

# 纳米 TiO<sub>2</sub>/MMT 复合改性沥青抗老化性能研究

刘毅, 邹桂花

(长沙理工大公路工程试验检测中心, 湖南 长沙 410076)

**摘要:**针对沥青在使用过程中易老化导致沥青路面使用寿命降低的问题,采用纳米二氧化钛(TiO<sub>2</sub>)、蒙脱土(MMT)对沥青的抗老化性能进行改性。通过 Matlab 软件分析改性剂掺量与改性沥青性能间的关系,从而确定改性剂最佳掺量。并利用高温动态剪切(DSR)、低温弯曲梁流变(BBR)试验分析改性剂对改性沥青抗老化性能的影响。最后通过扫描电子显微镜(SEM)和凝胶渗透色谱试验(GPC)揭示改性剂的相互作用和改性机理。结果表明:纳米 TiO<sub>2</sub>、MMT 改性剂的最佳掺量为 2%、4%。纳米 TiO<sub>2</sub> 与 MMT 协同作用可明显提高沥青的抗老化性能。通过微观试验分析可知:纳米 TiO<sub>2</sub> 由于其纳米作用促进 MMT 在沥青中的吸附融合,同时又因为纳米 TiO<sub>2</sub> 分散在 MMT 的插层结构中使其难以团聚,更均匀地分散使得其改性效果更佳。通过分析分子量也验证了纳米 TiO<sub>2</sub>/MMT 复合改性沥青较好的抗老化性能。

**关键词:**复合改性沥青; 抗老化机理; 电镜扫描; 凝胶渗透色谱

**中图分类号:** U414

**文献标志码:** A

沥青混凝土在加工、运输和使用过程中会受到阳光、水、高温等外界作用而导致性能损失,主要表现在集料黏附力降低,使路面产生疲劳性车辙、裂缝等方面。从而缩短了沥青路面的使用寿命,随着长寿命路面的提出,学者们针对沥青老化的系列问题进行了深入研究。

目前国内外关于沥青抗老化研究已有许多,一般将沥青的老化分为热氧老化和紫外老化两种,两种老化虽均属于自由基反应,但是其初始条件不同,反应链的传递也存在着不同。因此研究人员在研究沥青的老化时会针对沥青的不同老化形式选择更有针对性的改性剂<sup>[1-3]</sup>。针对沥青不同的老化原因,目前主要通过添加不同的改性剂来提高其抗老化能力。层状硅酸盐由于其分散相中的一维小于 100 nm<sup>[4-5]</sup>、小尺寸和大比表面积的特征赋予了它们表面效应、尺寸效应和势垒效应。此外,层状硅酸盐(主要包括蒙脱石、累托石、蛭石、海克托特、皂石和高岭石)具有良好的隔热效果,因此常被用来改善沥青的高温 and 抗热氧老化性能。LI Y、HUANG Y 研究发现,MMT 存在大量可交换阳离子(即阳离子交换容量)<sup>[6-8]</sup>,许多有机试剂分子可以进入蒙脱土夹层,从而赋予蒙脱土优异的亲脂性和极强的膨胀性,能够有效阻止沥青分子的热运动,从而提高沥青的抗热氧老化能力。但其作用机理也决定了其在提高沥青抗光氧老化性能上的不足。针对沥青易受紫外线老化的问题,学者们进行了进一步的研

究。XIE<sup>[9]</sup>用纳米 ZnO 和纳米 TiO<sub>2</sub> 改性 SBS 沥青,发现纳米 TiO<sub>2</sub> 在 365 nm(紫外光)波长下对沥青有很好的吸附效果,其活性高于纳米 ZnO。研究发现纳米 TiO<sub>2</sub> 通过抑制沥青老化过程中沥青质组分的增加和轻组分的降低,提高了沥青的抗紫外线老化性能<sup>[10]</sup>。

