DOI:10.14048/j.issn.1671－2579.2019.03.050

纳米材料复配对SBS改性沥青流变及抗老化性能的影响

郭诗惠[1]，刘炳[2]
（1.南阳理工学院 土木工程学院，河南 南阳 473000；2.南阳市高速公路有限公司）

摘要：为了研究不同纳米材料复配对SBS改性沥青流变及抗老化性能的影响，分别采用旋转薄膜烘箱、压力老化箱和紫外老化箱模拟了沥青样品的短期热氧老化、长期热氧老化和光氧老化，并运用动态剪切流变仪和弯曲梁流变仪对沥青样品的高、中、低温流变性能进行了表征。此外，运用傅里叶红外光谱对沥青样品老化前后羰基和丁二烯官能团的变化情况进行了分析。研究发现不同纳米材料复配形式对SBS改性沥青的高温抗车辙性能、中温耐疲劳性能和低温抗开裂性能有不同影响；3种复配形式对SBS改性沥青的抗老化性能均有改善效果，尤其以有机蛭石复配纳米二氧化钛效果最佳。

关键词：SBS改性沥青；纳米材料；流变性能；抗老化性能

SBS改性沥青路面因其优良的高、低温路用性能而受到广泛应用。然而，在热、氧、光、水等自然因素作用下，沥青相会变硬变脆使性能发生劣化，且聚合物苯乙烯－丁二烯－苯乙烯嵌段共聚物（SBS）也会发生降解，失去对沥青路面性能的改善作用。此外，由于SBS是一种热塑性橡胶类材料，由其制成的改性沥青一般具有较高的软化点和黏度。因此，老化是影响SBS改性沥青路面耐久性的一个重要因素。

针对沥青的老化问题，国内外学者研发出各种抗老化剂。近些年来，因纳米材料具有的特殊物理、化学性质，将其应用于改善沥青抗老化性能的研究受到广泛关注。层状硅酸盐是由四面体和八面体按一定比例结合形成的层状结构的纳米材料，由于其片层可与沥青形成插层型或剥离型结构，能有效阻隔老化过程中氧和热的渗入，同时也阻碍沥青中轻质组分的挥发，从而起到改善沥青耐热氧老化的能力。无机纳米粒子具有对紫外光的吸收或反射作用，能较好地改善沥青抗光氧老化的效果。研究发现，将层状硅酸盐与纳米粒子复配可同时有效改善沥青抗热氧与光氧老化的能力。然而，不同的层状硅酸盐与纳米粒子将表现出一定的相互选择性，即不同的复配形式对沥青的流变及老化性能影响不同。

研究表明：在沥青中掺入纳米材料，能有效改善沥青抗老化性能。基于此，该文以SBS改性沥青为研究对象，探讨有机膨胀蛭石（OEVMT）这类层状硅酸盐分别复配纳米二氧化硅（SiO_2）、纳米二氧化钛（TiO_2）、纳米氧化锌（ZnO）3种不同纳米粒子对SBS改性沥青流变及老化性能的影响，并确定最优复配形式，为SBS改性沥青路面提供有效的抗老化措施。

1 试验方法

1.1 原材料

采用的SBS改性沥青的基本物理性质如表1所示。有机膨胀蛭石及纳米二氧化硅、纳米二氧化钛、纳米氧化锌均从厂商直接购得。

表1 SBS改性沥青的基本物理性质

针入度（25 ℃，100 g，5 s）/（0.1 mm）	软化点/℃	延度（5 cm/min，5 ℃）/cm	黏度（135 ℃）/（mPa·s）
51.6	90.5	27.9	2 737

1.2 沥青制备

该研究共制得4种沥青样品：将1%（有机膨胀蛭石质量：SBS改性沥青质量）的有机膨胀蛭石分别与

收稿日期：2019－01－17
基金项目：河南省科技攻关－国际合作项目（编号：182102410068）
作者简介：郭诗惠，女，博士，副教授.E－mail:guoguo91@126.com

