

纳米 ZnO 对基于硫磺类稳定剂的 SBS 改性沥青性能影响研究

张文刚¹, 丁龙亭², 李忠梅^{1*}

(1. 山东理工大学 建筑工程学院, 山东 淄博 255049; 2. 长安大学 公路学院)

摘要: 为了探明纳米 ZnO 对基于硫磺稳定剂的 SBS 改性沥青技术性能及沥青混合料的影响规律, 研究采用纳米 ZnO 为原材料, 借助硫化反应原理分析了纳米 ZnO 在 SBS 改性沥青制备过程中的作用机理, 并进行了掺加 ZnO 的 SBS 改性沥青技术性能及沥青混合料路用性能室内试验。研究表明: 纳米 ZnO 掺入后, SBS 改性沥青 48 h 离析软化点差显著降低, 135 ℃ 布氏黏度明显增大, 其他技术指标未见明显变化, 基于 SBS 改性沥青热存储稳定性的纳米 ZnO 合理掺量为 4% (硫磺质量百分比), 掺纳米 ZnO 的 SBS 改性沥青混合料的高温稳定性、低温抗裂性、水稳定性等方面均略有提升, 并且拥有更小的析漏损失及飞散损失。

关键词: ZnO; SBS 改性沥青; 离析软化点差; 路用性能

1 前言

基于 SBS 改性沥青自身存在的缺陷, 近年来纳米材料与 SBS 复合改性的研究成为了一项研究热点。纳米 ZnO 一般作为活性剂被广泛应用于硫磺的硫化反应中。也有采用 ZnO 对沥青进行改性的报道。陈渊召等制备了纳米 ZnO 改性沥青, 提出了基质沥青与纳米 ZnO 粒子共熔体系理论; 肖鹏等对纳米 ZnO/SBS 复合改性机理进行了研究, 提出纳米 ZnO 与沥青

能够发生化学改性作用; 康爱红等对纳米 ZnO/SBS 复合改性机理进行了研究, 认为单独使用 ZnO 对 SBS 改性沥青热存储稳定性改善效果不显著, 配合稳定剂使用效果最佳。综合国内外研究现状, ZnO 对 SBS 改性沥青性能的影响研究还不够深入, 特别是 ZnO 改善 SBS 改性沥青技术性能机理不够明晰, 性能变化规律总结不够全面。该文在上述研究现状的基础上, 首先通过硫化反应原理对纳米 ZnO 提升 SBS 改性沥青性能机理展开探讨; 其次通过室内试验探究掺加 ZnO 的 SBS 改性沥青性能变化规律, 特别是高温贮存稳定性,

- [6] Farooq M A, Mir M S. Use of Reclaimed Asphalt Pavement (Rap) in Warm Mix Asphalt (Wma) Pavements: A Review [J]. Innovative Infrastructure Solutions, 2017, 2(1): 10.
- [7] Oner J, Sengoz B. Utilization of Recycled Asphalt Concrete with Warm Mix Asphalt and Cost-Benefit Analysis [J]. Plos One, 2015, 10(1).
- [8] Mallick R, Kandhal P, Bradbury R. Using Warm-Mix Asphalt Technology to Incorporate High Percentage of Reclaimed Asphalt Pavement Material in Asphalt Mixtures[J]. Transportation Research Record: Journal of the Transportation Research Board, 2008(2 051): 71-79.

- [9] Nahar S N, Qiu J, Schmets A, et al. Turning Back Time: Rheological and Microstructural Assessment of Rejuvenated Bitumen[J]. Transportation Research Record, 2014, 2444(1): 52-62.
- [10] 谢海群, 马忠庭, 韩云, 等. 废汽油机油再生工艺研究[J]. 石油炼制与化工, 2017(1).
- [11] 肖庆一, 李正中, 朱俊慧. 废机油再生剂对高旧料含量再生沥青混合料性能的影响[J]. 武汉大学学报(工学版), 2018(11).
- [12] 刘洪海, 刘聂扬子, 郝玉飞, 等. 矿料粒径对拌和时间的影响与梯次拌和技术[J]. 中国公路学报, 2017(10).

