

文章编号:1673-2049(2017)05-0127-07

多尺度纳米材料对再生沥青长期老化性能的影响

张恒龙, 朱崇政, 柯能信

(湖南大学 土木工程学院, 湖南 长沙 410082)

摘要:研究了由不同掺量有机蛭石(OEVMT)和纳米氧化锌(Nano-ZnO)组成的多尺度纳米材料对再生沥青长期热氧和光氧老化性能的影响。利用薄膜烘箱对普通基质沥青进行老化以制得老化沥青,采用熔融共混方法,先将老化沥青、普通基质沥青以及再生剂按照一定的比例混合以制得再生沥青,再将多尺度纳米材料加入到再生沥青中制得多尺度纳米材料改性再生沥青。采用压力老化箱老化(PAV)和加速紫外光老化(UV)分别模拟再生沥青的长期热氧老化和光氧老化条件。通过传统物理性能试验和动态剪切流变试验评价了再生沥青的老化性能。结果表明:添加多尺度纳米材料提高了再生沥青老化前的高温稳定性、剪切变形抵抗力和弹性行为,但一定程度上削弱了其低温塑性变形能力;多尺度纳米材料有效改善了再生沥青长期热氧和光氧老化抵抗力;综合考虑长期老化性能数据,多尺度纳米材料的推荐掺量(质量分数)为1%OEVMT+3%Nano-ZnO。

关键词:再生沥青;多尺度纳米材料;长期老化;物理性能;流变性能

中图分类号:TU502

文献标志码:A

Effect of Multi-dimensional Nanomaterials on Long-term Aging Properties of Recycled Asphalt

ZHANG Heng-long, ZHU Chong-zheng, KE Neng-xin

(College of Civil Engineering, Hunan University, Changsha 410082, Hunan, China)

Abstract: The effect of multi-dimensional nanomaterials made up of organic expanded vermiculite (OEVMT) and nano-zinc oxide (Nano-ZnO) on the long-term aging properties of recycled asphalt was investigated. Thin film oven was utilized to age base asphalt for preparing aged asphalt. The aged asphalt, base asphalt and rejuvenating agents were blended to obtain recycled asphalt according to special proportion by using melt blending method, then the multi-dimensional nanomaterials were added into the recycled asphalt for preparing multi-dimensional nanomaterials modified recycled asphalt. The long-term thermal-oxidative and photo-oxidative aging were simulated by pressure aging vessel (PAV) and ultraviolet (UV) aging, respectively. The conventional physical tests and dynamic shear rheological test were used to evaluate the aging properties of all binders. The results show that the addition of multi-dimensional nanomaterials can enhance the high temperature stability, shear deformation resistance and elastic behavior of recycled asphalt before aging while weaken the low temperature plastic deformation ability in some degree. As a result of PAV and UV aging, both long-term thermal-oxidative and UV aging resistance of recycled asphalt can be enhanced significantly by introducing multi-dimensional

收稿日期:2017-08-15

基金项目:国家自然科学基金项目(51308203);湖南省自然科学基金项目(2017JJ3015);

湖南省交通科技进步与创新计划项目(201307);湖南省科技计划重点项目(2015SK2063-1)

作者简介:张恒龙(1985-),男,湖北巴东人,副教授,博士研究生导师,工学博士,E-mail:hlzhang@hnu.edu.cn。

nanomaterials. Moreover, the recommended ratio (mass fraction) of multi-dimensional nanomaterials in recycled asphalt is confirmed as 1%OEVMT+3%Nano-ZnO.

Key words: recycled asphalt; multi-dimensional nanomaterial; long-term aging; physical property; rheological property

0 引言

沥青路面服役过程中由于沥青的老化以及交通荷载的反复作用等因素的影响,使得路面发生严重破坏,从而缩短了路面的使用寿命^[1-2]。当沥青路面因破坏而无法满足其使用要求时,需要对路面进行翻新甚至重建。然而,这将产生大量的沥青混合料废料。若将废料简单丢弃,不仅导致沥青资源的浪费而且造成环境的污染。因此,沥青路面废旧料的循环利用变得非常重要。许多学者研究了各种再生剂对旧沥青使用性能的影响,结果表明加入再生剂后,旧沥青的性能得到很大程度的恢复^[3-6],但是再生沥青应用到路面后同样容易发生老化作用。因而,提高再生沥青的长期老化抵抗力具有重要的意义。

