

文章编号:1007-9629(2011)06-0000-00

胶粉负载型路面尾气降解复合材料的路用性能

董 祥

(南京工程学院 建筑工程学院, 江苏 南京 211167)

摘要: 针对 TiO_2 光催化降解尾气技术难应用于沥青路面的弊端, 试验研究了可用于各类路面的尾气降解材料的路用性能和尾气降解效果. 结果表明: 胶粉负载光催化剂型路面尾气降解复合材料的力学性能和耐久性均满足相关标准要求, 用沥青黏结层者抗冲击性、拉伸黏结强度和低温抗裂性较好, 用环氧树脂黏结层者高温稳定性和水稳定性较好; 该降解复合材料会降低路表宏观构造深度, 但胶粉摩阻作用能提高路面综合抗滑性, 对水泥混凝土路面板抗滑性的改善效果优于沥青路面板, 可使前者摩擦摆值提高 11.5%; 该降解复合材料 1 h 可降解 95% (质量分数) 初始质量浓度 0.002% 的 NO_2 气体, 且水稳定性较好, 浸水 7 d 仍具有 1 h 降解 35% NO_2 气体的降解效果.

关键词: 路面材料; 尾气降解; 胶粉; 路用性能; 降解效率; 水稳定性

中图分类号: U416.217

文献标志码: A

doi: 10.3969/j.issn.1007-9629.2011.06.000

Pavement Performances of Composite Material with Rubber Powder Loading Photocatalyst for Pavement Automobile Exhaust Degradation

DONG Xiang

(School of Civil Engineering and Architecture, Nanjing Institute of Technology, Nanjing 211167, China)

Abstract: In order to overcome the limitation that TiO_2 photocatalytic technology is difficult to be applied in asphalt pavement, the pavement performance and degradation effect of a new material for automobile exhaust degradation on all kinds of pavements are studied by experiments. Results show that mechanical properties and durabilities of the researched material can satisfy code requirements; using asphalt binder layer can achieve better impact resistance, tensile bond strength and low-temperature crack resistance, while using epoxy resin binder layer can achieve better high-temperature stability and water stability; by coating the prepared material, macro-texture depth of pavement surface may decrease, but comprehensive anti-skid performance can be improved due to the friction of rubber powder, and the British pendulum number of concrete pavement slab can be increased 11.5%, whose anti-skid performance improvement is better than that of asphalt pavement slab; in one hour, the material can degrade 95% NO_2 whose initial gas concentration is 0.02‰, and with a good water stability, it can still degrade 35% NO_2 even after soaking 7 days.

Key words: pavement material; automobile exhaust degradation; rubber powder; pavement performance; degradation efficiency; water stability

汽车尾气排放污染给城市环境带来了巨大危害, 尾气中的氮氧化物不仅排放量高, 且对人体危害极为严重, 因此研究并应用路面尾气降解技术具有

重要意义^[1-3]. 研究^[4-6]表明, TiO_2 光催化降解技术可以降解包括氮氧化物在内的绝大多数汽车尾气污染物; 李丽等^[7]采用向路表喷洒纳米 TiO_2 水性浆液

的方法,成功铺筑了我国第一条光催化水泥混凝土路面.但是,由于 TiO_2 光催化降解反应在降解尾气的同时也会老化与之接触的沥青材料,故无法直接应用于沥青路面;国外近年来尝试的喷涂法和撒布法,其实用性均较差^[8-9].针对以上问题,本文参照文献[10]中的方法,制备出胶粉负载光催化剂型路面尾气降解复合材料(以下简称尾气降解复合材料),并对其各项路用性能和尾气降解效果进行了系统研究.



图 1 试件制备过程
Fig. 1 Specimen prepared process

载胶粉、涂膜颜色和适用场合见表 1.

表 1 尾气降解复合材料的黏结层材料、负载胶粉、涂膜颜色和适用场合

Table 1 Bond coat material, rubber powder, bond coat color and application of prepared specimens

Code	Bond coat material	Rubber powder	Bond coat color	Application
ABL-BRP	90# asphalt	0.18 mm, black	black	Asphalt pavements, parks, tunnels, etc.
RBL-YRP	Epoxy resin	0.18 mm, yellow	yellow	Cement concrete pavements, parks, tunnels, toll stations, etc.
RBL-WRP	Epoxy resin	0.18 mm, white	white	Cement concrete pavements, parks, tunnels, toll stations, etc.