收稿日期: 2019-09-04

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(编号: 51408044); 山东省优秀中青年科学家奖励基金资助项目(编号: BS2015SF016)

作者简介: 张文刚, 男, 博士, 讲师. E-mail: ziwuzizwg@sdut.edu.cn

* 通信作者: 李忠梅, 女, 硕士, 副教授. E-mail: 6675342@163.com

最后对掺有 ZnO 的 SBS 改性沥青混合料的路用性能进行试验测试。

2 纳米 ZnO 提升 SBS 改性沥青性能机理

纳米 ZnO 是一种白色粉末,可微带黄色,无毒性,其对 SBS 改性沥青热存储稳定性的提升机理主要有两个方面。

(1) 提高硫化反应效率

市场上大多数沥青厂家均采用硫磺作为 SBS 改性沥青稳定剂的主要成分,硫磺通过硫化反应形成交联作用使得 SBS 改性沥青的黏度升高、软化点升高及延度提高。但硫化反应需要的时间较长,这会导致沥青改性过程中的老化。而纳米 ZnO 掺入后能够起到降低交联剂键中平均原子数量,同时增加交联剂数量,促进硫化反应促进剂(一般为秋兰姆)分解出自甲基促进大分子交联,最终起到硫化反应活性剂的作用,缩短硫化反应时间,提高硫化反应效率。杨学智研究了 ZnO 在硫化反应中的作用,认为当温度大于 155 ℃ 时,ZnO 能够诱导橡胶产生双键反应,并大大提高硫化效率;纪奎江等认为 ZnO 作为一种硫化反应的无机

活性剂,在硫化反应中与硬脂酸生成硬脂酸锌,并与多硫化氢的自由基 $HS_x \cdot$ 作用,生成硫化锌和双基硫 $S_{x-1} \cdot$ 促进了大分子交联。

(2) 增大 SBS 改性沥青黏度

首先由于 SBS 粒子是以微米级的颗粒存在的,所以其表面能相对较高,纳米 ZnO 掺入 SBS 改性沥青后,能够与 SBS 颗粒相互吸附,从而抑制了 SBS 颗粒之间的相互聚集,同时降低了其表面能,最终提高了 SBS 颗粒与沥青的结合能力,黏度增大。扬州大学肖鹏等通过 ZnO/SBS 改性沥青的微观角度揭示了其共混机理,认为共混过程是物理反应与化学反应的复杂过程。苏曼曼等通过试验从宏观角度揭示了 ZnO 对 SBS 改性沥青高温黏聚性的提升作用,表现为沥青混合料的抗车辙性能的增强。

3 试验设计

3.1 试验用原材料

① 沥青为 70# 基质沥青,技术指标见表 1;② 纳米氧化锌技术指标见表 2;③ 相容剂、硫磺稳定剂、线型 SBS;④ 矿粉为石灰岩研磨,集料是辉绿岩,技术指标见表 3。

表 1 70# 基质沥青技术指标

检测项目	单位	结果	检测项目	单位	结果
动力黏度(60 ℃)	Pa · s	190.1	密度(15 ℃)	g/cm ³	1.002
针入度(25 ℃)	0.1 mm	67.4	沥青质	%	13.3
延度(15℃)	cm	62.8	芳香分	%	39.7
软化点	℃	48.7	饱和分	%	16.3
闪点	℃	273	胶质	%	30.8
RTFOT	针入度比	%	15 ℃残留延度	cm	17.3
	质量损失	%			

表 2 纳米 ZnO 技术指标

项目	实测值	项目	实测值	项目	实测值
分子式	ZnO	氯化物(Cl)	≤0.001%	钠(Na)	≤0.05%
分子量	81.39	硫化合物(SO ₄ 计)	≤0.01%	铅(Pb)	≤0.005%
AR	≥99.0%	钙(Ca)	≤0.005%	砷(As)	≤0.000 05%
密度	5.606 0 g/cm ³	硝酸盐(NO ₃)	≤0.003%	锰(Mn)	≤0.000 5%
稀硫酸不溶物	≤0.01%	澄清度试验	≤3 号	镁(Mg)	≤0.005%
还原高锰酸钾物质(以 O 计)	≤0.002%	铁(Fe)	≤0.000 5%	钾(K)	≤0.01%

表 3 集料及矿粉技术指标

试验内容	单位	试验结果
粗集料压碎值	%	18.4
针片状含量	10~15 mm	% 5.3
	5~10 mm	% 5.1
细集料砂当量	%	84
细集料棱角性	%	39.7
矿粉亲水系数		0.44
矿粉粒度范围	<0.6 mm	% 100.0
	<0.15 mm	% 96.1
	<0.075 mm	% 82.4
矿粉亚甲蓝值	mg/g	11.5