2%(纳米粒子质量：SBS 改性沥青质量)的纳米二氧化硅、纳米二氧化钛、纳米氧化锌复配掺入到熔融的 SBS 改性沥青中，然后在 175 ℃、4 000 r/min 的条件下高速剪切搅拌 1 h，使纳米材料与 SBS 改性沥青充分混合，制取 3 种沥青样品；未加任何纳米材料的 SBS 改性沥青也经过上述相同的制备过程，作为空白样。

1.3 沥青老化

通常，沥青的老化分为热氧老化和光氧老化。热氧老化又分为短期老化与长期老化。短期老化是指沥青在生产、拌和及摊铺过程中受到热、氧因素影响使性能发生劣化的过程；长期老化是指沥青在整个服役过程中发生的老化。光氧老化是指沥青分子中某些化学键受紫外辐射的作用会发生断裂，从而使沥青的结构与化学成分发生变化的过程。

该文中对沥青的短期热氧老化和长期热氧老化分别按 JTG E20－2011《公路工程沥青及沥青混合料试验规程》中 T0609 和 T0630 规定要求进行。光氧老化通过自制的紫外老化箱进行模拟，即把已经过薄膜烘箱老化的沥青样品在 60 ℃、紫外辐射强度为 8 W/m^2 的紫外老化箱中连续老化 6 d。

根据文献[3]、[10]，用老化前后复数模量的变化量来表征沥青流变性能受老化的影响程度，即：

$$\text{复数模量老化指数}=\frac{\text{老化后复数模量}}{\text{老化前复数模量}}$$

复数模量老化指数越小，说明沥青样品受老化的影响越小，抗老化性能越好。

沥青在老化过程中，沥青相将生成含羰基(C＝O)官能团的氧化产物，而 SBS 改性剂中的丁二烯键(C＝C)也将发生断裂。该文利用傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪对上述官能团进行定量分析，用羰基指数(CI)与丁二烯指数(BI)表示羰基和丁二烯的含量，并根据老化前后 CI 和 BI 数量的变化来表征 SBS 改性沥青的老化程度。老化作用后羰基指数增量(ΔCI)或丁二烯指数减少量(ΔBI)越大，表明沥青胶结料老化程度越严重。两种官能团指数的具体表达式如下：

$$\text{羰基指数}(CI)=\frac{\text{羰基峰面积}(1\ 700\ \text{cm}^{-1}\text{为中心})}{\text{吸收峰面积之和}(2\ 000\sim700\ \text{cm}^{-1})};$$

$$\text{丁二烯指数}(BI)=\frac{\text{丁二烯峰面积}(965\ \text{cm}^{-1}\text{为中心})}{\text{吸收峰面积之和}(2\ 000\sim700\ \text{cm}^{-1})}$$

红外光谱试验的具体操作步骤为：先将溶于二硫化碳的沥青试样滴于溴化钾(KBr)薄片上，待二硫化碳挥发后将薄片置于傅里叶变换红外光谱仪中进行扫描，扫描次数为 32 次，分辨率为 4 cm^{-1}，扫描范围为 4 000～400 cm^{-1}。

1.4 流变性能测试

采用动态剪切流变仪在应变控制模式下对老化前后的沥青样品进行温度扫描和频率扫描。温度扫描时，确定扫描范围为 40～80 ℃，扫描频率固定为 10 rad/s，采用 25 mm 转子。频率扫描时，扫描范围为0.1～100 rad/s，扫描时温度分别设定为 15 ℃和 70 ℃。频率扫描在 15 ℃时用 8 mm 转子，70 ℃时用 25 mm 转子。在温度扫描和频率扫描时，应变均设置在线黏弹性区间。

根据 ASTM D7405 规范要求，对薄膜烘箱老化后的各沥青样品进行了 60 ℃条件下的多应力蠕变恢复(MSCR)试验。该试验以 10 s 为一个周期，第 1 s 加载，其余 9 s 卸载，在不同荷载水平下(0.1 kPa 和 3.2 kPa)分别进行 10 个周期，测试沥青的蠕变恢复性能。