一些早期研究指出,蛭石/有机蛭石能够显著提高沥青的热氧老化抵抗力。这是因为热氧老化过程中沥青与蛭石/有机蛭石形成的插层/剥离微观结构能够有效阻止氧气的渗透和沥青中轻质组分的挥发^[7-8]。另外,也有一些研究表明纳米氧化锌能够明显改善沥青的光氧老化抵抗力,而这归功于纳米氧化锌对紫外光的强吸收作用^[7,9]。基于有机蛭石和纳米氧化锌的上述特性,若将零维度的纳米氧化锌与二维度的有机蛭石复配组成一种多尺度的纳米材料,它将有希望同时提高沥青的热氧和光氧老化抵抗力。实际上,在已有研究中证实了这种多尺度纳米材料能够显著提高基质沥青、SBR 改性沥青和 SBS 改性沥青的抗热氧和抗光氧老化能力^[10-12]。

本文旨在研究多尺度纳米材料对再生沥青长期热氧和光氧老化性能的影响,通过传统物理试验和动态剪切流变试验对再生沥青老化性能进行评价。

1 材料与方法

1.1 试验原料

基质沥青选用阿尔法 70 号道路石油沥青,其物理性能见表 1。再生剂由美国科来福公司生产,呈油状黄色黏稠液体,其基本性能见表 2。

蛭石(EVMT)细度为 300 目,由石家庄金利矿业有限公司生产;十六烷基三甲基溴化铵为化学纯,

表 1 基质沥青的物理性能

Tab. 1 Physical Properties of Matrix Asphalt

物理性能参数	测量值
针入度(25 ℃)/0.1 mm	70.1
软化点/℃	51.7
延度/cm	>150
旋转黏度(135 ℃)/(mPa·s)	470

表 2 再生剂的基本性能

Tab. 2 Basic Properties of Recycling Agent

基本性能参数	测量值
运动黏度(60 ℃)/(mm ² ·s ⁻¹)	1 000~4 000
闪点/℃	232
旋转薄膜烘箱老化(RTFOT)后的质量变化/%	1.0
饱和烃含量/%	23.0
沥青质含量/%	6.5

注:含量为质量分数。
由上海经纬化工有限公司生产;纳米氧化锌平均粒径 20 nm,由舟山明日纳米材料有限公司生产; γ -缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷为分析纯,由湖北德邦化工新材料有限公司生产。

蛭石的有机化处理和纳米氧化锌的表面修饰具体步骤见文献[13]。

1.2 试样制备

1.2.1 老化沥青的制备

向直径为 140 mm±0.5 mm 的平底圆盘中倒入 50 g±0.5 g 沥青,然后将其置于 163 ℃薄膜烘箱中旋转老化 24 h。将制备好的老化沥青装入同一个容器中,上下搅拌,保证材料均匀性。本文用此方法模拟沥青在路面使用情况下的老化条件,以此来制备老化沥青。

1.2.2 多尺度纳米材料改性再生沥青的制备

先将熔融的老化沥青倒入搅拌器中,按照老化沥青与新沥青质量比例为 2:3 加入新沥青,得到新沥青和老化沥青混合物,然后加入该混合物质量分数 10%的再生剂,在 2 000 r·min⁻¹的转速下搅拌 0.5 h,即得到再生沥青。然后加入不同掺量的多尺度纳米材料,利用高剪切乳化机在 4 000 r·min⁻¹的转速下剪切 1 h,再将混合物置于普通搅拌器中在 2 000 r·min⁻¹的转速下搅拌 1.5 h,温度始终保持在 150 ℃±5 ℃,即得多尺度纳米材料改性再生

沥青。对于不加多尺度纳米材料的再生沥青也采用与改性沥青相同的加工过程,得到空白样。

1.3 性能测试

1.3.1 物理性能测试

按照《公路工程沥青及沥青混合料试验规程》(JTG E20—2011)中的试验 T0604, T0605, T0606, T0625 分别对沥青试样的针入度(25 ℃)、延度(15 ℃)、软化点和布氏旋转黏度(135 ℃)进行测试。