2 尾气降解复合材料的路用性能与尾气降解效果试验

2.1 力学性能试验

目前国内外尚无针对尾气降解复合材料的试验

1 尾气降解复合材料的制备

首先用偶联剂将粒径 20 nm 的 TiO_2 纳米晶交联到 0.18 mm(80 目)胶粉颗粒表面,然后在试件基材上涂刷沥青或环氧树脂黏结层(见图 1(a)),再将偶联 TiO_2 的胶粉颗粒撒布到黏结层上(见图 1(b)),待黏结层强度形成即可(见图 1(c)).黑色型(ABL-BRP 组)和彩色型(RBL-YRP 组和 RBL-WRP 组)两类尾气降解复合材料的黏结层材料、负

标准.本文根据该材料涂覆于路表的受力要求,参照 JC/T 1015《环氧树脂地面涂层材料》和 JT/T 280《路面标线涂料》,从拉伸黏结强度、抗冲击性、耐磨性 3 个方面进行评价.各组试件的实测结果列于表 2.

表 2 各组试件的力学性能试验结果

Table 2 Test results of mechanical properties of specimens

Index	ABL-BRP	RBL-YRP	RBL-WRP
Tensile bonding strength at 23 °C/MPa	3.1	2.5	2.3
Specimen surface after one standard impact	Without cracks, without strippings	Without cracks, without strippings	Without cracks, without strippings
Times of standard impact to fail specimen /times	5	3	3
Abrasion loss(rotating abrasive rubber wheel method)/mg	35.0	37.5	37.8

由表 2 可见,各组试件的耐磨性均满足 JT/T 280“表面磨耗量 ≤ 40 mg”的要求;拉伸黏结强度均高于 JC/T 1015“7 d 拉伸黏结强度 ≥ 2 MPa”的要求;标准冲击 1 次后表面均未出现裂纹或剥落(见图 2(a)和(c)),符合 JC/T 1015 的规定.此外,对满足抗冲击性要求的各组试件进行同一点重复冲击作用

时,ABL-BRP 组在冲击 5 次后涂膜破裂(见图 2(b)),RBL-YRP 组、RBL-WRP 组则在冲击 3 次后涂膜破裂(见图 2(d)),表明采用沥青黏结层的尾气降解复合材料的抗冲击性优于采用环氧树脂黏结层者.原因在于沥青材料的脆性较环氧树脂低,其冲击韧性也较好.

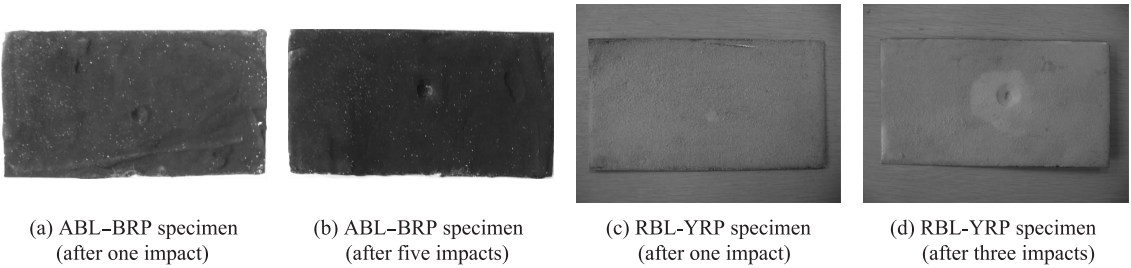


图 2 冲击作用后的各组试件
Fig. 2 Specimens after impacts

2.2 耐久性试验

2.2.1 高温稳定性试验

本文采用不同温度下的抗压强度变化来评价尾气降解复合材料的高温稳定性^[11]. 试件为 30 mm×30 mm×30 mm 立方体, 试验温度为 23, 50 ℃. 图 3 为各组试件抗压强度随温度的变化. 由图 3 可见, 当温度由 23 ℃ 上升至 50 ℃ 时, ABL-BRP 组抗压强度下降了 80.6%, 而 RBL-YRP 组、RBL-WRP 组抗压强度却提高了 10.5%, 表明采用环氧树脂黏结层尾气降解复合材料的高温稳定性明显优于采用沥青黏结层者. 造成这一现象的原因在于, 沥青材料的黏弹性使其高温黏滞性和热稳定性下降^[12], 而环氧树脂固化后分子交联形成网状结构, 刚性大、硬度高, 呈热固性, 故其高温稳定性较好.

