

紫外光吸收剂对苯乙烯-丁二烯-苯乙烯 三嵌段共聚物改性沥青光老化的影响

时敬涛¹ 王子立^{2*} 李永振² 樊 亮²

(1.中石油燃料油有限责任公司研究院,北京 100010;2.山东省交通科学研究院,济南 250031)

摘 要 太阳光中的紫外线对沥青能产生光老化作用,为改进沥青的抗紫外老化性能,采用添加抗紫外剂的方法,通过考察软化点、黏度和流变性能对其抗紫外老化性能的影响,研究沥青抗紫外老化的工艺。结果表明:紫外光吸收剂可以改善沥青的抗紫外老化性能,并提高沥青的抗裂能力。

关键词 紫外光吸收剂,紫外老化,流变性能

Influence of UV absorbent on ultraviolet aging of SBS modified asphalt

Shi Jingtao¹ Wang Zili² Li Yongzhen² Fan Liang²

(1.Research Institute of CNPC,Beijing 100010;

2.Shandong Transportation Institute,Jinan 250031)

Abstract Ultraviolet ray in sunshine can accelerate the aging process of asphalt. The anti-ultraviolet aging technique was studied by comparing several different modified asphalt samples in respect of softening point, viscosity and rheological property. Results showed that adding UV absorber can improve the anti-ultraviolet aging performance of asphalt as well as the anti-cracking ability of asphalt.

Key words UV absorber, ultraviolet aging, rheological property

随着我国公路交通事业的发展,建设了大量的沥青路面。但是沥青作为一种高分子材料,在光、氧、热、水分等因素作用下,容易发生老化,破坏路面的使用性能。苯乙烯-丁二烯-苯乙烯三嵌段共聚物(SBS)作为一种优良的沥青改性剂得到越来越多的应用,SBS改性沥青的使用提高了高等级路面的使用性能。然而路面直接暴露在阳光下,阳光中的紫外线不仅可以引起沥青材料的氧化老化,并且还会降解一些 SBS 聚合物,导致 SBS 改性沥青性能降低,从而容易产生路面裂缝、坑槽等常见的早期路面病害^[1]。沥青在吸收紫外光及在氧气的作用下引起高分子材料的老化称为沥青的紫外光老化现象^[2]。紫外光老化现象的主要影响表现在以下几个方面:(1)沥青路面在阳光的紫外老化作用下,面层的耐久性能会减弱,如果有裂缝的存在,被紫外线老化的一层和置于其下的一层的连接强度会变小,导致老化层容易剥离;(2)被紫外老化的沥青混合料会变得越来越脆,从而使混合料在冬季时的低温劲度增加,破

坏应变减小,因而极易生成温缩裂缝的致命弱点,致使路面开裂;(3)沥青紫外老化后黏度下降,与集料的粘附性变差,引起路面产生龟裂,甚至沥青从集料的表面脱落,产生坑槽,严重影响沥青路面的路用性能,降低公路的使用寿命。因此对 SBS 改性沥青抗紫外老化性能的研究具有非常重要的意义。

本研究采用紫外光吸收剂对 SBS 改性沥青进行进一步改性,主要考察紫外光吸收剂对 SBS 改性沥青软化点、135℃旋转黏度、流变和老化性能的影响,从而探讨采用紫外光吸收剂改善 SBS 改性沥青抗紫外老化性能的可行性。

1 实验部分

1.1 原材料

苯乙烯-丁二烯-苯乙烯三嵌段共聚物(SBS)改性沥青,中石油燃料油有限责任公司研究院,常规指标检测结果见表 1;紫外光吸收剂(UV-P),市售,技术指标见表 2。

基金项目:山东省交通科技计划项目(2008Y017);中油燃料油有限责任公司研究院技术开发项目(2013)

作者简介:时敬涛(1981-),男,硕士,主要从事沥青研发工作。

联系人:王子立(1989-),男,硕士,主要从事道路工程材料研究工作。

表 1 SBS 改性沥青常规指标检测结果

检测项目	I-D 技术指标	检测结果
针入度 25℃,100g,5s(0.1mm)	40~60	54
针入度指数 PI	≥0	0.6
软化点 (R&B)/℃	≤60	78.2
5℃ 延度,5cm/min,/cm	≥20	33
135℃ 旋转黏度/(Pa·s)	≤3	1.975
闪点/℃	≥230	280
贮存稳定性(离析,48h 软化点差)/℃	≤2.5	0.3
质量损失率/%	≤±1.0	-0.070
残留针入度比/%	≥65	86
残留 5℃ 延度/cm	≥15	21

