

文章编号:1672-9331(2020)02-0010-08

纳米 $\text{TiO}_2/\text{MMT/SBR}$ 复合改性沥青抗老化性能评价及机理分析

刘朝晖, 廖美捷, 柳力, 刘靖宇, 李盛

(长沙理工大学 交通运输工程学院, 湖南 长沙 410114)

摘要: 针对西部高原地区年平均气温低、紫外线辐射强, 沥青路面易产生老化的问题, 采用纳米 $\text{TiO}_2/\text{MMT/SBR}$ 改性剂制备复合改性沥青, 通过高温动态剪切、低温弯曲梁流变和布氏旋转黏度试验对改性沥青热氧老化、光氧老化前后的流变性能进行评价, 利用红外光谱试验揭示改性剂的作用机理。结果表明: 纳米 $\text{TiO}_2/\text{MMT/SBR}$ 复合改性沥青高温性能、低温性能及抗老化性能得到改善; 分析改性沥青羰基指数可知纳米 TiO_2/MMT 、纳米 $\text{TiO}_2/\text{MMT/SBR}$ 组试样的抗老化性能远优于其他组合, 通过分析砜基、砜类官能团含量可知 MMT 能抑制亚砜基进一步氧化成砜类。

关键词: 复合改性沥青; 光氧老化; 热氧老化; 流变性能; 电镜扫描

中图分类号: U414

文献标识码: A

Aging resistance evaluation and mechanism analysis of nano- $\text{TiO}_2/\text{MMT/SBR}$ composite modified asphalt

LIU Zhao-hui, LIAO Mei-Jie, LIU li, LIU Jing-yu, LI Sheng
(School of Traffic and Transportation Engineering, Changsha University of Science & Technology, Changsha 410114, China)

Abstract: To the problems of low annual average temperature and strong ultraviolet radiation causing asphalt pavement aging easily in the western plateau area, nano- $\text{TiO}_2/\text{MMT/SBR}$ modifiers were chosen to prepare composite modified asphalt. The rheological properties of modified asphalt before and after aging were evaluated by high-temperature dynamic shear, low-temperature bending beam and Brinell rotating viscosity tests. The mechanism of the modifiers was revealed by the infrared spectrum test. The results show that the high temperature, low temperature and anti-aging properties of nano- $\text{TiO}_2/\text{MMT/SBR}$ composite asphalt are improved. nano- TiO_2/MMT and nano- $\text{TiO}_2/\text{MMT/SBR}$ samples have better anti-aging properties than other combinations after analyzing the carbonyl index of modified asphalt. By analyzing the content of sulfoxide and sulfone functional groups, MMT can inhibit sulfoxide group from being oxidized to sulfones.

Key words: modified asphalt; photo oxidative aging; thermo oxidative aging; rheological property; scanning electron microscope

收稿日期: 2019-09-08

基金项目: 长沙理工大学智能道路与车路协同湖南省重点实验室开放基金资助项目(kfj180703)

通讯作者: 刘朝晖(1968—), 男, 湖南邵阳人, 长沙理工大学教授, 主要从事道路工程方面的研究。

E-mail: 723772885@qq.com

随着西部地区高速公路的迅猛发展,研究适用于西部地区气候条件的沥青成为热点。在西部高温和高紫外线辐射的情况下,沥青在使用过程中不可避免地会发生热氧老化和光氧老化,使沥青的使用性能退化从而降低了路面的使用寿命。

针对沥青的老化问题,Liao 等^[1]采用纳米二氧化钛(TiO₂)和炭黑对沥青的抗老化性能进行了研究,发现纳米 TiO₂ 可以反射紫外线从而延缓光氧老化; Yamaguchi 等^[2]采用炭黑作为沥青的抗紫外老化剂,结果表明炭黑对于沥青的抗紫外老化性能有所提升; Cong 等^[3]采用两种抗氧化剂和两种紫外吸收材料对 SBS 抗氧化性能进行了研究,结果表明抗氧化剂能够提高 SBS 改性沥青的抗热氧老化能力,两种紫外吸收剂能够改善沥青的光稳定性; 冯振刚等^[4]详细解释了 UV 吸收材料的工作原理: 紫外线中的高能光子大部分能够被紫外吸收材料吸收,将紫外线光子能量转变成热能,使得沥青不会再受到紫外线的作用而发生氧化反应,从而提升沥青的抗紫外老化能力; Zhang 等^[5]等通过研究发现,蒙脱土(MMT)和橡胶复合材料中,MMT 与沥青产生的“桥连”作用会阻碍沥青分子链的运动,且随着掺量的增加,MMT 在高速剪切下分散成纳米级片层黏附在沥青微观表面,修补沥青的高峰低谷,与沥青形成纳米复合结构,有效隔绝氧气从而提高改性沥青的抗老化性能; 王金刚等^[6]、孙思萌等^[7]利用针入度、软化点、延度、高温动态剪切(DSR)等试验也对 MMT 改性沥青的性能进行了研究,发现掺入 MMT 可提高沥青的高温稳定性能和抗老化性能,还可减缓沥青性能的衰减,提高耐久性。