3.2 试验方案

采用 70# 基质沥青、硫磺稳定剂(掺量为沥青质量的 0.15%)、线型 SBS(沥青质量的 4%)制备 SBSI-D 改性沥青,并向其中分别掺入 0%、3%、6%、9%、12%、15%(硫磺质量百分比)的纳米 ZnO,制备纳米 ZnO 含量不同的改性沥青,并分别测试其 48 h 离析软化点差、软化点、针入度、延度、RTFOT 老化后指标等相关技术性能,重点分析纳米 ZnO 对 SBS 改性沥青高温贮存稳定性能的影响,同时分析其对沥青相关技术指标的影响,并确定纳米 ZnO 最佳掺量。设计 SMA-13 沥青混合料,检验掺纳米 ZnO 的 SBS 改性沥青混合料的路用性能。ZnO 的添加方式:与稳定剂一同掺入 175 ℃ 的剪切完成的 SBS 改性沥青中,搅拌发育 3 h 即可。

表 4 不同 ZnO 掺量的 SBSI-D 改性沥青技术指标

ZnO 掺量/%	25 ℃ 针入度/(0.1 mm)	针入度指数 PI	5 ℃ 延度/cm	135 ℃ 布氏黏度/(Pa·s)	软化点/℃	RTFOT 试验		
						针入度/%	5 ℃ 延度/cm	质量损失/%
0	56.4	0.15	28.6	1.612	78.9	77.6	18.8	0.2
3	55.4	0.10	27.9	1.730	79.0	77.3	17.6	0.3
6	53.6	0.16	28.3	1.733	79.2	76.1	17.7	0.2
9	56.7	0.20	28.8	1.739	79.7	76.8	17.9	0.3
12	56.8	0.12	28.6	1.745	80.1	78.1	18.5	0.3
15	56.7	0.15	27.7	1.750	80.2	78.6	17.2	0.3

从表 4 可以看出:① 对于针入度、针入度指数、5 ℃ 延度以及 RTFOT 后指标等多项性能,纳米 ZnO 的掺入无明显影响;② 随着纳米 ZnO 的掺入软化点有略微的提升,但提升幅度不大;③ 改性沥青 135 ℃ 的

4 试验结果分析

4.1 ZnO 对 SBS 改性沥青技术性能的影响

按照上述试验设计,对 6 种 ZnO 掺量不同的 SBSI-D 进行高温贮存稳定性试验,由于 48 h 离析软化点离散度比较大,为了减小误差,每组试验进行 10 次,共计 60 次试验,所测得的 48 h 离析软化点差试验结果汇总于图 1 中。

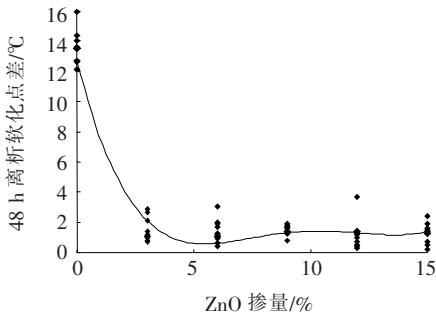


图 1 ZnO 掺量与改性沥青 48 h 离析软化点差

从图 1 可以看出:掺入 ZnO 以后,SBSI-D 的 48 h 离析软化点迅速降低,这与纳米 ZnO 能够降低交联剂键中平均原子数量,同时增加交联剂数量,促进硫化反应促进剂分解出自甲基促进大分子交联,导致硫化反应的效率升高关系密切,同时考虑 ZnO 本身掺入引起的沥青增黏效应的作用。但当掺量大于 4%,软化点差的减小趋势不够明显,基于热存储稳定性考虑,ZnO 的合理掺量为 4%。

以不同 ZnO 掺量制备 SBSI-D 改性沥青,进行常见技术指标的测试,检测结果见表 4。

布氏黏度随着纳米 ZnO 的掺量增大提升显著,当纳米 ZnO 掺量大于 4% 后提升幅度不大。纳米 ZnO 的掺量主要考虑其对改性沥青热存储稳定性及 135 ℃ 布氏黏度的影响,当 ZnO 掺量大于 4% 时,SBS 改性沥青

的离析软化点差变化明显(图 1),当 ZnO 掺量大约 3%后,SBS 改性沥青的 135 ℃黏度上升不再明显,结合经济因素综合考虑,建议 ZnO 掺量采用 4%(硫磺质量百分比)。