根据 JTG E20－2011《公路工程沥青及沥青混合料试验规程》中的规定利用弯曲梁流变仪对长期热氧老化后的沥青样品进行了低温弯曲蠕变劲度试验，测试温度为－12 ℃和－18 ℃。

2 试验结果与讨论

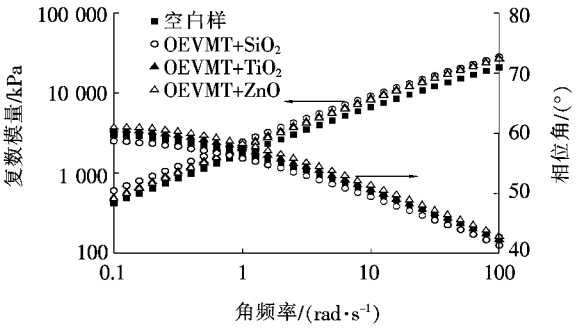
2.1 流变性能

2.1.1 复数模量与相位角

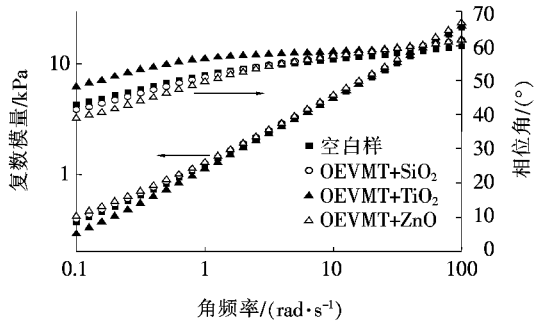
复数模量和相位角是用来描述沥青流变性能最基本的两个参数。复数模量可以一定程度上反映沥青在重复剪切荷载作用下抵抗剪切变形的能力。复数模量值越大，说明沥青抵抗剪切变形的能力越强。相位角可以反映沥青中黏性部分与弹性部分的相对占比。相位角越大，说明沥青表现出更多的黏性。

图 1 为未老化的沥青样品在不同温度下的频率扫描流变参数曲线。由图 1(a)可知：在 15 ℃条件下，有机膨胀蛭石复配纳米二氧化硅提高了 SBS 改性沥青复数模量，但降低了相位角；其他两种复配形式均提高了 SBS 改性沥青的复数模量和相位角。说明 3 种纳米材料复配形式对 SBS 改性沥青较低温度下的黏弹特性影响不同。有机膨胀蛭石复配纳米二氧化钛、纳米氧化锌均可改善较低温度时 SBS 改性沥青的黏弹特性，使 SBS 改性沥青中的黏性部分占比更大，从而更有利于低温时 SBS 改性沥青的形变与应力松弛。由图 1(b)可知：在 70 ℃条件下扫描时，有机膨胀蛭石复

配纳米二氧化钛，提高了 SBS 改性沥青的相位角，降低了复数模量；其他两种复配形式的纳米材料均提高了 SBS 改性沥青的复数模量，降低了其相位角，说明有机膨胀蛭石复配纳米二氧化硅、纳米氧化锌均可提高较高温度时 SBS 改性沥青的抗剪切变形能力。总之，在不同温度条件下不同纳米材料复配形式对 SBS 改性沥青的流变性能影响不同，具有一定的选择性。



(a) 15 ℃



(b) 70 ℃

图 1　未老化的沥青样品在不同温度下的频率扫描流变参数曲线

2.1.2　车辙因子

车辙因子($G^*/\sin\delta$)是美国战略公路研究计划(SHRP)提出的用来评价高温条件下沥青抵抗车辙性能的指标，其值越大，表明沥青抗车辙的能力越强。图 2 为薄膜烘箱老化后的各沥青样品在 60 ℃时的车辙因子。

