

纳米 TiO₂ 改性沥青的路用性能与抗老化效果研究

樊 亮^{1,2} 裴金荣³ 李永振¹

(1.山东省交通科学研究院,济南 250031;2.高速公路养护技术交通行业重点实验室,
济南 250031;3.山东英才学院,济南 250000)

摘 要 基于纳米材料的应用理念,采用纳米二氧化钛(TiO₂)粉体对 2 种标号的石油沥青进行了改性研究,采用常规路用检测方法、短期热老化(TFO)、紫外光老化方法和流变测试手段,对纳米 TiO₂ 改性沥青进行了评价。研究结果表明,以纳米 TiO₂ 为改性剂,以 70 号、90 号沥青为基础沥青,制得纳米 TiO₂ 改性沥青-70、纳米 TiO₂ 改性沥青-90。在纳米 TiO₂ 用量为 3.5%(wt,质量分数)条件下,制得的纳米 TiO₂ 改性沥青-70、纳米 TiO₂ 改性沥青-90 的针入度分别为 60.0/0.1mm、79.0/0.1mm,软化点分别为 48.1℃、45.7℃,60℃黏度分别为 362Pa·s、208Pa·s,在紫外老化 5h,疲劳时间分别达到 620s、672s。从路用性能规定的常规指标来看,纳米 TiO₂ 改性效果远比普通矿粉填料效果突出,提高了沥青的耐疲劳性能和耐热老化性能,提高了沥青的抗紫外老化能力;与聚合物改性沥青相比,纳米 TiO₂ 对沥青高温性能提升幅度有限,对改性沥青的延展性有消极影响。

关键词 纳米二氧化钛,改性沥青,路用性能,热老化,紫外老化

Study on road performance and anti-aging effect of nano TiO₂ modified asphalt

Fan Liang^{1,2} Pei Jinrong³ Li Yongzhen¹

(1.Shandong Transportation Institute,Jinan 250031;2.Highway Maintenance Technology
Key Laboratory for Transportation Industry,Jinan 250031;3.Shandong Yingcai University,
Jinan 250000)

Abstract Based on the application concept of nano-materials,two kinds of petroleum asphalt were modified by nano-titanium dioxide (TiO₂) powder.The modified asphalt was evaluated by conventional road testing method,short-term thermal aging (TFO),ultraviolet aging method and rheological testing method.Nano-TiO₂ modified asphalt-70 and nano-TiO₂ modified asphalt-90 were prepared by using nano-TiO₂ as modifier and 70 and 90 asphalt as base asphalt.When the content of nano-TiO₂ was 3.5% (mass fraction),the penetration of asphalt-70 and asphalt-90 were 60.0/0.1mm and 79.0/0.1mm respectively,the softening point were 48.1℃ and 45.7℃ respectively,the viscosity at 60℃ were 362Pa·s and 208Pa·s respectively,and the fatigue time reached 620s and 672s respectively after 5h of ultraviolet aging.According to the conventional index of pavement performance,the effect of nano-TiO₂ modification was much more outstanding than that of ordinary mineral powder filler,and it can improve the fatigue resistance and heat aging resistance of asphalt,and improved the anti-ultraviolet aging ability of asphalt. But compared with polymer modified asphalt,nano-TiO₂ had a limited improvement in high temperature performance of asphalt,and had a negative impact on the ductility of modified asphalt.