为提高沥青的抗老化性能和低温性能,本研究选用能增强沥青抗热氧老化性能的 MMT、增强抗光氧老化性能的纳米 TiO₂ 以及能极大提高沥青低温性能的丁苯橡胶(SBR),通过高速剪切法制备复合改性沥青^[8,9]。拟对掺有单种改性剂、两两组合改性剂、三元复合改性剂的改性沥青,分别进行旋转薄膜烘箱和压力老化试验(PAV)、旋转薄膜烘箱和紫外线老化试验(UV)以模拟沥青的热氧老化和光热氧老化。通过高温剪切试验(DSR)、低温弯曲梁试验(BBR)和沥青旋转黏度试验(RV)测试改性沥青老化前后流变性能变化,分析三种改性剂的抗老化效果,并用傅里叶红外

光谱法(FTIR)揭示三种改性剂的相互作用和改性机理。

1 试验材料及制备工艺

1.1 试验材料

1) 70# 基质沥青。

选用的沥青为东海牌金陵石化 70# A 级基质沥青,其技术指标测定结果见表 1。

表 1 70# 基质沥青的性质

Table 1 Properties of 70# matrix asphalt

针入度(25 ℃, 100 g, 5 s)/(0.1 mm)	软化点/℃	延度(15 ℃, 5 cm/min)/cm	针入度指数 PI
69.8	48.5	>100	-1.1

2) 纳米 TiO₂。

选用的纳米 TiO₂,锐钛矿/金红石质量比 80/20,基本颗粒的平均面积约为 21 nm。其性质指标见表 2。

表 2 纳米 TiO₂ 的性质

Table 2 Properties of nano-TiO₂

平均粒径/nm	压实密度/(g·cm ⁻³)	含水量(105 ℃下 2 h)/%
21	约 1.3	≤1.5

3) MMT。

选用的 MMT 产自山东颐和制药有限公司,为白色或者微黄色粉末,不溶于水、油及有机溶剂,其性质指标见表 3。

表 3 MMT 的性质

Table 3 Main technical indexes of MMT

外观	含量/%	堆积密度/(g·cm ⁻³)	表观密度/(g·cm ⁻³)	平均粒径/nm
白色或微黄色粉末	96~98	1.8	0.45	≤25

4) SBR。

SBR 是丁二烯与苯乙烯共聚而得到的高聚物,具有综合性能较好,强度较高,延伸率大,抗磨性和耐寒性较好的特点。本研究选用的 SBR 胶乳为白色聚合物膏状,采用苯乙烯含量的增加和丁二烯模量的两种无规共聚结合,固含量为 60%。

5) 纳米 TiO₂/MMT/SBR 改性沥青。

对改性后的沥青进行三大指标性能测试,具体性能指标见表4。

表4 纳米 $\text{TiO}_2/\text{MMT/SBR}$ 改性沥青的性能指标

Table 4 Main technical indexes of nano- $\text{TiO}_2/\text{MMT/SBR}$ modified asphalt

针入度(25 °C, 100 g, 5 s)/(0.1 mm)	软化点/°C	延度(5 °C, 5 cm/min)/cm
8.2	62.54	92.25

1.2 制备工艺

为了使纳米 $\text{TiO}_2/\text{MMT/SBR}$ 在沥青基体中充分、均匀的分散开来,避免团聚现象的发生,需要采用合理的沥青胶浆制备方法。目前可用于改性沥青制备的方法主要有高速剪切法、机械搅拌法和母液法三种。其中高速剪切法最为常用,本研究使用上海沪析实业有限公司的高速剪切乳化搅拌机。参考文献[10, 11],选取剪切速率为5 000 r/min,剪切温度170 °C,剪切时间40 min,发育温度150 °C,发育时间1.5 h。为研究三种改性剂的相互作用,本研究拟制备8组试样:① 70#基质;② 70#基质+SBR;③ 70#基质+纳米 TiO_2 ;④ 70#基质+MMT;⑤ 70#基质+纳米 TiO_2 +SBR;⑥ 70#基质+MMT+SBR;⑦ 70#基质+纳米 TiO_2 +MMT;⑧ 70#基质+纳米 TiO_2 +MMT+SBR。参考文献[12],本研究三种改性剂掺量分别为:4% SBR、1.5% 纳米 TiO_2 、4% MMT。

2 抗老化性能分析

2.1 热氧老化及光老化试验

沥青老化分为热氧老化和光氧老化,我国采用薄膜老化、旋转薄膜老化模拟沥青在拌和和铺筑过程中所发生的短期老化,引用美国SHRP开发的压力老化模拟长期老化,最终达到模拟沥青热氧老化的目的,而对于紫外老化尚没有合理的评价方法。为分析改性剂SBR、纳米 TiO_2 和MMT在复合改性沥青老化中的作用,本研究将8组沥青样品分别进行旋转薄膜加热(RTOFOT)+压力老化(PAV)以及旋转薄膜加热(RTOFOT)+紫外老化(UV)试验,以模拟沥青的热氧老化和光氧老化。