1.3.2 流变性能测试

按照《公路工程沥青及沥青混合料试验规程》(JTG E20—2011)中的试验 T0628,使用动态剪切流变仪(DSR)对沥青进行温度扫描测试,温度扫描范围为 40 ℃~80 ℃。

1.4 长期老化试验方法

1.4.1 压力老化箱老化

按照《公路工程沥青及沥青混合料试验规程》(JTG E20—2011)中的试验 T0630 对沥青进行压力老化箱老化(PAV)试验,模拟沥青路面在使用期间发生的长期热氧老化。将经过薄膜烘箱老化试验(TFOT)后的沥青样品置于压力老化箱中,试验条件为 100 ℃, 2.1 MPa 空气气氛中老化 20 h,然后减压除去样品中的气泡。对老化后的沥青样品进行物理流变性能测试。

1.4.2 加速紫外光老化

加速紫外光老化(UV)试验用来模拟沥青路面在使用期间发生的长期光氧老化。将经过薄膜烘箱老化试验后的沥青样品放入紫外老化箱(自制)中。老化箱中采用 500 W 直管形紫外线高压汞灯作光源,紫外线的强度约为 $13 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$,高压汞灯离样品表面的距离为 45 cm,紫外老化箱内部温度控制在 $60 \text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5 \text{ }^{\circ}\text{C}$,老化时间为 6 d。对紫外老化后的沥青样品进行物理流变性能测试。

1.4.3 老化性能评价指标

沥青对老化的敏感程度可以用老化指数来表征,老化指数一般定义为老化前后沥青物理或者流变指标的比值或者差值。软化点增量 I_{SP} 、黏度老化指数 I_{VA} 和复数模量老化指数 I_{CMA} 为常用的老化指数,其计算公式如式(1)~(3)所示。这些指数值越大表明老化越严重。

$$I_{\text{SP}} = P_{\text{A}} - P_{\text{B}} \quad (1)$$

$$I_{\text{VA}} = C_{\text{A}} - C_{\text{B}}/C_{\text{A}} \times 100 \quad (2)$$

$$I_{\text{CMA}} = M_{\text{A}}/M_{\text{B}} \quad (3)$$

式中: P_{A} , P_{B} 分别为老化后和老化前软化点; C_{A} , C_{B} 分别为老化后和老化前黏度; M_{A} , M_{B} 分别为老化后

和老化前复数模量。

2 结果与讨论

2.1 多尺度纳米材料对再生沥青物理性能的影响

不同掺量多尺度纳米材料对再生沥青针入度、软化点、延度和黏度的影响见图 1。从图 1 可以看出,加入多尺度纳米材料后,再生沥青的针入度和延度降低,而软化点和黏度增加,随着多尺度纳米材料掺量的增加,其降低或者增加趋势越明显。当掺量为 3%OEVMT(O) + 3% Nano-ZnO(Z) 时,软化点和黏度达到最高而针入度和延度达到最低。这表明加入多尺度纳米材料提高了再生沥青的高温稳定性,但一定程度上削弱了其低温塑性变形能力;随着掺量的增加,对再生沥青物理性能的影响越明显。

2.2 多尺度纳米材料对再生沥青流变性能的影响

不同掺量多尺度纳米材料对再生沥青流变性能的影响如图 2 所示。从图 2(a)可以看出,相对于空白样,加入多尺度纳米材料后,再生沥青的复数模量增加。当掺量为 1%OEVMT + 1% Nano-ZnO 时,复数模量最大。这表明多尺度纳米材料能够提高再生沥青抵抗剪切变形的能力,而且 1%OEVMT + 1% Nano-ZnO 的提高最为明显。另外,由图 2(b)可知,加入不同掺量多尺度纳米的材料(除了 3%OEVMT + 3% Nano-ZnO)后,再生沥青的相位角均降低,且掺量 1%OEVMT + 3% Nano-ZnO 的再生沥青相位角最低。这表明多尺度纳米材料能够提高再生沥青的弹性行为,其中 1%OEVMT + 3% Nano-ZnO 的提高最明显。