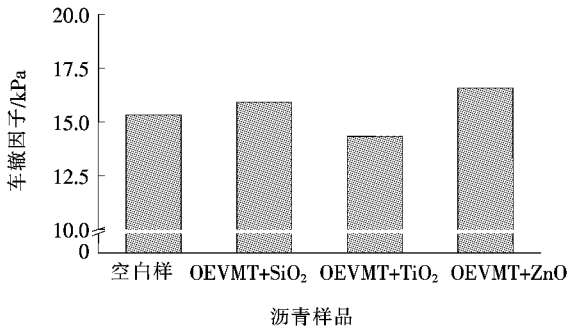


图 2　薄膜烘箱老化后的沥青样品 60 ℃的车辙因子

由图 2 可知：与空白样相比，除有机膨胀蛭石复配纳米二氧化钛外，其他两种复配形式均提高了 SBS 改性沥青 60 ℃时的车辙因子，说明这两种复配形式的纳米材料可以提高 SBS 改性沥青高温抗车辙能力。另外，所有沥青样品短期热氧老化后 60 ℃时的车辙因子都远大于 SHRP 规范要求的2.2 kPa，说明 3 种复配形式的沥青样品均能满足高温抗车辙性能的要求。其原因在于有机膨胀蛭石与沥青形成插层或剥离型结构，可以阻碍沥青分子在高温条件下的移动，同时无机纳米粒子作为一种填料的加入，对沥青的高温流动性也有一定的抑制作用。但是，有机膨胀蛭石与无机纳米粒子在 SBS 改性沥青高温抗车辙性能方面表现出的选择性还有待进一步研究。

2.1.3　不可恢复蠕变柔量

不可恢复蠕变柔量(J_{nr})是多应力蠕变恢复(MSCR)试验中的一个重要参数指标，它等于 10 个周期的平均不可恢复应变与相应荷载水平的比值。有研究表明：与车辙因子相比，它能更准确地表征改性沥青的高温抗车辙性能。不可恢复蠕变柔量的值越小，表明沥青高温抗车辙性能越好。

图 3 为薄膜烘箱老化后的沥青样品 60 ℃不同应力条件下的不可恢复蠕变柔量。

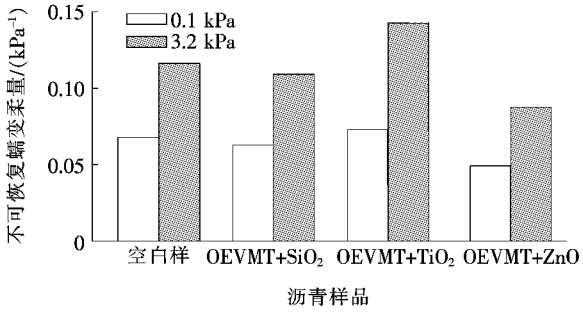


图 3　薄膜烘箱老化后的沥青样品 60 ℃的不可恢复蠕变柔量

由图 3 可知：不论是在 0.1 kPa 还是在 3.2 kPa 荷载条件下，不可恢复蠕变柔量的排序都是：有机膨胀蛭石复配纳米氧化锌 < 有机膨胀蛭石复配纳米二氧化硅 < 空白样 < 有机膨胀蛭石复配纳米二氧化钛。这表明除了有机膨胀蛭石复配纳米二氧化钛外，其他两种复配形式的纳米材料均能提高 SBS 改性沥青高温抗车辙能力，该结果与前文车辙因子的结果一致。

2.1.4　疲劳因子

疲劳因子($G^*\sin\delta$)也是美国战略公路研究计划(SHRP)提出的用来评价沥青抵抗疲劳性能的指标。疲劳因子值越小，表明沥青耐疲劳的能力越强。压力老化箱老化后的沥青样品 25 ℃的疲劳因子如图 4 所示。