PAV试验是在100 °C的环境下配合20倍常压进行若干天老化,相当于路面使用5年的老化情况。研究表明紫外线对沥青老化的影响只能发生在沥青表层,表面以下的沥青继续硬化是由于表层结构破坏后在无直接光照的情况下氧化引起的,其速度要慢得多。试验中测试的是盘内全部沥青的指标,即表层老化沥青和下层未经紫外光老化的沥青充分混合后的指标。所以当表层沥青老化程度相同时,沥青膜越厚,未老化的沥青比例越大,指标下降幅度越小^[13],因此本研究控制所有紫外样品厚度为1.5 mm,紫外时间为108 h。

2.2 抗老化性能评价

本研究对8组热氧老化和光氧老化前后的样品分别进行动态剪切流变试验、低温弯曲梁流变试验和布氏旋转黏度试验(135 °C),探究三种改性剂对复合改性沥青老化前后流变性能的影响。

1) 动态剪切流变试验及分析。

采用动态剪切流变仪对8组热氧老化和光氧老化前后的样品分别进行温度扫描试验,结果如图1所示。

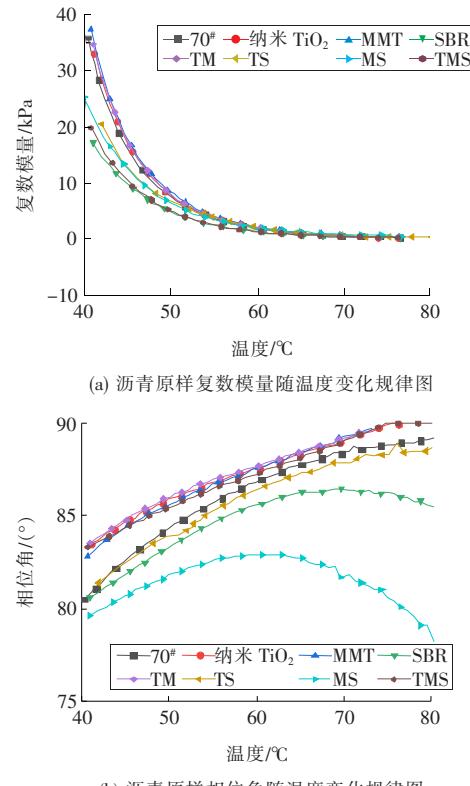


图1 沥青原样复数模量、相位角随温度变化规律

Fig. 1 Temperature dependence of complex modulus and phase angle of asphalt sample

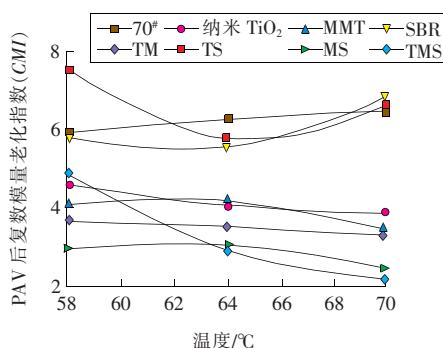
由图 1 可以看出: ① 8 组试样复数模量排序为: 纳米 TiO_2 +MMT>MMT>纳米 TiO_2 >基质>MMT+SBR>纳米 TiO_2 +MMT+SBR>纳米 TiO_2 +SBR>SBR。可见 MMT、纳米 TiO_2 改性剂均能提高沥青的高温性能且共同作用时效果更好, SBR 改性剂会使沥青的复数模量降低。② 添有 SBR 改性剂试样的相位角均低于基质沥青, SBR 与 MMT 共同作用时在高温区甚至出现了下降, 使沥青拥有更好的弹性恢复能力。纳米

TiO_2 、MMT 共同作用时会使沥青相位角增大, 继续添加 SBR 改性剂时相位角变化不大。

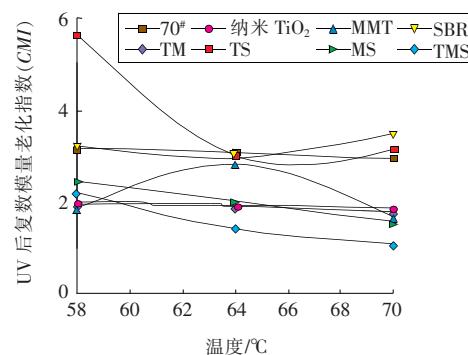
一般沥青老化后复数模量和车辙因子增大, 相位角减小, 本研究选取三个温度的复数模量和相位角, 采用复数模量老化指数(CMI)评价沥青老化性能, 详见图 2。