因此,该文采用纳米 TiO<sub>2</sub>、纳米 MMT 对沥青进行复合改性,以提高沥青的综合抗老化性能。并对掺有纳米 TiO<sub>2</sub>、纳米 MMT、纳米 TiO<sub>2</sub>/MMT 3 组改性沥青分别进行改性沥青的热氧老化和紫外老化模拟试验。利用高温动态剪切试验(DSR)、低温弯曲梁流变试验(BBR)对比分析单掺和双掺改性沥青在老化前后的流变性能损失情况,从而评价纳米 TiO<sub>2</sub>/MMT 复合改性沥青的抗老化性能<sup>[11]</sup>。最后通过扫描电子显微镜(SEM)和凝胶色谱(GPC)试验从微观结构和分子量角度分析纳米 TiO<sub>2</sub>/MMT 复合改性沥青的抗老化机理。

## 1 材料与试验

### 1.1 试验材料

选用的 70# 沥青、纳米 TiO<sub>2</sub>、MMT,技术指标测定结果见表 1~3。

### 1.2 试验

#### 1.2.1 针入度、软化点、延度试验

针入度、延度、软化点试验按规范 JTG E20—2011

表1 70# 基质沥青的性质

针入度(25℃,100g,5s)/(0.1mm)	软化点/℃	延度(10℃,5cm/min)/cm	针入度指数PI
69.8	48.5	>20	-1.1

表2 纳米TiO<sub>2</sub>的性质

平均粒径/nm	压实密度/(g·L <sup>-1</sup> )	含水量(105℃下2h)/%
21	约130	≤1.5

表3 MMT的性质

外观	含量/%	堆积密度/(g·cm <sup>-3</sup> )	表观密度/(g·cm <sup>-3</sup> )	平均粒径/nm
白色或黄色粉末	96~98	1.8	0.45	≤25

进行。针入度试验:在25℃水浴中,让标准针自由下落5s,测试改性沥青的贯入度,并进行3组平行测试;延度试验:试验温度5℃,拉伸速度5cm/min,测试改性沥青延度,并进行3组平行测试;软化点试验:将装好的试样环置于5℃的恒温水槽中30min后进行软化点试验,并进行2次平行测试。

### 1.2.2 模拟沥青热氧及紫外老化试验

先有研究中常用旋转薄膜加热(RTFOT)模拟沥青的运输过程,用压力老化(PAV)模拟沥青的服役过程,具体操作步骤参照规范JTG E20—2011进行。现有研究表明:沥青进行旋转薄膜烘箱加热+压力老化后性能相当于路面使用5年的老化情况。但是沥青在旋转薄膜加热(RTFOT)和压力老化(PAV)过程中产生的老化属于热氧老化,并没有考虑到光照对沥青老化的影响。研究证明:沥青路面在使用过程中不仅会产生热氧老化,还会因太阳光中的紫外辐射而产生紫外老化。为研究热氧老化和光氧老化对改性沥青性能的影响,该文对改性沥青进行了热氧老化和光氧老化模拟试验(图1),光氧老化模拟试验形式为利用紫外灯照射沥青表面。

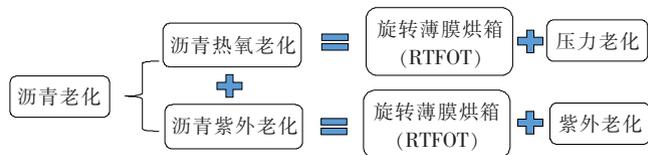


图1 模拟沥青老化试验流程图

紫外试验中,考虑到下层未老化的沥青对试验指

标的影响,该文控制所有沥青样品厚度为1.5mm,采用波长为395nm的LED冷光源紫外线固化灯,紫外强度为400mW/cm<sup>2</sup>,试样表面实际紫外光强度为65mW/cm<sup>2</sup>,为排除温度对沥青紫外老化的影响,试验利用通风措施保证沥青在紫外老化时的试验温度为室温<sup>[12]</sup>。

### 1.2.3 流变性能试验

高温动态剪切试验(DSR):采用温度扫描试验,在应变控制模式下进行,恒定频率为10rad/s,温度范围为40~90℃,增量为2℃/min。根据AASHTO T315—05标准,试样采用一组直径为25mm的平行板,各板间隙为1mm。低温弯曲梁试验(BBR):试样尺寸为127mm×12.7mm×6.35mm,试验流程根据AASHTO T313—12标准进行。