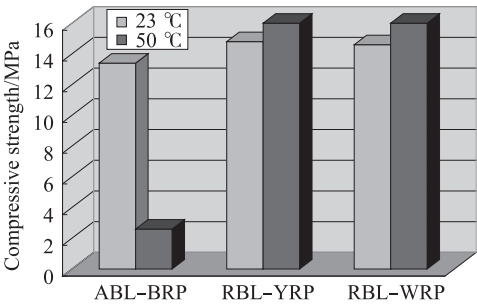


图 3 各组试件抗压强度随温度的变化
Fig. 3 Compressive strengths of specimens at different temperatures

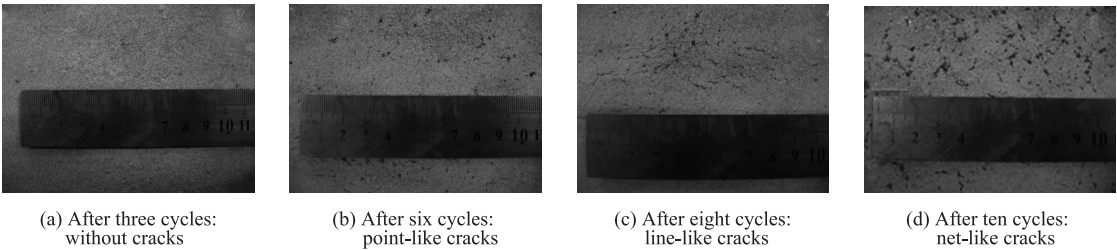


图 4 RBL-WRP 组试件低温抗裂性试验
Fig. 4 RBL-WRP specimen surface in crack resistance test at low temperature

2.2.2 低温抗裂性试验

本文依据 JT/T 280 和 JT/T 712《路面防滑涂料》, 采用先在一 10 ℃ 下保持 4 h, 再在室温下放置 4 h, 依此反复循环的方法来研究尾气降解复合材料的低温抗裂性. 结果表明, 在经历 3 次“低温-常温”循环后, 各组试件表面未出现裂纹, 均达到 JT/T 280 和 JT/T 712 的要求. 增加试验循环次数, 即使在“低温-常温”循环 10 次, 采用沥青黏结层试件的表面仍未出现裂纹; 但随着循环次数的增加, 采用环氧树脂黏结层的试件表面首先出现点状裂纹, 然后逐步扩展为线状裂纹、网状裂纹(见图 4). 由此可见, 采用沥青黏结层尾气降解复合材料的低温抗裂性优于采用环氧树脂黏结层者. 主要原因在于沥青材料的劲度模量低于环氧树脂的弹性模量, 且存在一定的应力松弛特性, 故在相同变温条件下产生的温度应力较小, 对于抵抗降温作用的影响有利.

2.2.3 化学稳定性试验和耐候性试验

依据 JT/T 280, JT/T 712 和 JC/T 1015 标准, 将各组试件置于不同的溶液中进行浸泡试验. 结果表明, 在饱和 Ca(OH)₂ 溶液中浸泡 24 h 后, 各组试件均未出现异常现象, 在 10%(质量分数)的 HCl 溶液和 120# 汽油中浸泡 7 d 后, 各组试件的涂膜完整、未出现起泡或剥落现象, 这表明尾气降解复合材料具有良好的耐碱、耐酸、耐油等化学稳定性. 在氙灯连续照射 1 200 h, 总辐射能量为 4.6×10⁶ kJ/m²

的人工加速耐候性试验中, 各组试件表面均未出现龟裂和剥落(见图 5), 表明该材料的耐候性、耐老化性良好.