Key words nano-titanium dioxide,modified asphalt,road performance,thermal aging,ultraviolet aging

在高聚物中加入纳米材料是制备高性能、高功能复合材料的重要手段之一。与传统的复合材料相比,由于纳米颗粒带来的表面和界面效应,纳米复合材料具有优于相同化学成分复合材料的力学性质和热性能^[1]。在塑料制品中,添加纳米粒子是一种全新的增韧增强改性措施,纳米粒子可以与基体紧密结合,在

受到外力条件下,粒子不易与基体脱离,而且因为应力场的相互作用,在基体内产生很多的微变形区,吸收大量能量,从而达到增韧和增强的目的^[2]。

美国、南非等国家较早开展了纳米改性沥青研究,着重于实现路面的功能化,如尾气降解、抗紫外能力等^[3]。我国更多关注纳米材料对沥青混合料路用

性能的改善,如采用纳米二氧化硅(SiO_2)、纳米二氧化钛(TiO_2)、纳米碳酸钙(CaCO_3)改性沥青等^[4-5],研究表明纳米材料的加入显著改善了沥青的高温稳定性和低温抗裂性;纳米碳酸钙在 70 号基质沥青中用量为 8%条件下,可提高沥青混合料的高温动稳定度^[6]。针对高紫外线辐射强度的高原地区应用要求,我国科研人员已开始探索研究具有抗紫外功能的改性沥青,相对于有机类紫外吸收剂(苯酮类化合物、苯并三唑类、水杨酸脂类等),无机纳米粉体作为吸收剂具有更好的耐候性和热稳定性,因此在应用领域受到科研人员的青睐。高丽等^[7]研究了层状双羟基复合金属氢氧化物(LDHs)和 2 种抗紫外吸收剂复合改性对沥青抗老化性能的影响,并证明在抗紫外屏蔽剂与抗紫外吸收剂协同作用条件下,抗紫外效果更明显。何东坡等^[8]以纳米 TiO_2 为抗紫外剂加入到沥青中,研究结果表明纳米 TiO_2 可以使沥青紫外老化后的指标更优于原基质沥青,并且不同的纳米 TiO_2 的改善效果不同。李文卒等^[9]选用了一种超分子紫外阻隔材料的紫外屏蔽剂,发现超分子紫外阻隔材料既能改善基质沥青的抗紫外老化性能,也能明显地提高沥青的抗紫外老化性能,并且还能提高沥青混合料的抗车辙性能。

纵观文献,对纳米改性沥青的研究主要关注纳米粉体对沥青和沥青混合料的性能影响,并未对沥青的路用性能进行较为全面的比较和评价。本研究基于制备技术成熟、在其他领域应用广泛且效果显著的无机纳米 TiO_2 粉体,借鉴其在其他领域的经验,开展沥青改性、抗热老化和抗紫外老化的探究,以突出其与普通无机填料、聚合物改性剂的不同,体现出其功能化的特点。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

纳米 TiO_2 粉体(锐钛矿型,具体指标见表 1),山东省莱阳子西莱环保科技有限公司。

表 1 纳米 TiO_2 粉体的指标^①

颜色	平均粒径 (XRD 法)/nm	平均粒径 (XRD 法)/nm	含水量/ %	TiO_2 含量/%	光催化 效率/%
白色	10	11	2.95	>90	64.8

注:①由山东省分析测试中心检测。

沥青(中海油 36-1 重交沥青 70 号、90 号,A 级),中海油有限公司。

电热恒温干燥箱(YLA-2000 型),潍坊精鹰医疗

器械有限公司;电动搅拌器(R50 型),上海弗鲁克公司;高速剪切机(Fluko-FA25 型),上海弗鲁克公司;高压汞灯(1kW350MM 型),旭普瑞公司;动态剪切流变仪(AR2000ex 型),美国 TA 公司;数显式沥青针入度测定仪(WSY-026 型)、数显式沥青软化点测定仪(WSY-025E 型)、沥青延度测定仪(LYY-10A-CL 型)、沥青黏度测定仪(WSY-049B 型)、沥青薄膜烘箱(82-A 型),无锡石油仪器设备有限公司;沥青紫外老化试验箱(QUV/spray 型),美国 Q-LAB 公司。