### 1.2.4 扫描电镜试验(SEM)

采用S-3000N型扫描电子显微镜对沥青试样的微观形貌进行1000倍观测。试验中剪取合适尺寸的干燥沥青样品置于样品台上,用双面胶进行黏连。由于沥青的导电性弱,需对样品进行镀金处理。

### 1.2.5 凝胶渗透色谱试验(GPC)

对热氧老化前后的纳米TiO<sub>2</sub>改性沥青、纳米MMT改性沥青、纳米TiO<sub>2</sub>/MMT复合改性沥青试样进行凝胶渗透色谱分析。采用四氢呋喃溶解沥青制成高聚物溶液,通过HR3、HR4和HR5Styragel 3根串联的色谱柱,溶液流速为1mL/min,采用聚苯乙烯标样。HPLC泵型号:Waters 515,检测器型号RI: Wyatt Optilab r EX。

## 2 改性沥青制备

### 2.1 改性剂材料确定

基于JTG E20—2011《公路工程沥青及沥青混合料试验规程》,在改性剂掺量优化设计过程中,定义纳米TiO<sub>2</sub>、纳米MMT的掺量为自变量,以改性沥青的针入度、软化点和延度为因变量进行试验。结果如表4所示。

对试验结果借助Matlab软件进行分析处理,拟合结果如图2所示。

由于该文以改性沥青最高软化点为选取指标,故以软化点为例。由图2(b)可知:软化点随纳米TiO<sub>2</sub>、MMT掺量的增加而增大,但增加趋势趋于平缓。Peerzada Mosir Shah也有类似的研究,认为最佳的

表 4 纳米 TiO<sub>2</sub>/MMT 复合改性沥青  
三大指标与改性剂掺量关系

纳米 TiO <sub>2</sub> 掺量/%	MMT 掺量/ %	针入度(25℃, 100 g, 5 s)/ (0.1 mm)	软化点/ ℃	延度(10℃, 5 cm/min)/ cm
0.5	2.0	6.68	48.30	47.00
	4.0	5.56	58.30	40.00
	6.0	5.27	61.74	40.09
1.0	2.0	6.48	56.80	53.00
	4.0	5.32	59.00	50.00
	6.0	5.23	57.75	37.39
2.0	2.0	6.30	57.84	67.55
	4.0	5.08	60.49	48.32
	6.0	5.02	55.99	35.41