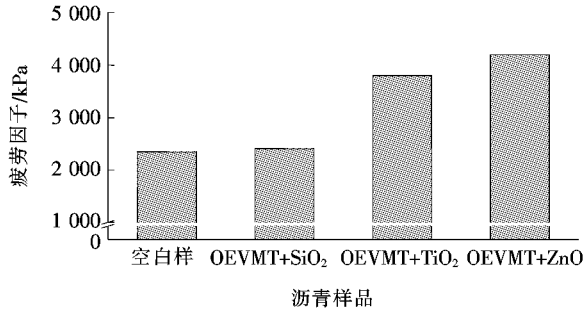
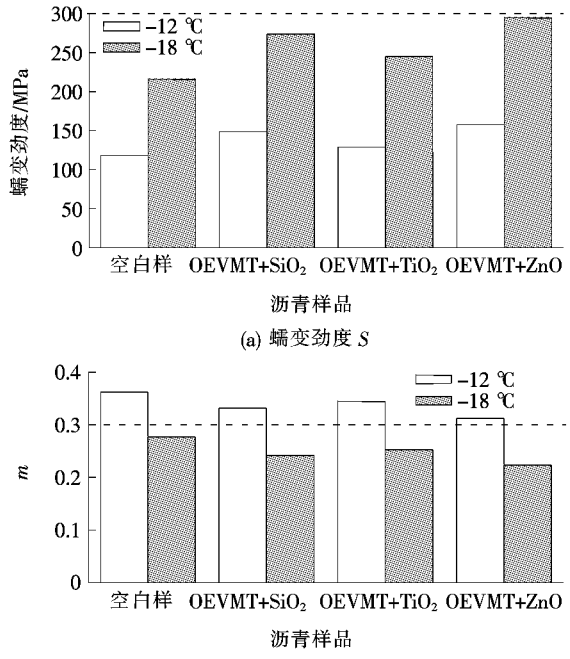


图 4 压力老化箱老化后的沥青样品 25 ℃的疲劳因子

从图 4 可知：与空白样相比，除有机膨胀蛭石复配纳米二氧化硅对 SBS 改性沥青疲劳因子影响较小外，其他两种复配形式均大幅提高了 SBS 改性沥青在 25 ℃时的疲劳因子，说明这两种复配形式的纳米材料对 SBS 改性沥青的疲劳性能有不利影响。另外，所有沥青样品长期热氧老化后在 25 ℃时的疲劳因子都小于美国 SHRP 规范规定要求的 5 000 kPa，说明各沥青样品都能满足耐疲劳性能的要求。

2.1.5 低温弯曲蠕变劲度及 m 值

低温弯曲蠕变劲度试验可用于评价沥青胶结料低温开裂性能。沥青蠕变劲度值越小，表明沥青胶结料变形能力越好；蠕变劲度斜率 m 值越大，表明沥青胶结料应力松弛能力越强。压力老化箱老化后的沥青样品在－12 ℃和－18 ℃下弯曲蠕变劲度试验结果如图 5 所示。