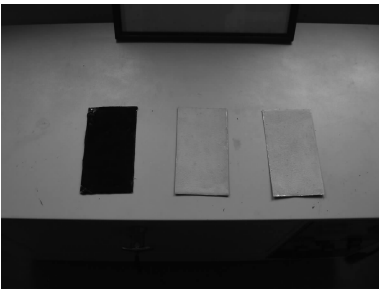


图 5 人工加速耐候性试验
Fig. 5 Specimens after accelerated weathering test

2.3 尾气降解复合材料对路面抗滑性的影响

本文用 AC-13 沥青混合料(AC 组)和水泥混凝土(PCC 组)分别成型 300 mm×300 mm×50 mm 板状试件各 6 个,以模拟沥青路面和水泥混凝土路面,其中 3 个 AC 组试件涂刷 1.5 mm 厚 ABL-BRP 组尾气降解复合材料(AC+ABL-BRP 组),3 个 PCC 组试件涂刷 1.5 mm 厚 RBL-YRP 组尾气降解复合材料(PCC+RBL-YRP 组),以便和另外 6 个试件(AC 组和 PCC 组)进行路面抗滑性对比。

用手工铺砂法测定各组试件的构造深度 TD(见图 6),以反映路表宏观构造深度;用摆式仪法测定各组试板的摩擦摆值 BPN,以反映在宏观构造和微观构造共同影响下路面的综合抗滑性^[13]。需要指出的是,本文所用路面板的成型方法与实际路面“摊铺-初压-复压-终压”施工工艺不尽相同,故表面构造与实际路面存在一定差别,但通过对比仍可反映出尾气降解复合材料对路面抗滑性的影响。

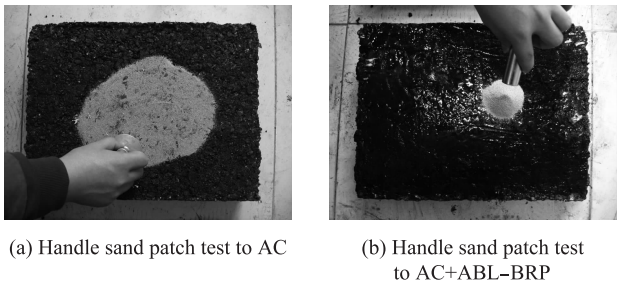


图 6 路面板抗滑性试验
Fig. 6 Anti-skid test of pavement slabs

各组路面板抗滑性试验结果列于表 3。由表 3 可见,无论是采用沥青黏结层,还是采用环氧树脂黏结层,尾气降解复合材料均使 AC 组和 PCC 组路面板的 TD 下降。TD 所反映的路面宏观构造深度主要影响路面排水,对临界水膜厚度起决定作用,故尾气降解复合材料对路面在潮湿条件下的抗滑性有一定的不利影响。但对路面综合抗滑性而言,尾气降解复合材料使 AC 组路面板的摩擦摆值提高了 7.8%,而使 PCC 组路面板的摩擦摆值提高了 11.5%,综合

抗滑性的改善效果更为明显。改善的原因在于,尾气降解复合材料提高了路面板表面的粗糙度,从而增大了路面板表面与摆式仪橡胶片(实际路面上为橡胶轮胎)间的摩擦力。

表 3 路面板抗滑性试验结果				
Table 3 Test results of anti-skid of pavement slabs				
Code	Pavement slab	Automobile exhaust degradation material	TD/mm	BPN
AC	AC-13 asphalt pavement slab	Not paint automobile exhaust degradation materials	0.39	102
AC+ABL-BRP	AC-13 asphalt pavement slab	Paint ABL-BRP	0.28	110
PCC	Cement concrete pavement slab	Not paint automobile exhaust degradation materials	0.25	87
PCC+RBL-YRP	Cement concrete pavement slab	Paint RBL-YRP	0.20	97

以上结论表明,对于既有路面,直接加铺尾气降解复合材料会对雨天行车的抗滑性产生一定影响,须采用水泥混凝土路面刻槽、沥青路面添加防滑骨料等措施来确保路表宏观构造深度。对于新建沥青路面,宜在摊铺施工结束后立即撒布偶联 TiO₂ 的胶粉颗粒,利用路面沥青胶结料黏附胶粉,或是将尾气降解复合材料中的黏稠沥青黏结层变为乳化沥青黏结层,并改用洒布法施工,这可从根本上解决抗滑问题。