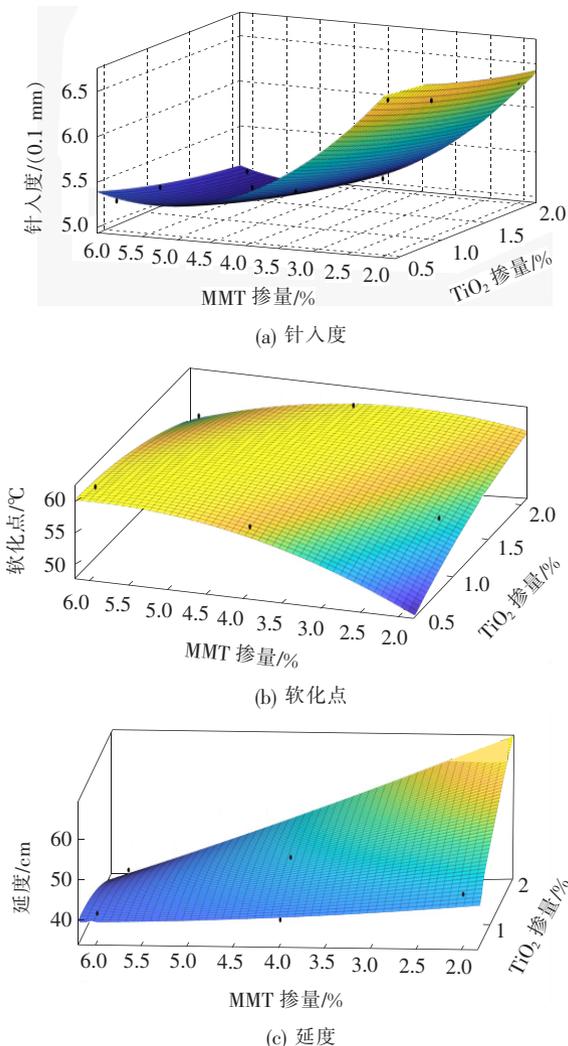


图 2 三大指标值与纳米 TiO<sub>2</sub>、MMT 掺量的关系图

MMT 含量为 2% ~ 6%。这可能是因为纳米材料过多会导致颗粒之间大量团聚,影响纳米 TiO<sub>2</sub> 和纳米 MMT 在沥青中的均匀分布<sup>[13]</sup>。可见纳米 TiO<sub>2</sub> 用量和纳米 MMT 的掺量并不是越大越好。利用软件进行方程拟合,得到软化点与纳米 TiO<sub>2</sub>、MMT 掺量的二元多项式方程:

$$z = 28.93 + 15.83x + 9.43y - 2.144x^2 - 2.284xy - 0.715y^2 \quad (1)$$

式中:  $z$  为软化点;  $x$  为纳米 TiO<sub>2</sub> 掺量;  $y$  为纳米 MMT 掺量。

该拟合方程的  $R^2 = 0.968$ ,说明方程拟合度较好。对软化点拟合方程求偏导,得到纳米 TiO<sub>2</sub>、MMT 掺量分别为 2%、4%时,改性沥青的软化点最高。故纳米 TiO<sub>2</sub>、MMT 改性剂掺量选取为 2%、4%。

## 2.2 制备流程

首先,将 70# 沥青在 130℃ 的烤箱中加热,使其呈现熔融状态;其次,将称重后的纳米 TiO<sub>2</sub> 和纳米蒙脱土按比例加入沥青中。采用 FRUK 高速剪切机制备改性沥青。具体过程见图 3。

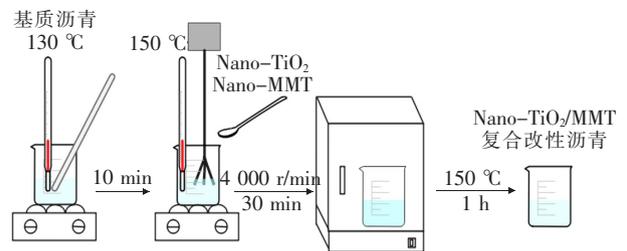


图 3 纳米 TiO<sub>2</sub>/MMT 改性沥青制备流程

## 3 纳米 TiO<sub>2</sub>/MMT 复合改性沥青抗老化性能评价

为分析纳米 TiO<sub>2</sub>/MMT 复合改性沥青的抗老化性能,制备两组相同掺量的纳米 TiO<sub>2</sub>、纳米 MMT 改性沥青及 70# 基质沥青作为分析对照组,并进行热氧和紫外老化试验。沥青在老化过程中会产生官能团缩聚氧化、轻组分挥发等老化反应导致沥青轻组分向沥青质转化,分子量增大,沥青整体呈现硬脆状态,流变性能受到极大影响。因此,该文对沥青老化前后的流变性能进行对比分析,用以评价改性沥青的抗老化性能。

### 3.1 DSR 试验及分析

在沥青的老化过程中,饱和分和芳香分会被氧化成沥青质,且随着轻质组分的挥发,沥青在老化过程中

将迅速变硬变脆。因此,可以通过比较沥青在老化前后的流变性能(具体表现为复数模量增大,相位角减小)来评估沥青的抗老化性能。选择老化指数AI来评价改性沥青的老化性能:

$$AI = (G^* - G_0^*) / G_0^* \quad (2)$$

式中: $G_0^*$ 、 $G^*$ 分别为沥青老化前、后的复数模量。

试验结果见图4。

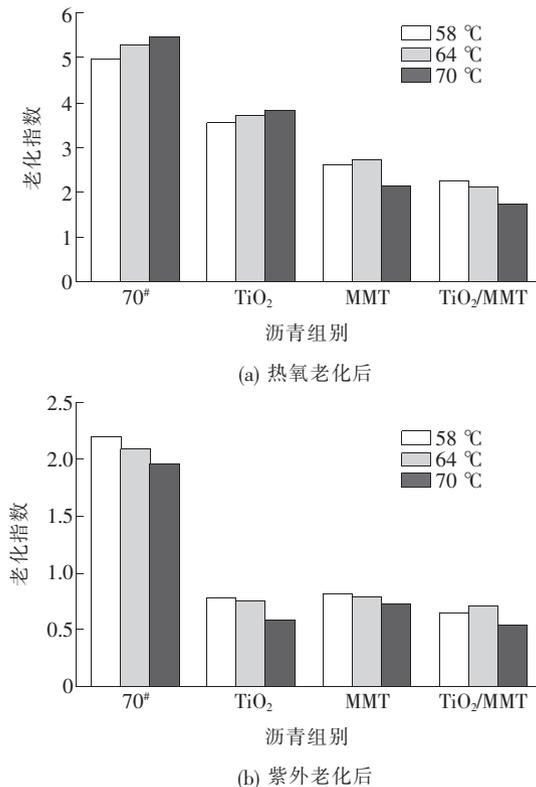


图4 改性沥青老化后复数模量老化指数图

由图4可知:纳米TiO<sub>2</sub>、MMT均能有效提高沥青的抗老化性能,其中纳米TiO<sub>2</sub>对沥青抗紫外老化能力的改善要优于其对沥青抗热氧老化能力的改善,MMT粉末由于其插层结构可有效隔绝氧气的进入,故能显著改善基质沥青的抗热氧老化能力,但是纳米TiO<sub>2</sub>、MMT两种改性剂共同作用时改性效果更佳,将基质沥青的抗热氧老化性能提高近60%。高分子材料在光、热、氧的联合作用下是一个自催化过程,主要是按照自由基反应过程进行。研究表明:反应初始阶段的高活化能是整个反应过程中的一个困难环节,而链增长阶段的反应活化能非常低,易于进行。当紫外光能量大于沥青C-H、C-C和C=C键断裂所需的能量时,沥青分子将聚集,产生更多的活性基团,从而促进链式反应的开始,然后是沥青老化的第一步。链转移迅速增加,显著加快了沥青的老化速度<sup>[14]</sup>。纳米

TiO<sub>2</sub>可吸收和反射紫外线,以抑制沥青老化链式反应的第一阶段,而纳米MMT则依赖于从沥青生成的网络结构中分离出氧气,从而在沥青老化链式反应的第二阶段抑制链的添加和转移<sup>[15]</sup>。因此纳米TiO<sub>2</sub>和MMT都能提高沥青的抗紫外老化性能,其中纳米TiO<sub>2</sub>的改性效果更佳,且共同作用时可将基质沥青的抗紫外老化性能提高69%。

### 3.2 BBR 试验及分析

由于低温弯曲梁流变(BBR)试验是在低温条件下进行的,沥青老化后的低温性能损失较大,因此BBR试验在一定程度上可以反映沥青在老化过程中化学性质的变化。通过比较沥青老化前后的劲度模量和蠕变率,可以评价沥青的抗老化性能。