(a) 蠕变劲度 S

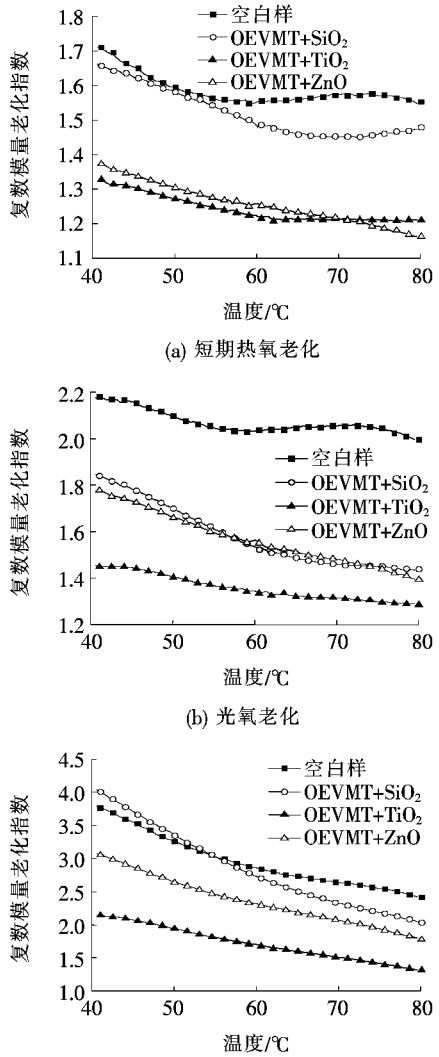
(b) m 值

图 5 压力老化箱老化后的沥青样品－12 ℃和－18 ℃下弯曲蠕变劲度试验结果

从图 5 可知：掺入纳米材料后均提高了 SBS 改性沥青的低温蠕变劲度值，同时降低了其 m 值，这表明 3 种复配形式的纳米材料对 SBS 改性沥青的低温抗开裂性能有不利影响。其中以有机膨胀蛭石复配纳米氧化锌对 SBS 改性沥青的低温抗开裂性能的不利影响最为显著。尽管如此，但按照 SHRP 规范对沥青胶结料低温性能分级的要求，空白样与添加了 3 种复配形式纳米材料的 SBS 改性沥青试样均属于－22 ℃低温等级。

2.2 抗老化性能

各沥青样品在不同老化状态下的复数模量老化指数如图 6 所示。



(a) 短期热氧老化

(b) 光氧老化

(c) 长期热氧老化

图 6 不同老化状态下各沥青样品的复数模量老化指数

从图 6 可知：与空白样相比，添加了 3 种纳米材料复配形式的 SBS 改性沥青在短期热氧老化、光氧老化和长期热氧老化方式下的复数模量老化指数都变小，

表明这 3 种复配形式均改善了 SBS 改性沥青抗热氧、光氧老化的性能，尤其以有机膨胀蛭石复配纳米二氧化钛效果最佳。该结果与文献[12]、[13]一致，再次验证了有机膨胀蛭石的片层结构能有效阻隔老化过程中氧、热的渗入，同时也阻碍沥青中轻质组分的挥发，以及无机纳米粒子对紫外光的吸收或反射作用。

不同老化状态下各沥青样品的红外光谱图如图 7 所示。根据图 7 中不同老化状态下羰基和丁二烯特征吸收峰相对于其他吸收峰峰面积大小的变化计算出的羰基指数（CI）与丁二烯指数（BI），见表 2、3。