$$CMI = G^*/G_o^* \quad (1)$$

式中: G^* 为沥青老化后复数模量; G_o^* 为沥青老化前复数模量。



(a) PAV 后复数模量老化指数与温度关系



(b) UV 后复数模量老化指数与温度关系

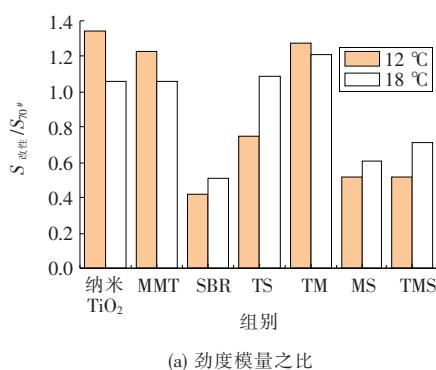
图 2 PAV、UV 后复数模量老化指数与温度关系

Fig. 2 Temperature dependence of complex modulus aging index after PAV and UV

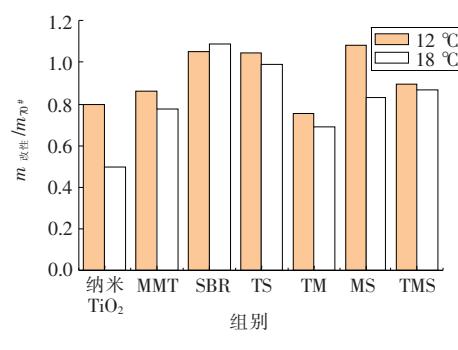
由图 2 分析可得: ① 纳米 TiO_2 、MMT、SBR 三组试样的复数模量老化指数均小于基质沥青, 说明三种改性剂均有抗老化作用。② 纳米 TiO_2 /MMT/SBR 组试样在 PAV、UV 后均表现最佳, 其中 MMT 与 SBR 改性剂共同作用在热氧老化中承担着主要的抗老化作用, 在 UV 老化中纳米 TiO_2 /MMT 起到了很好的抗老化作用, 若添加 SBR 改性剂效果更佳。纳米 TiO_2 /SBR 组试样的老化指数受温度影响大, 在 60~70 °C 时能达到最好的改性效果, 但效果仍不理想。

2) 低温弯曲梁流变试验及分析。

对 8 组试样进行低温弯曲梁流变性能测试, 试验测得劲度模量 S 和蠕变速率 m 。若沥青材料劲度太大, 则呈现脆性, 路面容易开裂破坏, 而表征沥青劲度随时间的变化率 m 值越大则意味着当温度下降使路面产生收缩时, 结合料易产生低温开裂。本研究选取 -12, -18 °C 下的试验结果进行分析, 并通过分析改性沥青与基质沥青的劲度模量和蠕变速率比值来比较各种改性剂对基质沥青低温性能的影响。详见图 3。



(a) 劲度模量之比



(b) 蠕变速率之比

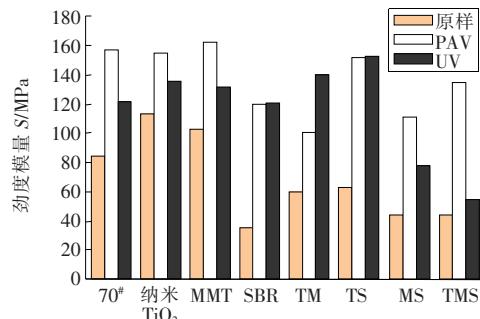
图 3 不同种类改性沥青与基质沥青的劲度模量及蠕变速率比值

Fig. 3 Stiffness modulus and creep rate of different kinds of modified asphalt to matrix asphalt

由图3可知在-12℃情况下：

①添加纳米 TiO_2 改性剂会使沥青劲度模量提高34%、蠕变速率下降20%，添加MMT改性剂会使沥青劲度模量提高22%、蠕变速率降低14%。可见纳米 TiO_2 、MMT均会对沥青的低温性能产生不利影响，且纳米 TiO_2 的影响大于MMT；SBR改性剂使得沥青的劲度模量下降52%，可见SBR改性剂极大地提高了沥青的低温柔韧性。

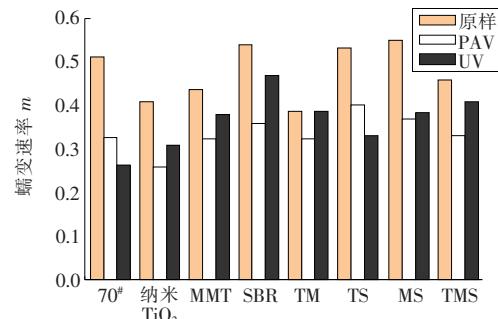
②与70#基质沥青相比，纳米 TiO_2 /MMT组试样的劲度模量提高27%，蠕变速率降低25%，可见纳米 TiO_2 与MMT相互作用会使沥青更偏向高黏状态；纳米 TiO_2 /SBR、MMT/SBR组



