-1} 的范围内, 沥青样品在烷烃和环烷烃中表现出明显的 $-\text{CH}_2-$ 伸缩振动吸收峰, 而在 1456 cm^{-1} 和 1376 cm^{-1} 的范围内, 这些吸收峰是由烯烃中的 $-\text{C}-\text{H}$ 的面内弯曲振动引起的。经过对比发现, 基质沥青和废口罩纤维改性沥青的红外光谱图相似, 官能团区和指纹区出现吸收峰的位置基本一致, 只是吸收峰的强弱发生变化。说明基质沥青与废口罩纤维共混没有产生新的官能团和化学键, 即沥青的化学结构没有发生变化, 废口罩纤维与基质沥青属于物理混合[7]。

3.2. AFM 微观结构分析

利用 AFM 测得 70# 基质沥青与废口罩纤维改性沥青的微观结构特征, 并将两者加以对比分析, 分别见图 2 和图 3。

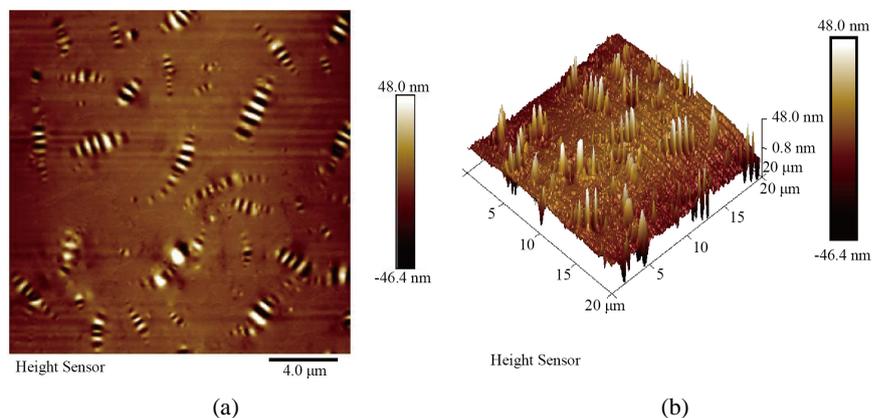


Figure 2. 2D topography and 3D topography of matrix asphalt, (a) 2D topography; (b) 3D topography

图 2. 基质沥青二维形貌图与三维形貌图, (a) 二维形貌图; (b) 三维形貌图

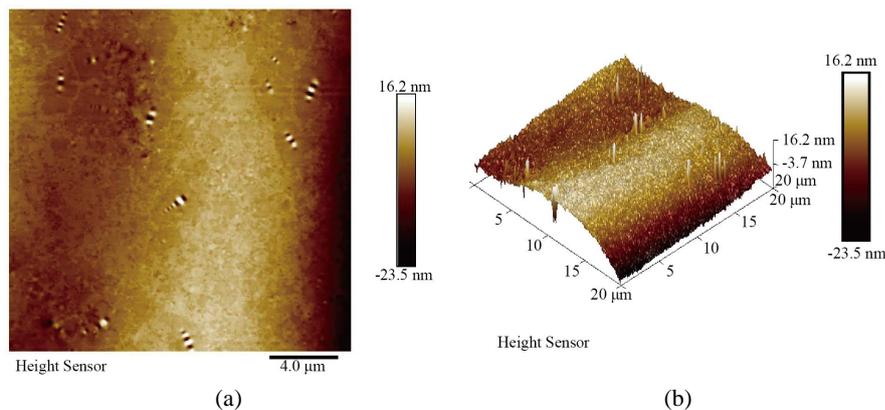


Figure 3. 2D topography and 3D topography of waste mask-modified asphalt, (a) 2D topography; (b) 3D topography