4.2 掺 ZnO 的 SBS 改性沥青混合料路用性能

分别以纳米 ZnO 掺量 0%、4%制备 SBSI-D 改性沥青,并进行 SMA-13 沥青混合料级配设计,级配见图 2,计算最佳油石比为 6.0%。

以上述级配、最佳油石比 6.0%制备 SBS 改性沥青混合料试件,进行谢伦堡析漏损失、肯塔堡飞散损失、动稳定度、低温破坏应变等路用性能试验,结果如表 5 所示。

从表 5 可以看出:掺加 ZnO 后,沥青混合料析漏损失及飞散损失减小幅度较大,水稳定性、高温稳定性

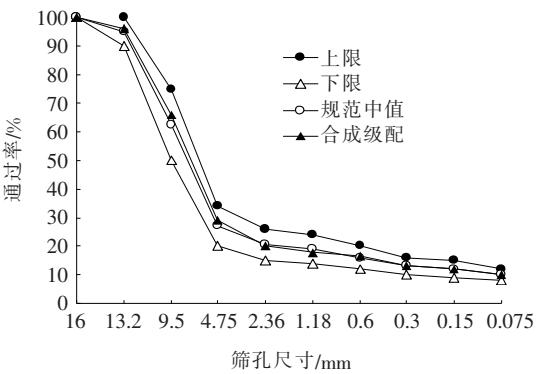


图 2 SMA-13 级配曲线

及低温抗裂性能均略有提升,但提升幅度不是特别大,原因:① 由于 ZnO 的掺入导致沥青的黏度有所提升;② 由于 ZnO 掺量较小,所以对沥青混合料的影响幅度有限。

表 5 掺 ZnO 前后 SBS 改性沥青混合料路用性能对比

ZnO 含量/%	TSR/ %	残留稳定 度/%	DS/ (次·mm ⁻¹)	破坏应变/ (×10 ⁻⁶)	飞散损 失/%	析漏损 失/%
0	82	85	6 208	3 145	0.07	0.07
4	84	88	6 934	3 345	0.05	0.05

5 结论

(1) 纳米 ZnO 掺入后,SBS 改性沥青 48 h 离析软化点差显著降低,135 ℃布氏黏度明显增大,其他技术指标未见明显变化。

(2) 纳米 ZnO 最佳掺量为 4%(硫磺质量百分比)。

(3) 掺纳米 ZnO 的 SBS 改性沥青混合料的高温稳定性、低温抗裂性、水稳定性等方面较无纳米 ZnO 的沥青混合料均略有提升,且拥有更小的析漏损失及飞散损失。

参考文献:

[1] ZHANG W G,SHI J,JIA Z R. The UV Anti-Aging Performance of TPS Modified Bitumen[J]. Petroleum Science and Technology,2018,36(15):1 164-1 169.

[2] ZHANG W G,DING L T,JIA Z R. Design of SBS-Modified Bitumen Stabilizer Powder Based on the Vulcanization Mechanism[J]. Applied Sciences,2018,8 457.

[3] 张华. 纳米 ZnO/SBS 改性沥青混合料路用性能评价[J]. 中外公路,2016(2).

[4] 陈渊召,陈爱玖,李超杰,等. 纳米氧化锌改性沥青混合料性能分析[J]. 中国公路学报,2017(7).

[5] 肖鹏,周鑫,张吴红,等. 纳米 ZnO/SBS 改性沥青微观结构与宏观性能关系研究[J]. 中外公路,2010(3).

[6] LI X,ZHANG Z J,PENG G R,et al. A New Method for Preparing Completely Exfoliated Epoxy/Clay Nanocomposites: Nano-Disassembling Method[J]. Journal of Materials Science and Technology, 2013, 29(7): 589-594.

[7] 康爱红,肖鹏,周鑫. 纳米 ZnO/SBS 改性沥青储存稳定性及其机理分析[J]. 江苏大学学报(自然科学版),2010(4).

[8] 徐峰,柴林林,刘然,等. 硫磺 SBS 复合改性沥青混合料路用性能评价[J]. 中外公路,2016(4).

[9] 杨学智. 硫磺硫化 CPE 复合硫化体系建立、机理及应用[D]. 青岛科技大学硕士学位论文,2016.

[10] 纪奎江,袁仲雪,陈占勋. 硫化橡胶粉:原理·技术·应用[M]. 北京:化学工业出版社,2016.

[11] 肖鹏,李雪峰. 纳米 ZnO/SBS 改性沥青微观结构与共混机理[J]. 江苏大学学报(自然科学版),2006(6).

[12] 苏曼曼,张洪亮,吕建伟,等. 极端高温下纳米复合改性沥青及其混合料高温性能试验研究[J]. 重庆交通大学学报(自然科学版),2018(3).