(a) 沥青老化前后劲度模量

试样的劲度模量分别减小了25%、48%，蠕变速率提升4%、8%，可见纳米 TiO_2 、MMT与SBR改性剂相互作用均能改善沥青的低温性能；纳米 TiO_2 /MMT/SBR组试样的劲度模量减小了49%，蠕变速率下降17%，可见三种改性剂共同作用对沥青低温性能的改性效果最佳。分析-18℃的试验结果可得类似结论。

沥青老化后的劲度模量变大，而蠕变速率变小，表现为沥青变硬变脆。由于BBR试验是在低温下进行，低温性能对轻组分损失与氧化官能团的形成尤为敏感，因此可用BBR老化前后的劲度模量和蠕变速率变化评价沥青的抗老化性能，详见图4。



(b) 沥青老化前后蠕变速率

图4 -12℃下复合改性沥青老化前后的劲度模量和蠕变速率

Fig. 4 Stiffness modulus and creep rate of composite modified asphalt before and after aging at -12℃

通过比较8组试样老化前后蠕变劲度和速率的增幅可知：①纳米 TiO_2 、MMT均有一定的抗氧化能力，SBR改性沥青极易老化。②纳米 TiO_2 与MMT共同作用时可显著提高沥青的抗热氧老化能力且效果优于单种改性剂，纳米 TiO_2 、MMT、SBR两两组合对沥青抗光氧化能力的提高均弱于纳米 TiO_2 改性沥青。纳米 TiO_2 /MMT/SBR改性沥青UV后蠕变劲度变化最小，PAV后蠕变劲度变化较大，同时老化后蠕变速率变化最小，可见纳米 TiO_2 /MMT/SBR改性沥青抗光老化性能较好，抗热氧老化性能一般。

2.3 布氏旋转黏度试验及分析

老化过程中，氧进入沥青发生氧化以及紫外光对沥青分子链的破坏与重组，导致沥青分子质量相对变大。此外沥青中轻组分在加热和紫外光照射的环境中挥发速度更快，导致没有足够空间让分子振动或移动，分子运动阻力增大，因此老化会使沥青表观黏度增大。本研究采用老化指数评

价沥青抗老化性能，其数值越小说明沥青抗老化性能越好，该指标不受原样沥青黏度差异的影响。为不影响沥青混合料的施工性能，聚合物改性沥青在135℃下运动黏度应不大于3 Pa·s。在此基础上黏度越大，集料表面的沥青膜厚度越大，黏附性越好。黏度的增大，将使沥青混合料抵抗水损坏和载荷破坏的能力大大提高。不同种类沥青样品布氏黏度、老化指数分别见图5,6。

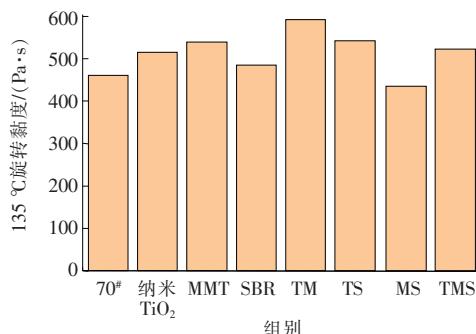


图5 不同沥青试样的旋转黏度

Fig. 5 Rotating viscosities of different asphalt specimens

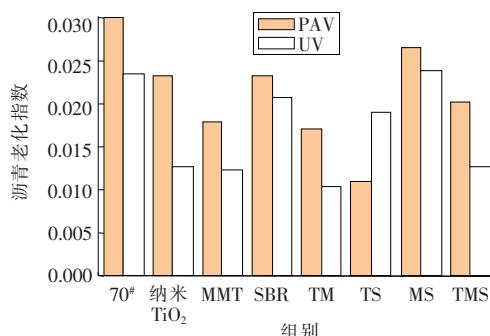


图 6 改性沥青老化后的老化指数比较

Fig. 6 Aging index comparison of modified asphalt after aging

老化指数: $C = \lg(\lg(n_a \times 10^3) - \lg(n_o \times 10^3))$ 。
式中: n_a 为沥青老化后黏度; n_o 为沥青老化前黏度。

由图 5 可知: ① 纳米 TiO_2 、MMT、SBR 三种改性剂均能提高改性沥青的黏度。② 旋转黏度大小排序: 纳米 $\text{TiO}_2 + \text{MMT} >$ 纳米 $\text{TiO}_2 + \text{SBR} >$ 纳米 $\text{TiO}_2 + \text{MMT} + \text{SBR} >$ MMT + SBR。可见纳米 TiO_2 、MMT 共同作用时均能达到良好的叠加