图 3. 废口罩改性沥青二维形貌图与三维形貌图, (a) 二维形貌图; (b) 三维形貌图

对比分析图 2(a)与图 3(a), 明显可以看到由明暗相间的条纹组成的沥青特有的“蜂状”结构。添加废口罩纤维后, 基质沥青的微观形貌发生明显变化, “蜂状结构”的数量明显减少, 蜂窝变小。关于“蜂状结构”的成因目前有很多种说法, 有部分学者认为“蜂状结构”主要成分为蜡晶体, 是由强极性的沥

青质和高分子蜡晶缔结部分胶质分散在油相中形成[8]。还有些学者认为“蜂状结构”的出现是沥青质本身的性质所导致的, 由于沥青质的高分子量与强极性, 在沥青冷却过程中析出形成明暗相间的条纹结构[9]。

两种沥青试样都呈现出典型的“蜂状结构”, 且这些结构都垂直于沥青-空气界面, 呈现不规则的正弦函数状起伏错落[10]。从三维形貌图中可以看出废口罩纤维改性后的沥青蜂窝数量明显减少, 与二维形貌图所得结论一致。

基质沥青和废口罩纤维改性沥青的蜂状结构截然不同, 后者的蜂状结构显更窄更扁, 而前者的蜂状结构和最大振幅更大, 整体面貌表现为更加凹凸不平。

3.3. AFM 沥青老化微观结构分析

如图 4 给出了基质沥青未老化、短期老化和长期老化后三种状态沥青试样的 AFM 二维形貌图。从图中可以发现三种状态的基质沥青表面均出现黑白相间的蜂状结构, 发现未老化的基质沥青蜂状结构较小, 黑白相间个数小但数量多; 经短期老化后, 可以发现蜂状结构发生聚集的现象, 蜂状结构的体积变大; 经长期老化后, 可以看到蜂状结构发生明显的聚集现象, 体积持续增大[11]。

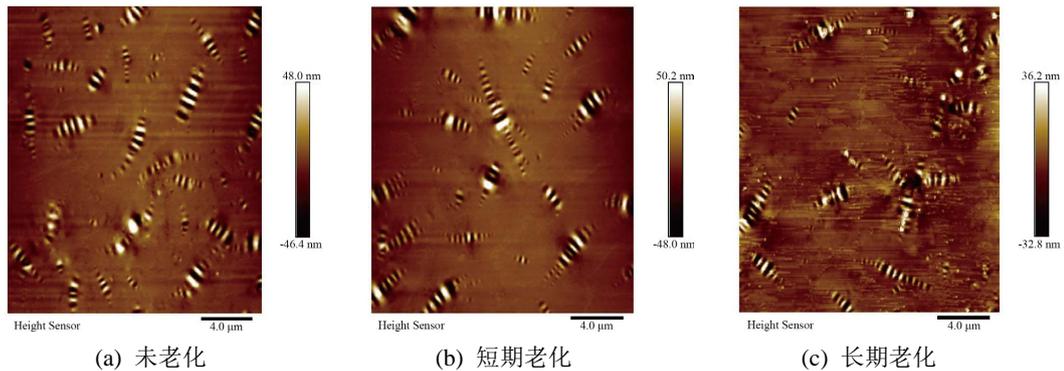


Figure 4. 2D topography of matrix asphalt aging process

图 4. 基质沥青老化过程二维形貌图

如图 5 给出了废口罩纤维改性沥青未老化、短期老化和长期老化后的 AFM 二维形貌图。从图中可以发现未老化与经短期老化后的废口罩纤维改性沥青的微观形貌相差不大, 但经长期老化后的废口罩纤维改性沥青的蜂状结构的数量明显增多, 体积明显增大, 且发生蜂窝聚集的现象。