2.4 水稳定性与尾气降解效果试验

2.4.1 试验设计与方法

(1)浸水拉伸黏结强度试验和浸水磨损试验。前者用来评价浸水对尾气降解复合材料与路表黏结性能的影响,后者用来评价浸水对尾气降解复合材料耐磨性的影响。将不同黏结层的 ABL-BRP 组和 RBL-YRP 组试件标准养护 7 d 后完全浸没于 23 ℃ 水中,在 14 d 浸水龄期内,每隔 24 h 将待测试件取出,擦干表面水渍,在 23 ℃ 下分别进行浸水拉伸黏结强度试验和浸水磨损试验。

(2)耐水性试验。依据 JT/T712, JT/T280 和 JC/T1015,将 ABL-BRP 组、RBL-YRP 组和 RBL-WRP 组试件的标准水泥石棉板浸泡于水中,在 7 d 内每隔一段时间(前 4 d 每间隔 6 h,后 3 d 每间隔 12 h)将其从水中取出,观察其表面涂膜外观。

(3)浸水尾气降解效率试验。在每一浸水龄期进行完耐水性试验后,对该试件的尾气降解效率进行测定。检测前先将环境温度控制在 25 ℃,再将总涂膜面积 10⁴ mm² 的试件放入反应容器内密闭,然后通入初始质量浓度 0.002% 的 NO₂ 气体并开始计

时,至 1 h 时再次测定反应容器内 NO₂ 气体浓度,按式(1)计算 1 hNO₂ 气体的降解效率 $e_{1h}(\%)$ ^[14-16].

$$e_{1h} = \frac{c_{1h}}{c_0} \times 100\%$$

(1)

式中: c_0 为 NO₂ 气体的初始质量浓度,%; c_{1h} 为光催化降解 1 h 后 NO₂ 气体的质量浓度,%.

2.4.2 试验结果与讨论

观察浸水 24 h 后的各组试件发现,试件表面涂

膜均完好,符合 JT/T 280 和 JT/T 712“在水中浸 24 h 应无异常现象”的规定,表明尾气降解复合材料的耐水性满足路用要求.在此基础上继续浸水,RBL-YRP 组和 RBL-WRP 组试件浸水 7 d 后虽有部分胶粉脱落,但其环氧树脂黏结层仍完好(见图 7(c));ABL-BRP 组试件浸水 5 d 时涂膜开始起鼓(见图 7(d)),浸水 7 d 时沥青黏结层边角剥落(见图 7(e)).

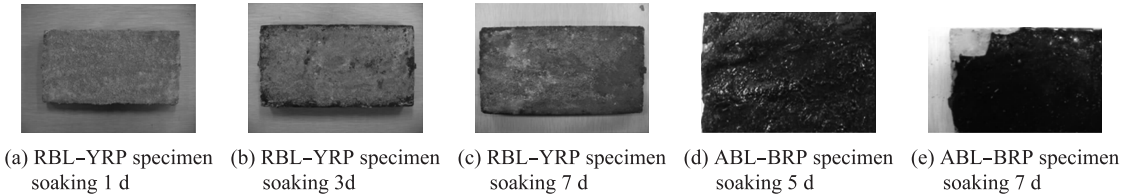


图 7 浸水试验
Fig. 7 Surfaces of specimens in soaking test

图 8 为试件在连续浸水 14d 内拉伸黏结强度的变化,由其可知,虽然使用环氧树脂黏结层的 RBL-WRP 组在干燥条件下的拉伸黏结强度较使用沥青黏结层的 ABL-BRP 组低 0.8MPa,但浸水对环氧树脂黏结层的不利影响较小,连续浸水 5d 后 RBL-WRP 组与基材的黏结性优于 ABL-BRP 组.

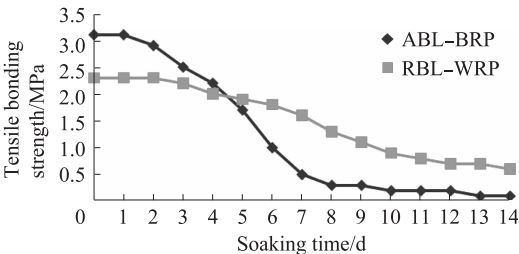


图 8 浸水时间对尾气降解复合材料拉伸黏结强度的影响
Fig. 8 Influence of soaking time on tensile bonding strength of automobile exhaust degradation material

图 9 为浸水时间对试件表面磨耗量的影响.对比 ABL-BRP 组和 RBL-WRP 组试件可知,采用环氧树脂黏结层的尾气降解复合材料,在浸水条件下的耐磨性较为稳定,其浸水 7 d 后的耐磨性优于采用沥青黏结层者.