效果使改性沥青的表观黏度大幅度增长, 而 MMT 与 SBR 共同作用反而会降低改性沥青的表观黏度。

由图 6 可知: ① 掺加了纳米 TiO_2 、MMT、SBR 改性剂的沥青样品的老化指数均低于基质沥青, 说明这三种改性沥青均有一定的抗老化性能。MMT 抗热氧老化能力强于纳米 TiO_2 。② 比较热氧老化后的老化指数: MMT + SBR > 纳米 $\text{TiO}_2 + \text{MMT} + \text{SBR} >$ 纳米 $\text{TiO}_2 + \text{MMT} >$ 纳米 $\text{TiO}_2 + \text{SBR}$, 比较光氧老化后的老化指数: MMT + SBR > 纳米 $\text{TiO}_2 + \text{SBR} >$ 纳米 $\text{TiO}_2 + \text{MMT} + \text{SBR} >$ 纳米 $\text{TiO}_2 + \text{MMT}$ 。可见 MMT 与 SBR 改性剂共同作用对沥青抗老化作用甚微, 纳米 TiO_2 与 MMT 改性剂共同作用效果较好。

2.4 质量分析

沥青在老化过程中会发生氧化、挥发、被吸收、聚合和团聚, 使得沥青质量发生变化。因此, 称量 8 组试样经 UV 老化前后的质量并进行比较分析。已知有:

$$M_{\text{老化前}} - M_{\text{老化后}} = M_{\text{轻组分挥发}} - M_{\text{氧化增重}} \quad (2)$$

表 5 8 组试样经 UV 老化后减少的质量

Table 5 Reducing mass of 8 groups of specimens after UV aging

公式	基质	纳米 TiO_2	MMT	SBR	纳米 $\text{TiO}_2 + \text{SBR}$	纳米 $\text{TiO}_2 + \text{MMT}$	MMT + SBR	纳米 $\text{TiO}_2 + \text{MMT} + \text{SBR}$	g
$M_{\text{原样}} - M_{\text{UV后}}$	2.09	1.45	1.88	1.97	1.79	1.46	1.94	1.80	

在沥青中添加 SBR 改性剂会使沥青的胶体结构发生从溶—凝胶型到溶胶型的转变, 从而使沥青拥有更好的低温性能和弹性恢复能力。由表 5 可知, SBR 改性沥青在光老化进程中会挥发较多的轻组分(芳香分和饱和分), 从而影响了 SBR 胶粒的充分吸附溶胀, SBR 的形态由连续相变为间断相进而降低了与沥青的相容性。因此, SBR 改性沥青在光氧老化后低温性能下降最多。

3 微观机理分析

采用美国公司 Thermo Nicolet 生产的 Nexus 型傅立叶红外光谱仪对掺有不同种类改性剂的改性沥青进行红外测定。具体操作步骤如下: ① 用 CCl_4 试剂将改性沥青充分溶解(0.1 g 沥青需要 2 mL CCl_4 试剂溶解)。② 完全溶解后用滴管滴 2 滴于 KBr 晶片上并风干。③ 待试样冷却即可放

入样品槽进行扫描, 试验时将光束采集区间设置为 $400 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$, 扫描次数为 32 次, 分辨率为 4 cm^{-1} 。红外光谱如图 7 所示。

如图 7 所示, 已知纳米 TiO_2 、MMT、SBR 改性剂与基质沥青均为物理混合, 对比 6 组试样官能团可知并没有产生新的官能团, 所以这三种改性剂均属于物理共混改性。

SBR 是一种丁二烯-苯乙烯橡胶, 蒙脱石的理论结构式为 $(1/2\text{Ca}, \text{Na})_x (\text{H}_2\text{O})_4 \{(\text{Al}_{2-x}\text{Mg}_x)_x [\text{Si}_4\text{O}_{10}] (\text{OH})_2\}$, 蒙脱土的晶体结构是由两层硅氧四面体和一层铝氧八面体构成的 2:1 型层状硅酸盐矿物。三种改性剂都不含 CH_3 官能团, 因此七种样品可以用饱和 C-H 弯曲振动吸收峰的吸光度吸收峰面积作参比来计算羧基和亚砜基的相对含量, 即分别用羧基(1700 cm^{-1})、亚砜基吸收峰面积(1030 cm^{-1})与饱和 C-H 吸收峰面积($1375 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$)之比来表征, 详见表 6。