2.3 多尺度纳米材料对再生沥青长期热氧老化性能的影响

2.3.1 物理性能

不同掺量多尺度纳米材料对再生沥青 PAV 老化后物理性能的影响如图 3 所示。从图 3 可以看出,相对于空白样,加入多尺度纳米材料使得再生沥青 PAV 老化后的 I_{SP} 和 I_{VA} 值明显降低,而且包含 1%OEVMT + 3% Nano-ZnO 的再生沥青降低最明显,其 I_{SP} 和 I_{VA} 降低值分别为 19.0 ℃ 和 50.4%。这表明当加入多尺度纳米材料时能够明显地减缓再生沥青长期热氧老化过程中物理性能的恶化,并且 1%OEVMT + 3% Nano-ZnO 的减缓作用最明显。

2.3.2 流变性能

不同掺量多尺度纳米材料对再生沥青 PAV 老化后流变性能影响如图 4 所示。由图 4 可知,多尺

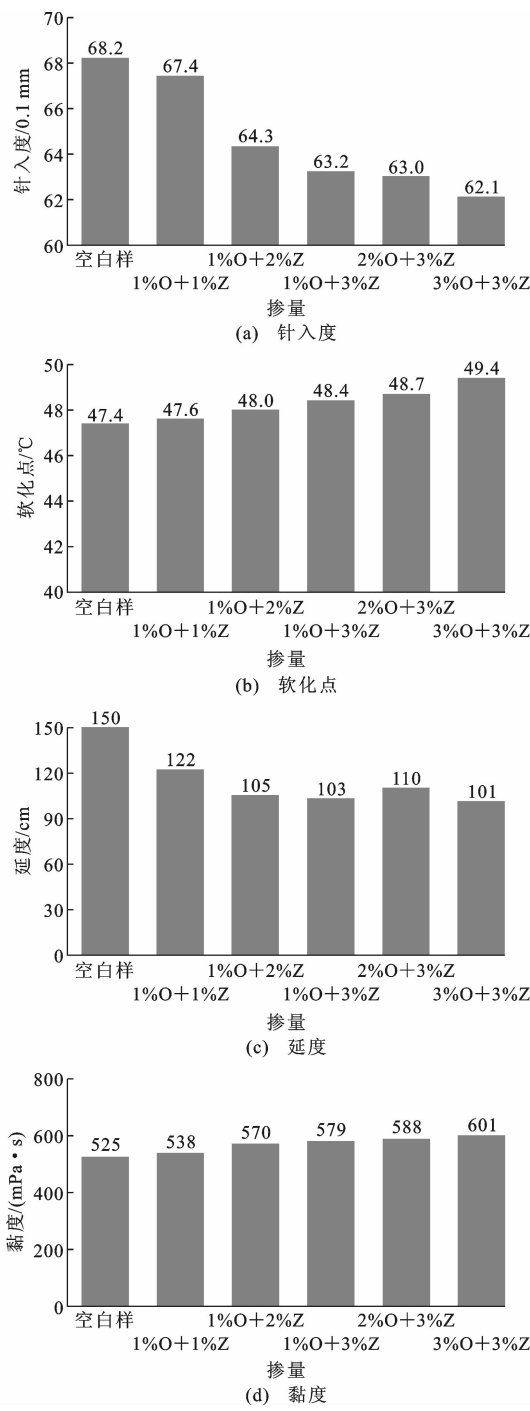


图 1 不同掺量多尺度纳米材料对再生沥青物理性能的影响

Fig. 1 Effects of Various Ratios of Multi-dimensional Nanomaterials on Physical Properties of Recycled Asphalts

度纳米材料改性再生沥青 PAV 老化后的 I_{CMA} 明显低于空白样,而且随着 Nano-ZnO 掺量的增加, I_{CMA} 降低越明显。这表明多尺度纳米材料能够有效阻止再生沥青长期热氧老化过程中流变性能的恶化,而且随着 Nano-ZnO 掺量的增加,其阻止效果越明显。