以上结果表明,使用沥青黏结层的尾气降解复合材料的长期水稳定性不及使用环氧树脂黏结层者.故在容易长期接触水的部位,应首选环氧树脂材料做尾气降解复合材料的黏结层.

图 10 为浸水时间对 RBL-YRP 组试件尾气降解性能的影响.由图 10 可见,未浸水试件 1 h 可降解 95%(质量分数)初始质量浓度 0.002%的 NO₂ 气体;浸水 24 h 后,虽然试件表面涂膜完好(见图 7

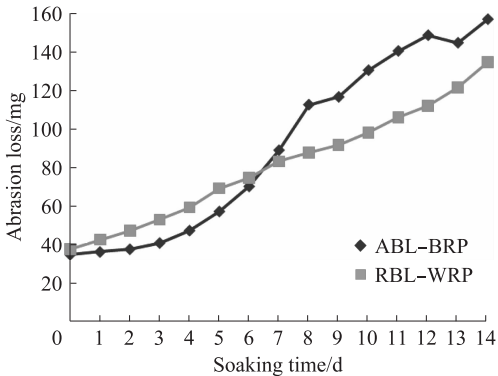


图 9 浸水时间对尾气降解复合材料耐磨性的影响
Fig. 9 Influence of soaking time on abrasion resistance of automobile exhaust degradation material

(a)),但其尾气降解性能有所下降,主要原因在于试件表面的胶粉“浮粉”浸水脱离;此后,尾气降解性能呈缓慢下降趋势,这主要缘于水分长期作用使环氧树脂黏结的胶粉逐步脱落(见图 7(b));浸水 7d 时,试件(见图 7(c))仍具有 1 h 降解 35% NO₂ 气体的降解效果,这与 TiO₂ 和胶粉颗粒间牢固的化学交联有关.

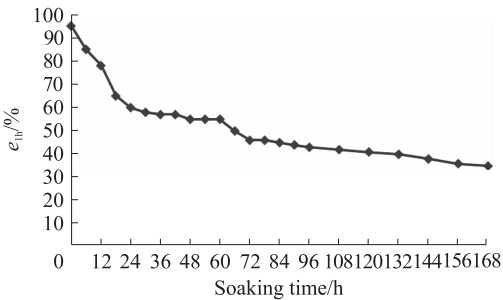


图 10 浸水时间对 RBL-YRP 组试件尾气降解性能的影响
Fig. 10 Influence of soaking time on automobile exhaust degradation efficiency of RBL-YRP specimen

3 结论

(1)尾气降解复合材料可用于包括沥青路面、水泥混凝土路面在内的各类路面的尾气降解。

(2)采用沥青黏结层、环氧树脂黏结层的尾气降解复合材料的力学性能和耐久性均满足相关标准的要求;用沥青黏结层的尾气降解复合材料,其抗冲击性、拉伸黏结强度和低温抗裂性较好,而用环氧树脂黏结层者,其高温稳定性和水稳定性较好。

(3)尾气降解复合材料会降低路表宏观构造深度,对雨天行车的抗滑性不利,但其胶粉颗粒的摩阻作用却能提高路面的综合抗滑性,且对抗滑性较差的水泥混凝土路面板的抗滑改善效果优于对沥青路面板的抗滑改善效果,可使前者的摩擦摆值提高11.5%。

(4)尾气降解复合材料1 h可降解95%初始质量浓度0.002%的 NO_2 气体,且具有水稳定性。虽然胶粉“浮粉”脱离会降低降解效果,但采用环氧树脂黏结层的尾气降解复合材料,浸水7 d后仍具有1 h降解35% NO_2 气体的降解效果。

参考文献:

- [1] CHEN Jun, POON Chi-sun. Photocatalytic activity of titanium dioxide modified concrete materials — Influence of utilizing recycled glass cullets as aggregates[J]. Journal of Environmental Management, 2009, 90(6): 3436-3442.
- [2] HASSAN M M, DYLLA H, MOHAMMAD L N, et al. Evaluation of the durability of titanium dioxide photocatalyst coating for concrete pavement[J]. Construction and Building Materials, 2010, 24(2): 1456-1461.
- [3] SHAN G, SURAMPALLI R Y, TYAGI RAJESHWAR D, et al. Nanomaterials for environmental burden reduction, waste treatment, and nonpoint source pollution control: A review[J]. Frontiers of Environmental Science & Engineering in China, 2009, 3(3): 249-264.
- [4] RAMIREZ A M, DEMEESTERE K, de BELIE N, et al. Titanium dioxide coated cementitious materials for air purifying purposes; Preparation, characterization and toluene removal potential[J]. Building and Environment, 2010, 45(9): 832-838.
- [5] 孙凤英. 纳米 TiO_2 光催化降解汽车尾气中的 NO_x [J]. 东北林业大学学报, 2009, 37(2): 65-66.
SUN Feng-ying. Degradation of NO_x from Automobile Exhaust with nanosized TiO_2 photocatalytic material[J]. Journal of Northeast Forestry University, 2009, 37(2): 65-66. (in Chinese)
- [6] WATTS M J, COOPER A T. Photocatalysis of 4-chlorophe-

nol mediated by TiO_2 fixed to concrete surfaces[J]. Solar Energy, 2008, 82(2): 206-211.

- [7] 李丽, 钱春香. 南京长江三桥光催化功能性混凝土路去除汽车排放氮氧化物的研究[J]. 河南科技大学学报: 自然科学版, 2009, 30(1): 49-52, 68, 112.
LI Li, QIAN Chun-xiang. Removal of nitrogen oxides in vehicular emissions on photo-catalyst-treated Portland cement concrete road of Nanjing No. 3 Yangtze River Bridge[J]. Journal of Henan University of Science & Technology: Natural Science, 2009, 30(1): 49-52, 68, 112. (in Chinese)
- [8] CHEN MENG, LIU Yan-hua. NO_x removal from vehicle emissions by functionality surface of asphalt road[J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 174(2): 375-379.
- [9] 钱春香, 赵联芳, 付大放, 等. 路面材料负载纳米二氧化钛光催化降解氮氧化物[J]. 硅酸盐学报, 2005, 33(4): 422-427.
QIAN Chun-xiang, ZHAO Lian-fang, FU Da-fang, et al. Photocatalytic oxidation of nitrogen oxides by nano- TiO_2 immobilized on road surface materials[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2005, 33(4): 422-427. (in Chinese)
- [10] 王声乐, 范俊峰. 一种胶粉负载型路面汽车尾气降解复合材料的制备方法: 中国, CN101703889A[P]. 2010-05-12.
WANG Sheng-yue, FAN Jun-feng. Preparing method of one kind rubber powder loading composite material for pavement automobile exhaust degradation; China patent, CN101703889A[P]. 2010-05-12. (in Chinese)
- [11] HASSAN M M, DYLLA H, MOHAMMAD L N, et al. Evaluation of the durability of titanium dioxide photocatalyst coating for concrete pavement[J]. Construction and Building Materials, 2010, 24(8): 1456-1461.
- [12] 雷颖占, 董祥. 土木工程概论[M]. 北京: 中国电力出版社, 2009: 28.
LEI Ying-zhan, DONG Xiang. Introduction to civil engineering [M]. Beijing: China Electric Power Press, 2009: 28. (in Chinese)
- [13] 董祥, 卢成江, 袁玉卿. 道桥检测技术[M]. 北京: 机械工业出版社, 2011: 330-357.
DONG Xiang, LU Cheng-jiang, YUAN Yu-qing. Test technology of road and bridge [M]. Beijing: China Machine Press, 2011: 330-357. (in Chinese)
- [14] SKEN G H, HUNGER M, BROUWERS H J H. Experimental study of photocatalytic concrete products for air purification[J]. Building and Environment, 2009, 44(4): 2463-2474.
- [15] 范俊峰. 无机纳米材料改性胶粉/橡胶复合材料的性能与机理研究[D]. 南京: 东南大学, 2010.
FAN Jun-feng. Study on properties and mechanisms of inorganic nano-materials modifying rubber powder/rubber composites[D]. Nanjing: Southeast University, 2010. (in Chinese)
- [16] WANG Xiao-jing, LIU Ya-fei, HU Zhong-hua, et al. Degradation of methyl orange by composite photocatalysts nano- TiO_2 immobilized on activated carbons of different porosities[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 169(9): 1061-1067.