$$AI = (S - S_0) / S_0 \quad (3)$$

式中: $S_0$ 、 $S$ 分别为沥青老化前、后的劲度模量。

试验结果如图5所示。

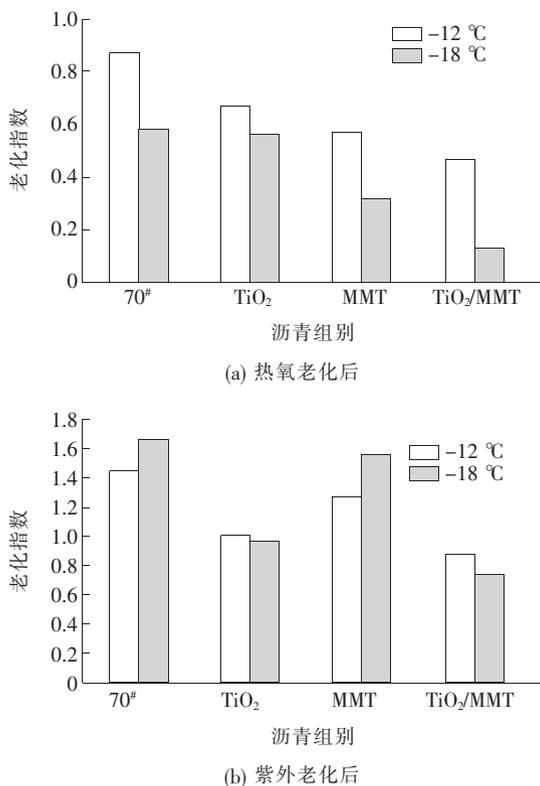


图5 改性沥青老化后劲度模量老化指数图

由图5可知:纳米TiO<sub>2</sub>、MMT能有效提高基质沥青的抗老化性能,且纳米TiO<sub>2</sub>对提高沥青的抗紫外老化能力效果更显著,纳米MMT对提高沥青的抗热氧老化能力效果更显著。当两者共同作用时对基质沥青的改性效果要优于单一改性剂,相较于70#基质沥青而言,纳米TiO<sub>2</sub>/MMT复合改性沥青可将沥青

的抗热氧化能力、抗紫外老化能力分别提高 60%、47%。此外,对比沥青在热氧老化和光氧老化后的劲度模量老化指数也可知沥青受到光氧老化时,低温性能损失更大,可见对沥青的抗紫外性能进行深入研究是十分重要且必要的。

#### 4 纳米 TiO<sub>2</sub>/MMT 复合改性沥青抗老化机理研究

沥青在老化后物理性能和抗老化性能大幅度下降,本质上是其微观结构变化的宏观反应。沥青在老化过程中轻质组分受热挥发时会导致沥青中大分子组

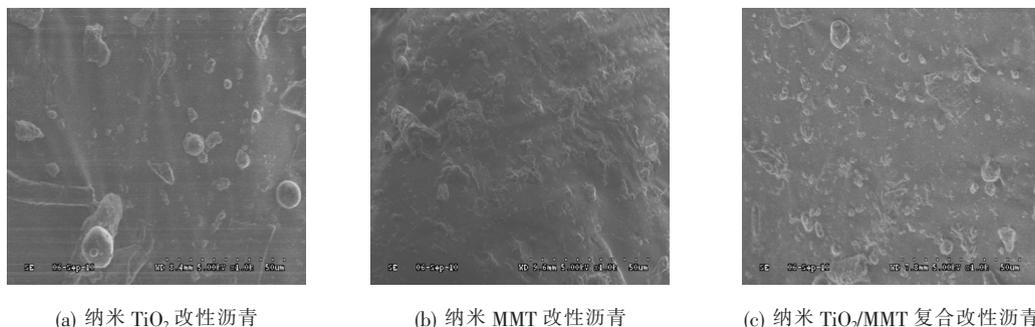


图 6 改性沥青电镜扫描图

由图 6 可知:纳米 TiO<sub>2</sub> 在沥青中主要以颗粒形式存在,并存在少量团聚。在基质沥青中加入纳米 MMT 改性剂会形成“山峰”式的隆起,整体微观形貌趋于均一化,这是因为纳米 MMT 在高速剪切力作用下片层结构断裂,因此拥有很高的表面能和活性能。断裂后的纳米 MMT 能与沥青分子更好地吸附融合从而形成纳米复合结构。当纳米 TiO<sub>2</sub>、MMT 共同作用时,纳米 TiO<sub>2</sub> 因其纳米特性可作为物理交联点,促进 MMT 与沥青的结合使得 MMT 与沥青的界面更为模糊。且当纳米 TiO<sub>2</sub> 与 MMT 共同作用时,TiO<sub>2</sub> 会进入 MMT 的插层结构与沥青混合更为均匀,从而避免团聚现象的产生,因此能更好地起到隔绝氧气、反射紫外线的作用,有效提高沥青的抗老化性能。