表 2 紫外光吸收剂技术指标

型号	外观	含量/%	熔点/℃	灰分/%	透光率
UV-P	白色至淡黄色粉末	≥99	128~132	≤0.2	440nm>97%, 550nm>98%

1.2 试样的制备

将 SBS 改性沥青在烘箱中加热至 180℃,称取一定质量的 SBS 改性沥青,加入不同含量的紫外光吸收剂在相同温度下开动搅拌机,搅拌机转速 2000r/min,搅拌时间为 30min,使紫外光吸收剂均匀地分散在沥青胶结料中,即可制得紫外光吸收剂-SBS 复合改性沥青。

1.3 性能测试

1.3.1 软化点和 135℃ 旋转黏度测试

采用数显式沥青软化点测试仪(WSY-025E 型)按照 JTG E20—2011《公路沥青及沥青混合料试验规程》中 T0606—2011 方法测试试样软化点;采用旋转黏度计(DVII+型 Brookfield)按照 JTG E20—2011《公路沥青及沥青混合料试验规程》中 T0625—2011 方法测试试样的 135℃ 旋转黏度。

1.3.2 动态剪切流变性能测试

采用动态剪切流变试验仪(AR-2000ex 型,TA 公司)对沥青试样进行动态剪切流变性能测试;温度扫描实验采用 25mm 平板,平板实验间距 1mm,频率为 10rad/s,升温速度为 1℃/min,温度扫描范围为 25~75℃;频率扫描实验采用 25mm 平板,平板实验间距 1mm,扫描频率为 0.05~500rad/s,应力控制 100Pa,扫描温度为 60℃;多应力重复蠕变实验采用 25mm 平板,扫描温度为 60℃,采用的应力水平为 100Pa、3200Pa,每个蠕变周期加载时间 1s,卸

载时间 9s,重复次数为 10 次。

1.3.3 弯曲梁流变试验

采用弯曲梁流变仪(BBR)根据 ASTM D6648—01 和 AASHTO T313—02 的规定,对沥青胶结料在-18℃下进行弯曲蠕变试验,主要测定的试验指标是蠕变劲度 S 和蠕变速率 m ,然后根据结果评价沥青胶结料的低温抗裂性能,反映的是沥青胶结料抵抗温度收缩开裂的能力。

2 结果与讨论

2.1 SBS 改性沥青性能指标及分析

软化点是沥青最常用的三大指标之一,是沥青最基本的性能指标,在特定温度条件下测试沥青胶结料的软硬程度,来衡量沥青的高温性能。布氏黏度实验(即布洛克菲尔德 Brookfield 黏度实验)是用来测量沥青胶结料在高温状态下表观黏度的一种实验方法。通过测量沥青胶结料的剪应力与剪应变率的比值得到沥青胶结料的黏度(mPa·s)。

分别将占沥青质量 0%、1%、2%、3%和 4%的紫外光吸收剂掺入 SBS 改性沥青中,测试其软化点和 135℃ 旋转黏度,结果见表 3。

表 3 不同掺量紫外光吸收剂对 SBS 改性沥青的影响

掺量(外掺)/%	0	1	2	3	4
135℃ 旋转黏度/(mPa·s)	1975	1937	1775	1687	1500
软化点/℃	78.2	77.1	74.6	73.6	72.4

由表可知,随着紫外光吸收剂掺量的增加,沥青的 135℃ 旋转黏度逐渐减小,软化点逐渐减小。表明随紫外光吸收剂掺量的增加沥青胶结料变软。

2.2 流变性能分析

2.2.1 温度扫描

沥青作为黏弹性材料如果能在低温状态下仍然保留一定的黏性成分以便能够松弛掉因温度变化产生的应力,将有利于增强抗裂能力^[3],所以沥青材料的低温性能跟黏弹性具有紧密的关联。由于沥青材料中存在黏性成分,当对材料输入正弦应力时,所产生的正弦应变响应并不能与之同步,会产生一个滞后角,即相位角 δ 。 δ 反映材料的黏弹比例,纯黏性流体的 δ 为 $\pi/2$,纯弹性材料的 δ 为 0,而多数黏弹性材料的 δ 在 0 到 $\pi/2$ 之间^[4]。低温时,沥青材料的 δ 越大越好,从而增强其流动性能,通过流动的方式松弛材料收缩引起的拉应力,从而减少低温裂缝。沥青在低温条件下与原样沥青相比,需要更长的时间来松弛由于温度或者荷载产生的应力,所以紫外

老化后的沥青在低温条件下更容易发生破坏^[5]。SHRP 动态剪切试验采用车辙因子 $G^*/\sin\delta$ 作为衡量沥青胶结料的高温稳定性指标。 $G^*/\sin\delta$ 越大,胶结料抵抗车辙变形的能力越强^[6]。

温度对改性沥青流变性能的影响见图 1。由图 1(a)可知,在高温条件下,沥青胶结料的 $G^*/\sin\delta$ 随紫外光吸收剂掺量的增大而减小,表明紫外光吸收剂掺量过多会对沥青胶结料的高温性能产生负面影响;但在低温下, δ 随着紫外光吸收剂掺量的增加而增加,表明紫外光吸收剂能增强沥青胶结料的低温抗裂性能。