1.2 样品的制备

称取 70 号沥青,采用电热恒温干燥箱(YLA-2000 型,潍坊精鹰医疗器械有限公司)加热融化,分别按 1.5%(wt,质量分数,下同)、2.5%、3.5%、5.5%添加纳米 TiO_2 粉体,采用电动搅拌器(R50 型,上海弗鲁克公司)搅拌均匀,使两者充分混合,采用高速剪切机(Fluko-FA25 型,上海弗鲁克公司)进行高速剪切混合,转速为 5000r/min,保持时间 25min,即制得分散均匀的纳米 TiO_2 改性沥青-70。采用以上相同的制备工艺,以 90 号沥青为基质沥青,即制得分散均匀的纳米 TiO_2 改性沥青-90。

1.3 样品的测试

1.3.1 常规检测

按照 JTG E20—2011《公路工程沥青及沥青混合料试验规程》^[10]检测纳米 TiO_2 改性沥青的常规指标,采用数显式沥青针入度测定仪[(WSY-026 型)、数显式沥青软化点测定仪(WSY-025E 型)、沥青延度测定仪(LYY-10A-CL 型)、沥青黏度测定仪(WSY-049B 型),无锡石油仪器设备有限公司]对样品的针入度、软化点、延度和黏度进行测试。

1.3.2 紫外老化测试

称取 50g 纳米 TiO_2 改性沥青加热后倒入不锈钢盘(内径 14cm,深 1cm)内,形成均匀薄膜;采用高压汞灯(1kW350MM 型,旭普瑞公司),紫外线集中在 365nm 处,在照射时间分别为 0h、3h、5h、7h 条件下,采用沥青紫外老化试验箱(QUV/spray 型,美国 Q-LAB 公司),对薄膜进行紫外老化测试。

1.3.3 多应力重复蠕变回复测试

参照 ASTM D7405—10a 方法,采用动态剪切流变仪(AR2000ex 型,美国 TA 公司)对样品进行多应力重复蠕变回复性能测试,获取 50℃,0.1kPa 和 3.2kPa 应力水平条件下的不可恢复蠕变柔量($J_{\text{nr}@0.1kPa}$ 、 $J_{\text{nr}@3.2kPa}$),以此表征样品的高温抗变形能力。

1.3.4 疲劳性能测试

采用动态剪切流变仪 (AR2000ex 型, 美国 TA 公司) 对样品进行疲劳性能测试, 样品放置在 Φ8mm 平行板上, 厚度为 2mm, 采用应变控制模式, 应变为 10%, 角速度 $\omega=10\text{rad/s}$, 温度 20℃。通过复数模量 (G^*) 与扫描时间的曲线关系, 获得初始模量 (G_0^*) 衰减至 50% 条件下 (即 50% G_0^*) 对应的横坐标位置为样品的疲劳寿命的数据。

1.3.5 老化性能测试

采用沥青薄膜烘箱 (82-A 型, 无锡石油仪器设备有限公司) 对纳米 TiO₂ 改性沥青进行短期热老化 (TFO), 计算短期热老化后的沥青残留针入度比、软化点倍率和黏度倍率, 来表征不同纳米 TiO₂ 用量制得的纳米 TiO₂ 改性沥青的老化性能变化情况。其中, 残留针入度比按照 JTG E20—2011 规程规定方法进行, 软化点倍率为“老化后软化点/老化前软化点”之比值, 黏度倍率为“老化后黏度/老化前

黏度”之比值。

2 结果与讨论

2.1 常规指标分析

纳米 TiO₂ 改性沥青的常规指标见表 2。从表 2 可知, 随着纳米 TiO₂ 粉体用量的增加, 纳米 TiO₂ 改性沥青的针入度降低, 软化点和 60℃ 黏度增加, 特别是黏度指标增长明显, 说明纳米 TiO₂ 有利于高温路用纳米 TiO₂ 改性沥青性能的提升, 在纳米 TiO₂ 用量大于 3.5% 后, 2 种纳米 TiO₂ 改性沥青的针入度均呈下降态势, 在沥青的延展性上, TiO₂ 粉体的添加会降低纳米 TiO₂ 改性沥青的延度, 以 70 号沥青为基质沥青的纳米 TiO₂ 改性沥青-70 更为明显, 在纳米 TiO₂ 用量为 3.5% 条件下, 制得的纳米 TiO₂ 改性沥青-70、纳米 TiO₂ 改性沥青-90 的针入度分别为 60.0/0.1mm、79.0/0.1mm, 软化点分别为 48.1℃、45.7℃, 60℃ 黏度分别为 362Pa·s、208Pa·s。