根据王明<sup>[15]</sup>的研究结论,沥青微观表面的粗糙度与流变性能具有相关性,微观粗糙度越小的沥青具有更高的弹性和更好的稳定性,该文研究认为纳米 TiO<sub>2</sub>/MMT 复合改性沥青更为平整、均一的微观形貌为沥青提供了更高的稳定性和弹性,这也是其硬度和高温性能得以提高的主要原因,这与纳米 TiO<sub>2</sub>/MMT 复合改性沥青的温度敏感性和高温性能优于基质沥青

分(沥青质)的比例增大,沥青的形态也会随之发生从溶—凝胶态向凝胶状态的转变,沥青会变得越来越稠,通过凝胶色谱观察可发现老化后的沥青大分子比例明显比未老化前的多<sup>[16]</sup>。所以该文采用扫描电子显微镜(SEM)和凝胶色谱分析(GPC)从改性沥青微观形貌和分子量的角度探究纳米 TiO<sub>2</sub>/MMT 复合改性沥青的抗老化机理。

##### 4.1 微观形貌分析

采用 S-3000N 型扫描电子显微镜对单掺和双掺复合改性沥青试样进行电镜扫描,放大倍数为 1 000 倍,标尺为 50 μm。试样的微观形貌如图 6 所示。

这一宏观性能也相吻合。

##### 4.2 分子量分析

通过 Origin 软件计算老化前后的重均分子量( $M_w$ )和数均分子量( $M_n$ )以探究试样在老化过程中的分子量及分子量分布变化,沥青试样在老化前后的重均分子量和数均分子量差见表 5。

表 5 改性沥青试样分子量差

改性沥青	热氧老化后			紫外老化后		
	$M_w$	$M_n$	分散度 $d$	$M_w$	$M_n$	分散度 $d$
TiO <sub>2</sub>	2 514	976	2.57	2 723	1 018	2.67
MMT	3 082	988	3.12	3 357	996	3.37
TiO <sub>2</sub> /MMT	2 257	972	2.32	2 358	987	2.39

注:分散度  $d = M_w/M_n$ 。

由表 5 可得:对比单掺和双掺改性沥青老化后的重均分子量( $M_w$ )和数均分子量( $M_n$ ),可知纳米 TiO<sub>2</sub>/MMT 改性沥青老化后的大分子量最少,在该文中可意为沥青质含量最少。对改性沥青老化后的分散度  $d$  进行进一步分析,可知改性沥青在热氧老化和紫外老化后的分散度  $d$  排序均为 TiO<sub>2</sub>/MMT < TiO<sub>2</sub> <

MMT,分散度表示分子量分布的宽度,结合改性沥青的重均分子量可知,纳米 TiO<sub>2</sub>/MMT 改性沥青老化后的分子多为中等分子 MMS 和小分子 SMS,而 MMS、LMS 多为芳香分、饱和分等成分。综上可知,纳米 TiO<sub>2</sub> 与纳米 MMT 协同作用可显著延缓改性沥青的轻组分在老化中向沥青质转化这一进程,验证了纳米 TiO<sub>2</sub>/MMT 改性沥青老化后流变性能损失最少的结论。

## 5 结论

(1) 结合 Matlab 软件分析纳米 TiO<sub>2</sub>、MMT 改性剂掺量与沥青基础性能指标的关系,可得纳米 TiO<sub>2</sub>、MMT 改性剂适宜掺量为 2%、4%。

(2) 通过分析基质(空白对照组)、纳米 TiO<sub>2</sub>、纳米 MMT、纳米 TiO<sub>2</sub>/MMT 改性沥青在老化过程中的高低温流变性能损失,发现纳米 TiO<sub>2</sub>/MMT 复合改性沥青的抗热氧老化性能和抗光氧老化性能均明显优于单一改性沥青。与 70# 基质沥青相比,复合改性沥青在高温环境下的抗热氧老化性能和抗光氧老化性能分别提高了 60%、69%,低温环境下的抗热氧老化性能和抗光氧老化性能分别提高了 60%、47%。