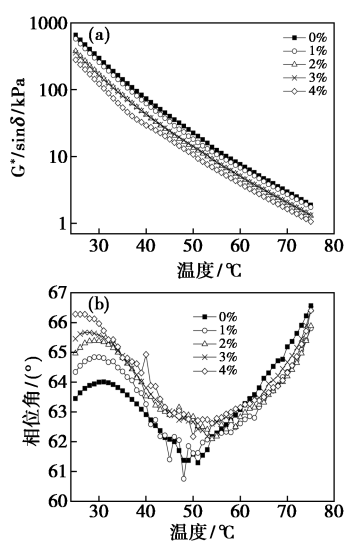


图 1 温度对改性沥青流变性能的影响
[(a)车辙因子;(b)相位角]

2.2.2 重复蠕变

老化前的重复蠕变试验结果见表 4。由表可知,在两个应力水平下,平均恢复率 R 整体呈递减趋势,说明紫外光吸收剂使改性沥青在每个应力水平下、蠕变后平均恢复率变小。对应的,不可恢复蠕变柔量 J_{nr} 随着紫外光吸收剂的增加而增大,蠕变

表 4 老化前的重复蠕变试验结果

掺量/ %	平均恢 复率/%	平均恢 复率/%	不可恢复 蠕变柔量/%	不可恢复 蠕变柔量/%
	R0.1	R3.2	Jnr0.1	Jnr3.2
0	84.31205	71.18033	0.121087	0.2514347
1	84.54011	82.58821	14.793900	17.7921560
2	82.99587	77.37402	18.741900	27.2715940
3	76.54940	72.66431	29.593600	37.8830000
4	78.67412	66.45129	34.822700	60.1010630

注:R0.1 为 100Pa 应力水平下的平均恢复率;R3.2 为 3200Pa 应力水平下的平均恢复率;Jnr0.1 为 100Pa 应力水平下的不可恢复蠕变柔量;Jnr3.2 为 3200Pa 应力水平下的不可恢复蠕变柔量。

恢复后不可恢复的形变程度增大。这意味着紫外光吸收剂使沥青的蠕变恢复能力降低,高温抗变形能力衰减。

2.3 抗老化性能分析

将不同掺量(0%、1%、2%、3%和 4%)的紫外光吸收剂掺入 SBS 沥青后,在紫外环境模拟箱中进行光老化 4d,模拟箱中的平均紫外光强度为 $12\text{mW}/\text{cm}^2$ 。取老化后的沥青样品进行实验。

2.3.1 黏度、软化点老化性能

采用黏度老化指数对老化后的沥青样品进行表征,黏度老化指数 C_1 按式(1)计算,结果见表 5。

$$C_1 = \lg \lg(\eta_b \times 10^3) - \lg \lg(\eta_a \times 10^3) \quad (1)$$

式中, η_a 、 η_b 分别为老化前后的黏度^[7], $\text{Pa}\cdot\text{s}$ 。

表 5 黏度、软化点的老化指数

编号	掺量/ %	老化前 黏度/ ($\text{mPa}\cdot\text{s}$)	老化后 黏度/ ($\text{mPa}\cdot\text{s}$)	老化前 软化点/ °C	老化后 软化点/ °C	C_1	软化点 差值
A	0	1975	2275	78.2	78.0	0.008019	0.2
B	1	1937	2175	77.1	74.7	0.006599	2.4
C	2	1775	1912	74.6	73.3	0.004295	1.3
D	3	1687	1837	73.6	71.3	0.004950	2.3
E	4	1500	1612	72.4	70.9	0.004255	1.5

由表可知, C_1 为 $A>B>D>C>E$,说明随着紫外光吸收剂的加入, C_1 降低,提高了沥青的抗紫外老化能力,当掺量为 4%时,沥青的紫外老化程度最低。

由表还可知,软化点老化前后的差值变化为 $B>D>E>C>A$,说明紫外光吸收剂的加入,对沥青软化点产生了负面作用,所以,要结合其他指标选择一个能够平衡各项的掺量,并不是越多越有利。

2.3.2 弯曲蠕变性能

利用弯曲梁流变仪测定的低温劲度是研究沥青胶结料低温抗开裂性能的关键指标。小梁弯曲蠕变试验结合动态剪切试验可以更全面评价沥青胶结料的劲度模量。因为沥青路面低温开裂是在沥青路面使用一定时间后,沥青材料出现老化,蠕变劲度增大时出现的,所以研究沥青的低温开裂性能应该采用老化后的沥青,对其进行低温弯曲蠕变试验(BBR),结果见表 6。

由表可知,掺加紫外光吸收剂后,随着掺量的增大,蠕变劲度递减,表明沥青的脆性降低,即抗开裂性能增强。蠕变速率值的递增也证明了这一点。

(下转第 153 页)