表 2 纳米 TiO₂ 改性沥青的常规指标

检测项目	TiO ₂ 在 70 号沥青中用量/%					TiO ₂ 在 90 号沥青中用量/%				
	0	1.5	2.5	3.5	5.5	0	1.5	2.5	3.5	5.5
针入度/0.1mm	68.0	70.0	63.0	60.0	55.0	92.0	82.0	84.0	79.0	75.0
软化点/℃	47.4	47.4	48.0	48.1	49.6	44.0	44.3	45.0	45.7	44.9
60℃黏度/(Pa·s)	254	321	303	362	354	165	192	199	208	227
10℃延度/cm	27.0	21.1	19.7	16.4	16.4	>100	>100	>100	>100	>100
TFO 质量损失/%	-0.052	-0.128	-0.093	-0.019	-0.011	-0.079	-0.091	-0.115	-0.142	-0.152
残留物针入度比/%	68	64	68	73	80	71	76	79	80	71
10℃残留物延度/cm	7.0	6.9	7.1	6.3	9.0	62.2	21.6	22.1	23.2	16.3
残留物软化点/℃	51.2	52.0	52.1	52.8	52.8	47.8	49.1	49.4	49.0	49.0
60℃残留物黏度/(Pa·s)	524	553	605	605	655	289	307	320	334	372

2.2 不同添加物对针入度和软化点的影响

采用沥青混合料中常用的石灰岩矿粉与纳米 TiO₂ 制得的纳米 TiO₂ 改性沥青的针入度、软化点进行分析比较。纳米 TiO₂ 与石灰岩矿粉对沥青针入度和软化点的影响见图 1。从图可以看出, 纳米 TiO₂ 在用量为 5.5% 以内条件下, 纳米 TiO₂ 改性沥青的针入度呈迅速衰减和软化点迅速升高态势, 而石灰岩矿粉对沥青的针入度、软化点的影响曲线斜率明显较小^[11], 在石灰岩矿粉用量为 40%~50% 范围内, 才能达到添加纳米 TiO₂ 3.5%~5.0% 具有的针入度、软化点。从而说明, 虽然石灰岩矿粉粒度小于 0.075mm, 为微米级矿物粉体, 但粒度远大

于纳米 TiO₂; 纳米 TiO₂ 具有的小尺寸特点, 更容易赋予沥青更大的稠度和强度。

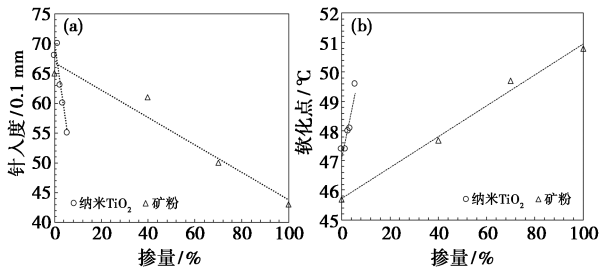


图 1 纳米 TiO₂ 与石灰岩矿粉对沥青针入度和软化点的影响
[(a) 针入度; (b) 软化点]