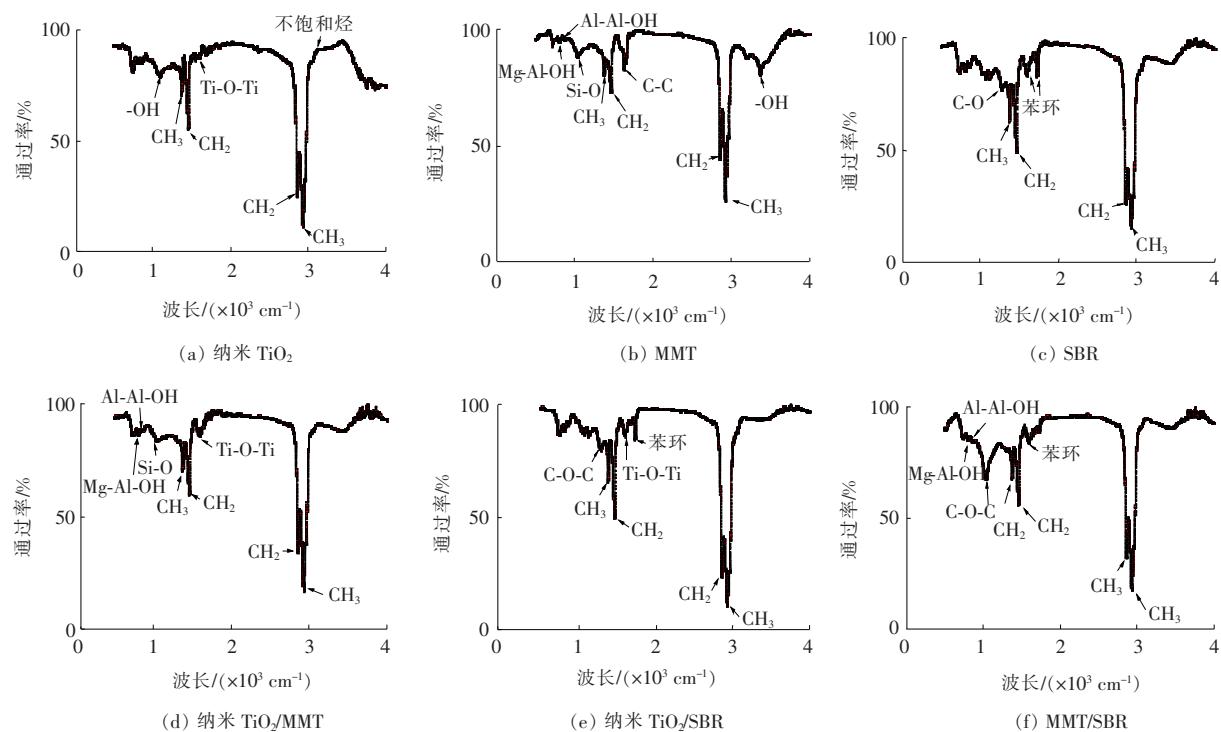


图 7 添加两种改性剂沥青与添加单种改性剂沥青官能团对比

Fig. 7 Comparison of functional groups of asphalts with two modifiers and single modifier

表 6 不同种类改性沥青老化前后羧基指数与亚砜基指数

Table 6 Carbonyl index and sulfoxide index of different modified asphalt before and after aging

沥青种类	指标	原样	PAV后 —原样	UV后 —原样
纳米 TiO ₂ + MMT	羰基指数(CI) 亚砜基指数(SI)	0.30 0.68	8.25 16.82	0.16 6.84
纳米 TiO ₂ + SBR	羰基指数(CI) 亚砜基指数(SI)	0.20 0.53	10.35 11.73	1.35 3.73
MMT+SBR	羰基指数(CI) 亚砜基指数(SI)	0.39 0.98	9.10 14.04	3.03 14.90
纳米 TiO ₂ + MMT+SBR	羰基指数(CI) 亚砜基指数(SI)	0.24 0.43	9.82 16.02	0.28 18.51

羰基指数: $CI = \frac{A_{c=0}}{A_{C,H}}$ 。

亚砜基指数: $SI = \frac{A_{s=0}}{A_{\text{CH}}}$ 。

式中: $A_{c=0}$ 为羰基吸收峰面积; $A_{s=0}$ 为亚砜基吸收面积; A_{C-H} 为 CH_3 吸收峰面积。

羰基官能团的生成有以下两种方式：一是烷氧基自由基的 β 断键反应；二是氢过氧化物中间体不稳定分解转化成含羰基官能团的组分^[14]。分析

表 6 中羰基指数可得纳米 TiO_2/MMT 、纳米 $\text{TiO}_2/\text{MMT/SBR}$ 组试样抗紫外老化性能较好, MMT/SBR 组试样的抗紫外老化性能最差。可见 MMT 改性剂在抵抗紫外老化过程中所起作用弱于纳米 TiO_2 , 从而间接说明受紫外线照射呈激发状态的聚合物会大大加快过氧化自由基的夺氢进程。沥青老化后生成了较多的亚砜官能团($1\ 030\ \text{cm}^{-1}$), 亚砜官能团是由沥青分子中含硫醚结构的化合物与过氧化物反应生成的, 该官能团进一步被氧化时可转化成砜类。掺有 MMT 改性剂的试样中亚砜基最多, 但同时聚砜基($1\ 350\ \text{cm}^{-1}$)峰面积明显低于其他试样, 因此可判断 MMT 与沥青形成的复合结构能有效隔绝氧气从而减缓了亚砜的进一步氧化。