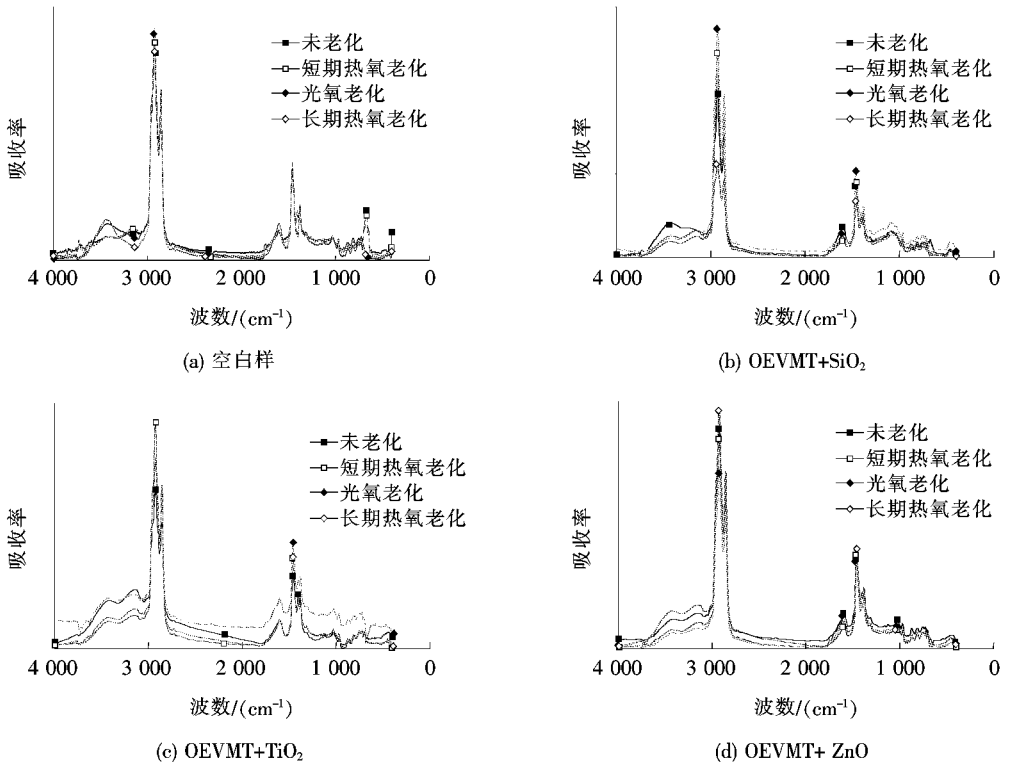


图 7　不同老化状态下各沥青样品的红外光谱

表 2　不同老化状态下各沥青样品的羰基指数　　$\times10^{-3}$

条件	空白样		OEVMT＋SiO_2		OEVMT＋TiO_2		OEVMT＋ ZnO	
	CI	ΔCI	CI	ΔCI	CI	ΔCI	CI	ΔCI
未老化	2.596	—	2.423	—	2.447	—	2.568	—
短期热氧老化	2.778	0.182	2.598	0.175	2.595	0.148	2.727	0.159
光氧老化	2.994	0.398	2.789	0.366	2.680	0.233	2.846	0.278
长期热氧老化	3.742	1.146	3.410	0.987	3.221	0.774	3.407	0.839

表 3　不同老化状态下各沥青样品的丁二烯指数　　$\times10^{-3}$

条件	空白样		OEVMT＋SiO_2		OEVMT＋TiO_2		OEVMT＋ ZnO	
	BI	ΔBI	BI	ΔBI	BI	ΔBI	BI	ΔBI
未老化	4.863	—	4.668	—	4.755	—	4.672	—
短期热氧老化	4.576	0.287	4.394	0.274	4.531	0.224	4.418	0.254
光氧老化	4.352	0.511	4.217	0.451	4.377	0.378	4.251	0.421
长期热氧老化	4.087	0.776	3.930	0.738	4.196	0.559	4.020	0.652

由表 2、3 可知：从未老化到短期热氧老化到光氧老化再到长期热氧老化，所有试样的羰基指数都逐渐增加，丁二烯指数逐渐减小，表明沥青相不断被氧化，SBS 改性剂逐渐被降解，尤其是长期热氧老化后，该现象最为明显，说明长期热氧老化对 SBS 改性沥青的影响最为严重。此外，经过同一老化条件后，各试样羰基指数变化量（ΔCI）与丁二烯指数变化量（ΔBI）的排序都是：有机膨胀蛭石复配纳米二氧化钛＜有机膨胀蛭石复配纳米氧化锌＜有机膨胀蛭石复配纳米二氧化硅＜空白样，表明这 3 种复配形式的纳米材料均改善了 SBS 改性沥青抗热氧、光氧老化的性能，尤其以有机膨胀蛭石复配纳米二氧化钛效果最佳，该结果与复数模量老化指数反映的结果一致。再次验证了有机膨胀蛭石的片层结构能有效阻隔老化过程中氧、热的渗入，同时也阻碍沥青中轻质组分的挥发，以及无机纳米粒子对紫外光的吸收或反射作用。

3 结论

（1）在不同温度条件下，不同纳米材料复配形式对未老化 SBS 改性沥青在不同温度下的流变性能影响不同，具有一定的选择性：有机膨胀蛭石复配纳米二氧化钛、纳米氧化锌均可改善较低温度时 SBS 改性沥青的黏弹特性；有机膨胀蛭石复配纳米二氧化硅、纳米氧化锌均可提高较高温度时 SBS 改性沥青的抗剪切变形能力。