尽管 TiO_2 纳米粉体加入沥青中,具有比石灰岩矿粉更好的增稠效果,其软化点、黏度升高,针入度降低,但与笔者前期制备的苯乙烯-丁二烯-苯乙烯(SBS)聚合物改性沥青相比^[12],其对沥青的软化点增效、黏度的增长效果还是有限的。纳米 TiO_2 改性沥青与 SBS 改性沥青的软化点对比见图 2。从图可以看出,在 SBS 掺量为 4.0% 条件下, SBS 改性沥青的软化点较基质沥青增幅近 20°C ,而添加纳米 TiO_2 对纳米 TiO_2 改性沥青软化点的增幅效果则相对微弱,而且延展性不如 SBS 改性沥青优越。研究结果说明,无机改性和聚合物改性仍然存在质的不同,毕竟无机纳米粉体并不能为基质沥青提供更多的大分子链段,在界面相容性、影响材料微观力学行为机制上存在显著的区别。

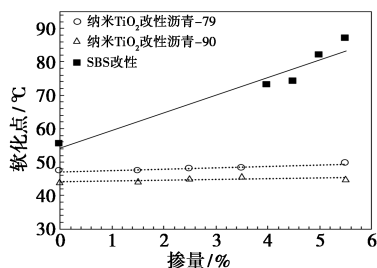


图 2 纳米 TiO_2 改性沥青与 SBS 改性沥青的软化点对比图

2.3 蠕变柔量分析

采用多应力重复蠕变回复试验获得的不可恢复蠕变柔量($J_{\text{nr}@0.1\text{kPa}}$ 、 $J_{\text{nr}@3.2\text{kPa}}$),如果 J_{nr} 越来越小,表示沥青在相应应力水平条件下,发生的蠕变变形越小,高温稳定性相对较好。纳米 TiO_2 改性沥青的不可恢复蠕变柔量图见图 3。从图可以看出, TiO_2 的加入对沥青的不可恢复蠕变柔量是有影响的,但是规律性不太明确;对 70 号沥青, TiO_2 的加入降低了 $J_{\text{nr}@0.1\text{kPa}}$ 、 $J_{\text{nr}@3.2\text{kPa}}$ 值,而 90 号沥青, TiO_2 的加入使 $J_{\text{nr}@0.1\text{kPa}}$ 、 $J_{\text{nr}@3.2\text{kPa}}$ 值上下波动,在纳米 TiO_2 用量为 3.5% 条件下,纳米 TiO_2 改性沥青-70 的 $J_{\text{nr}@0.1\text{kPa}}$ 、 $J_{\text{nr}@3.2\text{kPa}}$ 值分别为 32kPa、35kPa; 纳米 TiO_2 改性沥青-90 的 $J_{\text{nr}@0.1\text{kPa}}$ 、 $J_{\text{nr}@3.2\text{kPa}}$ 值分别为 104.0kPa、110.0kPa。综合来看,如果按照路用性能所要求的沥青物理指标讨论,纳米 TiO_2 粉体改性并不能带来聚合物类改性沥青同样优良的高低温度性能,对高温性能的改善有限,对延展性能有消极影响。对纳米粉体改性沥青的评价应更关注与行为过程相关的物理性质,如老化指标、疲劳指标,以及纳米效应可能带来的功能化表现。