4 结论

1) 纳米 $\text{TiO}_2/\text{MMT/SBR}$ 在老化后拥有最佳的高低温性能,其中高温性能主要依靠纳米 TiO_2 与 MMT 的相互作用,低温性能主要依靠 MMT 与 SBR 的相互作用。 MMT/SBR 组合试样老化后对黏度影响最大,纳米 TiO_2/SBR 组试样影响最小。

2) 通过比较羰基指数可知纳米 TiO₂/MMT、纳米 TiO₂/MMT/SBR 组试样的抗紫外老化能力远超其他组合, 纳米 TiO₂ 在抗光氧化中所起作用大于 MMT, 通过分析亚砜基、砜类官能团含量可知蒙脱土能抑制亚砜基进一步氧化成砜类。

〔参考文献〕

- [1] Liao G Y, Huang X M, Basenton P. Experimental study on anti-ultraviolet aging of asphalt adapted to Tibetan plateau environment[J]. Journal of Southeast University: English Edition, 2008, 24 (4): 503-507.
- [2] Yamaguchi K, Sasaki I, Nishizaki I, et al. Effects of film thickness, wavelength and carbon black on photo degradation of asphalt[J]. Journal of the Japan Petroleum Institute, 2005, 48(3):150-155.
- [3] Cong P, Wang X, Xu P, et al. Investigation on properties of polymer modified asphalt containing various antiaging agents[J]. Polymer Degradation and Stability, 2013, 98(12):2 627-2 634.
- [4] 冯振刚, 陈冲, 栗培龙, 等. 紫外光吸收剂改性沥青的流变与老化性能[J]. 公路, 2016(1):206-210.
FENG Zhen-gang, CHEN Chong, LI Pei-long, et al. Rheological and aging properties of ultraviolet absorbent modified asphalt[J]. Highway, 2016 (1): 206-210.
- [5] Zhang B, Xi M, Zhang D, et al. The effect of styrene-butadiene-rubber/montmorillonite modification on the characteristics and properties of asphalt[J]. Construction and Building Materials, 2009, 23 (10): 3 112-3 117.
- [6] 王金刚, 吴少鹏, 陈美祝. 有机化蒙脱土改性沥青的抗老化性能评价[J]. 武汉理工大学学报, 2009, 31(4):144-147.
WANG Jin-gang, WU Shao-peng, CHEN Mei-zhu. Evaluation of aging resistance of organic montmorillonite modified asphalt [J]. Journal of Wuhan University of Technology, 2009, 31 (4):144-147.
- [7] 孙思萌, 李晓林, 郑广宇, 等. 纳米蒙脱土改性乳化沥青的制备与性能研究[J]. 材料导报, 2015, 29 (2): 129-132.
SUN Si-meng, LI Xiao-lin, ZHENG Guang-yu, et al. Study on preparation and properties of nano-montmorillonite modified emulsified asphalt [J]. Material Report, 2015, 29 (2):129-132.
- [8] Li R, Pei J, Sun C. Effect of nano-ZnO with modified surface on properties of bitumen[J]. Construction and Building Materials, 2015, 98:656-661.
- [9] Zhang H L, Zhu C Z, Yu J Y, et al. Influence of surface modification on physical and ultraviolet aging resistance of bitumen containing inorganic nanoparticles [J]. Construction and Building Materials, 2015, 98:735-740.
- [10] 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.
SUN Pei, HAN Sen, ZHANG Hong-liang, et al. High temperature properties of nano-CaCO₃/SBR composite modified asphalt and mixtures[J]. Material Report. 2016,30(8):122-126.
- [11] 崔亚楠, 刘涛. 纳米蒙脱土改性沥青的抗老化性能及老化机理[J]. 建筑材料报, 2018, 21(4):626-633.
CUI Ya-nan, LIU Tao. Aging resistance and its mechanism of nano-montmorillonite modified asphalt [J]. Journal of Building Materials, 2018, 21(4):626-633.
- [12] 刘朝晖, 廖美捷, 柳力, 等. 纳米 TiO₂/纳米 MMT/SBR 复合改性沥青掺量研究[J]. 长沙理工大学学报: 自然科学版, 2019, 16(4):1-7.
LIU Zhao-hui, LIAO Mei-jie, LIU Li, et al. Study on the mixing amount of nano-TiO₂/MMT/SBR composite modified asphalt [J]. Journal of Changsha University of Science & Technology: Natural Science, 2019, 16(4):1-7.
- [13] 王佳妮. 模拟紫外环境下沥青流变行为及老化机理的研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2008.
WANG Jia-ni. Study on rheological behavior and aging mechanism of asphalt under simulated ultraviolet environment[D]. Harbin: Harbin University of Technology, 2008.
- [14] Zhao Y L, Gu F, Xu J, et al. Analysis of aging mechanism of SBS polymer modified asphalt based on Fourier transform infrared spectrum[J]. Journal of Wuhan University of Technology: Materials Science Edition, 2010, 25(6):1 047-1 052.