（2）不同纳米材料复配形式对老化后 SBS 改性沥青的高温抗车辙性能、中温耐疲劳性能和低温抗开裂性能有不同影响：有机膨胀蛭石复配纳米氧化锌对 SBS 改性沥青的高温抗车辙性能效果最佳；有机膨胀蛭石复配纳米二氧化硅对 SBS 改性沥青的抗疲劳性能影响最小；3 种纳米材料复配形式均降低了 SBS 改性沥青的低温抗开裂性能，其中有机膨胀蛭石复配纳米二氧化钛不利影响最小。

（3）3 种纳米材料复配形式均有效改善了 SBS 改性沥青的抗热氧老化和光氧老化性能，其中有机膨胀蛭石复配纳米二氧化钛抗老化效果最佳。

参考文献：

[1] 刘朝晖，柳力，史进，等.SBS/胶粉复合改性沥青制备工艺及路用性能[J].中国科技论文，2012(11).

[2] 李海军，黄晓明，王宏畅.道路沥青在使用过程中的水老化[J].石油学报：石油加工，2005(4).

[3] Zhang DM，Zhang HL，Zhu CZ，Shi CJ.Synergetic Effect of Multi－Dimensional Nanomaterials for Anti－Aging Properties of SBS Modified Bitumen[J].Construction and Building Materials，2017，144：423－431.

[4] Yamaguchi K，Sasaki I，Meiarashi S.Mechanism of Asphalt Binder Aging by Ultraviolet Irradiation and Aging Resistance by Adding Carbon Black[J].Journal of the Japan Petroleum Institute，2004，47(4)：266－273.

[5] Cong P，Wang J，Li K，et al.Physical and Rheological Properties of Asphalt Binders Containing Various Antiaging Agents[J].Fuel，2012，97(7)：678－684.

[6] Ouyang C，Wang S，Zhang Y，et al.Improving the Aging Resistance of Styrene－Butadiene－Styrene Tri－Block Copolymer Modified Asphalt by Addition of Antioxidants[J].Polymer Degradation & Stability，2006，91(4)：795－804.

[7] Yu J Y，Feng P C，Zhang H L，et al.Effect of Organo－Montmorillonite on Aging Properties of Asphalt[J].Construction & Building Materials，2009，23(7)：2 636－2 640.

[8] 郭刚.金红石型纳米 TiO_2 在高分子材料抗老化功能改性中的研究[D].四川大学博士学位论文，2005.

[9] 张恒龙，朱崇政，张葆琳，等.表面修饰纳米二氧化硅对沥青性能的影响[J].建筑材料报，2014(1).

[10] Zhang H，Zhu C，Chen Z.Influence of Multi－Dimensional Nanomaterials on the Aging Behavior of Bitumen and SBS Modified Bitumen[J].Petroleum Science & Technology，2017，35(19)：1 931－1 937.

[11] Cortizo M S，Larsen D O，Bianchetto H，et al.Effect of the Thermal Degradation of SBS Copolymers During the Ageing of Modified Asphalts[J].Polymer Degradation and Stability，2004，86(2)：275－282.

[12] 谭忆秋，王佳妮，冯中良，等.沥青结合料紫外老化机理[J].中国公路学报，2008(1).

[13] Ruan Y，Davison R R，Glover C J.The Effect of Long－Term Oxidation on the Rheological Properties of Polymer Modified Asphalts[J].Fuel，2003，82(14)：1 763－1 773.

[14] Wasage T L J，Stastna J，Zanzotto L.Rheological Analysis of Multi－Stress Creep Recovery (MSCR) Test[J].International Journal of Pavement Engineering，2011，12(6)：561－568.

[15] Mouillet V，Lamontagne J，Durrieu F，et al.Infrared Microscopy Investigation of Oxidation and Phase Evolution in Bitumen Modified with Polymers[J].Fuel，2008，87(7)：1 270－1 280.