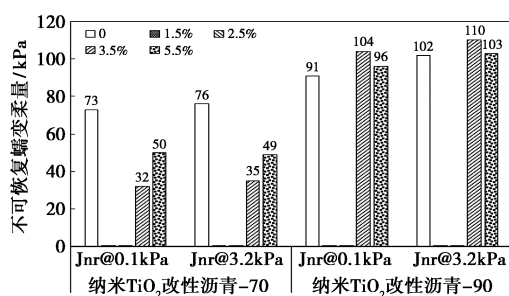


图 3 纳米 TiO_2 对改性沥青的不可恢复蠕变柔量的影响

2.4 疲劳时间分析

理论上,在纳米 TiO_2 一定用量为填料条件下,可以提高聚合物体系的韧性和耐疲劳性能,这种技术多用在塑料的增韧增强^[13]。按照模量衰减至初始模量 G_0^* 的 50% 条件下,相应的加载次数,即 50% G_0^* 对应的加载次数为疲劳时间^[14]。纳米 TiO_2 用量对改性沥青疲劳时间的影响见图 4。从图可以看出,纳米 TiO_2 对沥青的抗疲劳性能是有影响的,在纳米 TiO_2 用量为 3.5%、5.5% 的条件下,纳米 TiO_2 改性沥青-70 和纳米 TiO_2 改性沥青-90 的疲劳时间分别为 646s、562s 和 714s、661s,添加纳米 TiO_2 能够提高纳米 TiO_2 改性沥青-70 和纳米 TiO_2 改性沥青-90 的疲劳时间,而且纳米 TiO_2 改性沥青-90 的疲劳时间大于纳米 TiO_2 改性沥青-70。这是由于 90 号石油沥青标号高,以此为基础制备的改性沥青在相同纳米 TiO_2 掺量范围内均体现出比纳米 TiO_2 改性沥青-70 具有更好的疲劳性能,且 2 种改性沥青均在纳米 TiO_2 用量为 3.5% 条件下具有最大的疲劳时间。

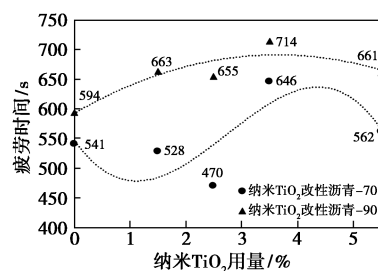


图 4 纳米 TiO_2 用量对改性沥青疲劳时间的影响

2.5 热老化和紫外老化分析

沥青老化是指在高温、氧气和雨水等条件下,沥青发生挥发、氧化和分解等物理及化学变化的过程,在老化形式上包括热老化和光氧老化,前者主要停留在沥青混合料拌合、摊铺阶段,后者则主要发生在路面服役阶段,主要表现为紫外老化^[15]。纳米 TiO_2 改性沥青的残留针入度、质量损失、软化点和黏度等老化指数见表 2。从表 2 可知,纳米 TiO_2 改

性沥青的质量变化数据显示,在老化过程中的质量变化模式,均为质量损失为主,体现为沥青中的轻组分的蒸发损失,残留针入度随着纳米 TiO₂ 用量的增加呈增大趋势,在纳米 TiO₂ 用量为 3.5% 条件下,纳米 TiO₂ 改性沥青-70 的残留针入度为 73%,大于基质 70 号沥青的 68%,增长 7.4%;纳米 TiO₂ 改性沥青-90 的残留针入度为 80%,大于基质 90 号沥青的 71%,增长 12.7%。一般而言,残留针入度比越大,反映出沥青在热老化过程中性质变化越小,也说明纳米 TiO₂ 对沥青的热老化过程有了积极的影响,提高了改性沥青的耐热老化性能。

TiO₂ 改性沥青的热老化后软化点倍率及黏度倍率图见图 5。从图可以看出,随着纳米 TiO₂ 用量的增加,TiO₂ 改性沥青的软化点倍率、黏度倍率整体呈下降趋势,特别是黏度倍率下降较明显,在纳米 TiO₂ 用量为 3.5% 条件下,纳米 TiO₂ 改性沥青-70、纳米 TiO₂ 改性沥青-90 的软化点倍率分别为 1.10 和 1.07,黏度倍率分别为 1.67 和 1.61。一般意义上,沥青经过 TFO 老化过程,其软化点、黏度都是增长的,增长越大,说明其耐老化性能较弱,而 TiO₂ 则可以有效延缓这种老化所致的黏度过分提高行为,结合残留针入度比指标,可以认为纳米 TiO₂ 可以有效地提高沥青的耐热老化能力。