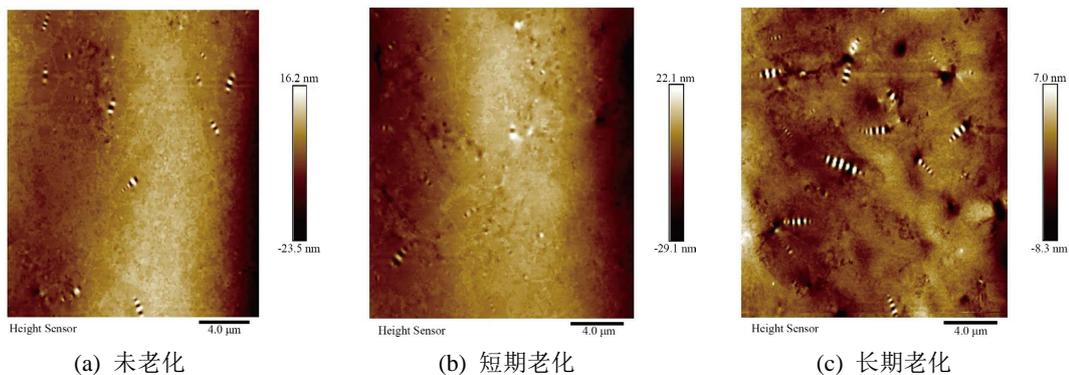


Figure 5. 2D topography of waste mask fiber modified asphalt aging process

图 5. 废口罩纤维改性沥青老化过程二维形貌图

在沥青老化的过程中，“蜂状结构”的改变在一定程度上反映了沥青在微观层面上的抗老化能力。通过比较基质沥青与废口罩纤维改性沥青在老化前后的微观形貌差异，我们可以进一步对比基质沥青与废口罩纤维改性沥青在抗老化方面性能的差异。对比图 4 与图 5，我们可以观察到基质沥青在老化前后的形态差异较大，“蜂状结构”在数量和面积上都呈现出显著的差异。而废口罩纤维改性沥青在短期老化前后没有明显变化，仅在长期老化后发生“蜂窝结构”聚集。这表明基质沥青受老化的反应明显，其抗老化能力与废口罩纤维改性沥青相比显得较弱。

3.4. AFM 沥青老化粗糙度分析

相关研究发现，“蜂状结构”区域的特征值为面积与幅值，单一“蜂状结构”面积越大，幅值就越大。而“蜂状结构”总面积的大小又直接关系到蜂状结构的数量。一般认为蜂状结构越发育，所占面积和幅值就越大。因此表示“蜂状结构”状态的参数必须同时包含这两个方面，而表面粗糙度参数[12]可以满足该要求。

由表 2 可知，废口罩纤维的加入降低了沥青的表面粗糙度，降低了沥青“蜂状结构”相态与“非蜂状结构”相态之间的差异性，这与 AFM 形貌图中废口罩纤维改性沥青的“蜂状结构”数量减少，面积占比下的现象直接相关。随着老化程度的加深，基质沥青与废口罩纤维改性沥青的表面粗糙度均下降。这是因为老化会导致沥青组分的迁移饱和分含量下降，芳香分会逐渐向胶质转变，胶质向沥青质转化，沥青质含量增多，沥青多组分相态逐渐呈现“均一化”，差异性减小。短期老化后，基质沥青表面粗糙度降低了 15.8%，废口罩纤维改性沥青表面粗糙度下降了 0.65%；长期老化后，基质沥青表面粗糙度降低了 46.2%，废口罩纤维改性沥青表面粗糙度下降了 45.9%。从表面粗糙度降低幅度来看，废口罩纤维改性沥青小于基质沥青，特别是短期老化前后粗糙度的变化幅度。说明废口罩纤维改性剂的加入可以减缓“蜂状结构”相态在老化作用下的变化幅度，而“蜂状结构”相态在老化中的变化，可以在一定程度上表征沥青微观尺度下的老化过程[13]。因此，废口罩纤维改性沥青相较于基质沥青有着较好的抗老化性能。

Table 2. Roughness index of modified asphalt and base asphalt (nm)

表 2. 改性沥青与基质沥青粗糙度指标(nm)

| 沥青种类 | 老化状态 | 均方根粗糙度 Rq |
|-----------|------|-----------|
| 基质沥青 | 未老化 | 12.09 |
| | 短期老化 | 10.18 |
| | 长期老化 | 6.50 |
| 废口罩纤维改性沥青 | 未老化 | 7.58 |
| | 短期老化 | 7.09 |
| | 长期老化 | 4.10 |