(3) 通过电镜扫描试验分析,纳米 TiO<sub>2</sub> 由于其纳米作用促进 MMT 在沥青中的吸附融合,同时又因为纳米 TiO<sub>2</sub> 分散在 MMT 的插层结构中使其难以团聚,更均匀地分散从而使得纳米 TiO<sub>2</sub> 能发挥更好的改性效果。通过凝胶渗透色谱试验分析改性沥青的重均分子量和数均分子量也验证了纳米 TiO<sub>2</sub>/MMT 复合改性沥青拥有较好的抗老化性能。

## 参考文献:

[1] 李胜杰,李晓林,郑广宇,等.蒙脱土对再生橡胶改性沥青性能影响的研究[J].中外公路,2016,36(3):265-269.

[2] 徐衍青,李瑞明,郑传峰.纳米材料在沥青路面中的应用综述[J].中外公路,2021,41(1):206-214.

[3] 刘志前,黄世禄,孟凡涛.SBS 改性沥青混合料 Sup13 在热-氧条件下老化性能研究[J].中外公路,2019,39(6):173-176.

[4] XIAO F P, GUO R, WANG J G. Flame Retardant and its Influence on the Performance of Asphalt-A Review[J].

Construction & Building Materials, 2019, 212: 841-861.

[5] ZARE-SHAHABADI A, SHOKUH FAR A, EBRAHIMI-NEJAD S. Preparation and Rheological Characterization of Asphalt Binders Reinforced with Layered Silicate Nanoparticles[J]. Construction & Building Materials, 2010, 24(7): 1 239-1 244.

[6] LI Y, TIAN G Y, DONG G Y, et al. Research Progress on the Raw and Modified Montmorillonites as Adsorbents for Mycotoxins: A Review[J]. Applied Clay Science 2018, 163: 299-311.

[7] HUANG Y, MA X Y, LIANG G Z, et al. Adsorption Behavior of Cr(VI) on Organic-Modified Hectorite [J]. Chemical Engineering Journal, 2008, 138(1-3): 187-193.

[8] BEE S L, ABDULLAH M A A, BEE S T, et al. Polymer Nanocomposites Based on Silylated-Montmorillonite: A Review[J]. Progress in Polymer Science, 2018, 85: 57-82.

[9] XIE X, HUI T, LUO Y F, et al. Research on the Properties of Low Temperature and Anti-UV of Asphalt with Nano-ZnO/Nano-TiO<sub>2</sub>/Copolymer SBS Composite Modified in High-Altitude Areas [J]. Advances in Materials Science and Engineering, 2020, 2 020(1): 1-15.

[10] KHAIRUL Nizam, MOHD Yunus, MOHD Ezree Abdullah, et al. Physical and Rheological Properties of Nano Zinc Oxide Modified Asphalt Binder[J]. MATEC Web of Conferences, 2018, 250: 2 004.

[11] 王佳妮.模拟紫外环境下沥青流变行为及老化激励的研究[D].哈尔滨:哈尔滨工业大学,2008.

[12] YU H N, BAI X P, QIAN G P, et al. Impact of Ultraviolet Radiation on the Aging Properties of SBS-Modified Asphalt Binders[J]. Polymers, 2019, 11(7): 1 111.

[13] 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].建筑材料学报,2018,21(4):626-633.

[14] HU X. Atmospheric Aging of Synthetic Materials (Continued)(M)[J]. Aging and Application of Synthetic Materials, 2005, 43(3): 41-45.

[15] YANG Z, ZHANG X N, ZHANG Z Y, et al. Effect of Aging on Chemical and Rheological Properties of Bitumen[J]. Polymers, 2018, 10(12): 1 345.

[16] 王明,刘黎萍,罗东.纳米尺度沥青微观结构特征演化分析[J].中国公路学报,2017,30(1):10-16.