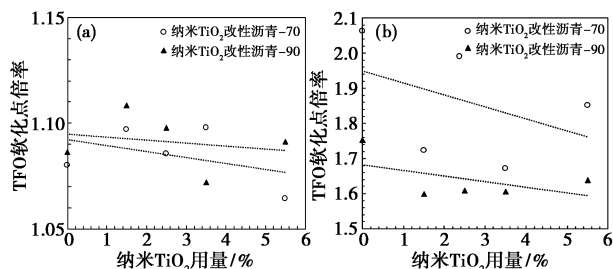


图5 TiO₂ 改性沥青的热老化后软化点倍率及黏度倍率图

[(a)软化点倍率;(b)黏度倍率]

研究发现,经紫外老化后的石油沥青与 TFO 热老化后的样品状态略有不同,其表面不像 TFO 热老化后的沥青那样粘手,且表面浮有一层收缩后薄膜痕迹,而是表面分布细小的裂纹,这明显是紫外线带来的老化硬化现象。

TiO₂ 改性沥青紫外老化后的疲劳性能图见图 6。从图可以看出,在同一老化条件下,不同纳米 TiO₂ 掺量制得的改性沥青疲劳性能变化规律较为离散,在紫外老化 5h,纳米 TiO₂ 用量为 3.5% 条件下,纳米 TiO₂ 改性沥青-70、纳米 TiO₂ 改性沥青-90 的疲劳性能最佳,疲劳时间分别达到 620s、672s,总

体而言;在紫外老化 5h、7h,纳米 TiO₂ 用量 1.5%~3.5% 条件下,改性沥青的疲劳性能都优于基础石油沥青。

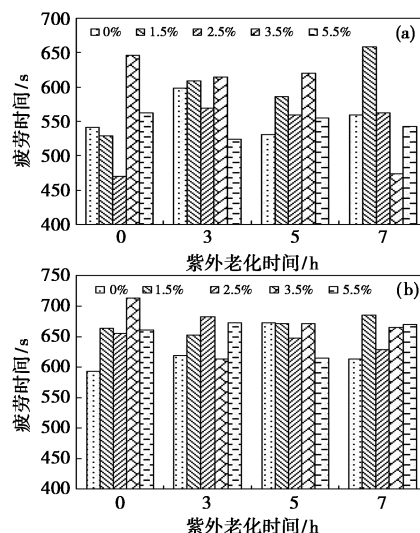


图6 TiO₂ 改性沥青紫外老化后的疲劳性能图
[(a)纳米 TiO₂ 改性沥青-70;(b)纳米 TiO₂ 改性沥青-90]

3 结论

以纳米 TiO₂ 为改性剂改性沥青,以 70 号、90 号沥青为基础沥青,成功制得纳米 TiO₂ 改性沥青-70、纳米 TiO₂ 改性沥青-90。在纳米 TiO₂ 用量为 3.5% 条件下,制得的纳米 TiO₂ 改性沥青-70、纳米 TiO₂ 改性沥青-90 的针入度分别为 60.0/0.1mm、79.0/0.1mm,软化点分别为 48.1℃、45.7℃,60℃黏度分别为 362Pa·s、208Pa·s,在紫外老化 5h,疲劳时间分别达到 620s、672s。从路用性能规定的常规指标来看,改性后的沥青远比普通矿粉填料效果突出,耐疲劳性能和耐热老化性能得到提高,有效延缓了热老化所致的软化点,但与聚合物改性沥青相比,纳米 TiO₂ 对沥青高温性能提升如软化点增效、黏度增长的效果有限,对改性沥青的延展性有消极影响。

参考文献

- [1] 樊亮,张玉贞,刘延军,等.纳米材料与技术 在沥青路面中的应用研究进展[J].材料导报,2010,24(12):72-75.
- [2] 刘吉平,郝向阳.聚合物基纳米改性材料[M].北京:科学出版社,2009,9-10.
- [3] 彭子茂.纳米改性沥青混合料路用性能研究[J].公路与汽运,2017(3):70-72,83.
- [4] 孙培,韩森,张洪亮,等.纳米 CaCO₃/SBR 复合改性沥青及混合料的高温性能[J].材料导报,2016,30(8):122-126.

(下转第 265 页)