4. 结论

1) FTIR 分析可知，废口罩纤维加入基质沥青后，没有发生明显的化学反应，未生成新的官能团，废口罩纤维和基质沥青属于物理共混。

2) 废口罩纤维改性沥青比原基质沥青的 AFM 图，“蜂窝结构”的数量和面积明显减少，粗糙度大幅度降低。

3) 废口罩纤维改性沥青与原基质沥青，随着老化程度的加深，AFM 图“蜂状结构”数量增多，体积增大，粗糙度降低，且发生明显团聚现象。且随老化程度加深的废口罩纤维改性沥青的“蜂状结构”

变化幅度比原基质沥青小, 具有更好的抗老化性能。

参考文献

- [1] 叶小波, 唐林, 陈春亮, 董雄伟, 叶兆青. 医用口罩非织造材料研究进展[J]. 纺织科技进展, 2020(10): 11-14+18.
- [2] 人民日报社. 16 亿枚口罩正威胁海洋生态, 至少 450 年才能分解[EB/OL]. <https://finance.sina.com.cn/jjxw/2021-02-04/doc-ikftssap3581427.shtml>, 2023-10-22.
- [3] Kilmartin-Lynch, S., Saberian, M., Li, J., Roychand, R. and Zhang, G.M. (2021) Preliminary Evaluation of the Feasibility of Using Polypropylene Fibers from COVID-19 Single-Use Face Masks to Improve the Mechanical Properties of Concrete. *Journal of Cleaner Production*, **296**, Article 126460. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.126460>
- [4] 马立纲, 葛生深, 赵增刚, 等. 一次性医用口罩改性沥青的流变性能研究[EB/OL]. 武汉理工大学学报(交通科学与工程版). <http://kns.cnki.net/kcms/detail/42.1824.U.20211202.2235.002.html>, 2023-10-11.
- [5] 程培峰, 郑春萌, 张展铭, 等. 废旧口罩熔喷布对沥青及混合料性能影响研究[J]. 森林工程, 2021, 37(6): 126-134.
- [6] 杨军, 龚明辉, Pauli, T., 等. 基于原子力显微镜的沥青微观结构研究[J]. 石油学报(石油加工), 2015, 31(4): 959-965.
- [7] 吴文娟, 金永灿, 吴建涛, 等. 木质素改性沥青的红外光谱分析[J]. 江苏大学学报(自然科学版), 2019, 40(1): 120-124.
- [8] Pauli, A.T. and Grimes, W. (2003) Phological Stability Modeling of Sharp Asphalts: Stability and Compatibility of Heavy Oils and Residua. *Preprints-American Chemical Society. Division of Petroleum Chemistry*, **48**, 19-23.
- [9] Loeber, L., Muller, G., Morel, J. and Sutton, O. (1998) Bitumen in Colloid Science: A Chemical, Structural 44 and Rheological Approach. *Fuel*, **77**, 1443-1450. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(98\)00054-4](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(98)00054-4)
- [10] 曹宇坤, 刘红瑛, 关泊, 等. 塔河沥青及其改性沥青微观结构特征研究[J]. 公路, 2023, 68(6): 410-417.
- [11] 许志杨, 沈菊男, 刘燕, 等. 基于原子力显微镜技术对全气候老化沥青的老化非线性预测[J]. 材料科学与工程学报, 2021, 39(2): 288-293+316. <https://doi.org/10.14136/j.cnki.issn1673-2812.2021.02.020>
- [12] 樊钊甫. 基于沥青老化的沥青微观特性基础理论研究[D]: [硕士学位论文]. 广州: 华南理工大学, 2017.
- [13] 李冀. 基于 AFM 的 SBS 改性沥青老化前后微观特性研究[D]: [硕士学位论文]. 呼和浩特: 内蒙古工业大学, 2020.