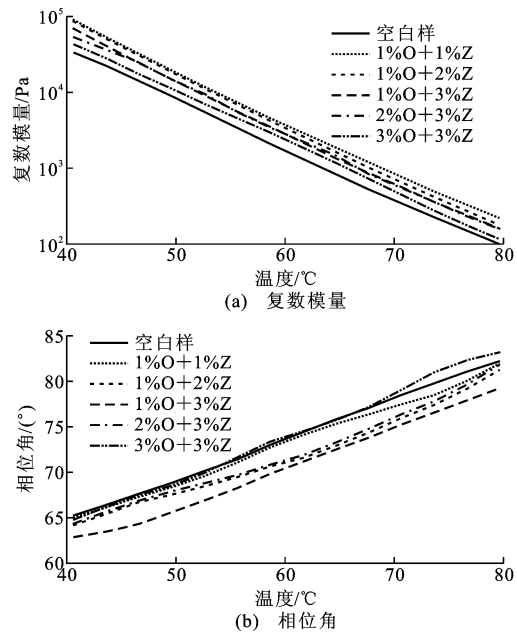


图 2 不同掺量多尺度纳米材料对再生沥青流变性能的影响

Fig. 2 Effects of Various Ratios of Multi-dimensional Nanomaterials on Rheological Properties of Recycled Asphalts

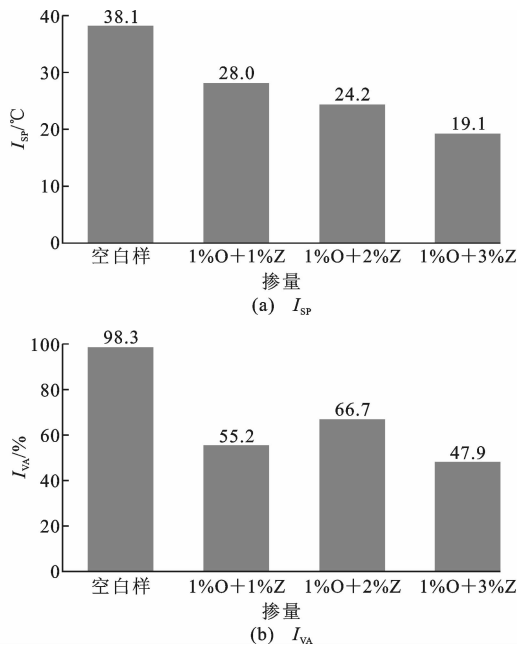


图 3 不同掺量多尺度纳米材料对再生沥青 PAV 老化后物理性能的影响

Fig. 3 Effects of Various Ratios of Multi-dimensional Nanomaterials on Physical Properties of Recycled Asphalts After PAV Aging

根据上述物理与流变性能结果,可以确定加入多尺度纳米材料能够提高再生沥青的长期热氧老化抵抗力,而且 1%OEVMT+3% Nano-ZnO 的提高

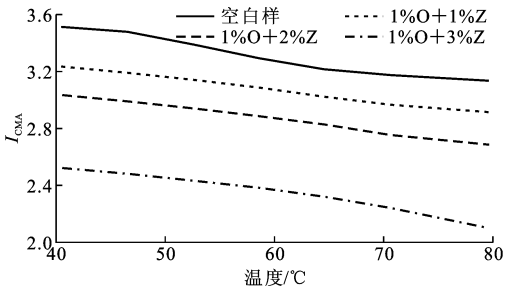


图 4 不同掺量多尺度纳米材料对再生沥青 PAV 老化后流变性能的影响

Fig. 4 Effect of Various Ratios of Multi-dimensional Nanomaterials on Rheological Property of Recycled Asphalt After PAV Aging

最显著。

2.4 多尺度纳米材料对再生沥青长期光氧老化性能的影响

2.4.1 物理性能

不同掺量多尺度纳米材料对再生沥青 UV 老化后物理性能的影响如图 5 所示。从图 5(a)可以看出,UV 老化后,多尺度纳米材料改性再生沥青的 I_{SP} 明显低于空白样的,包含 1% OEVMT + 2% Nano-ZnO 再生沥青的 I_{SP} 最低,相对于空白样,其降低值为 1.3 °C。另外,如图 5(b)所示,UV 老化后,改性再生沥青的 I_{VA} 也明显低于空白样,而且随着 Nano-ZnO 掺量的增加,其降低趋势越明显。包含 1% OEVMT + 3% Nano-ZnO 再生沥青的 I_{VA} 最低,相对于空白样其降低值为 23.6%。这表明多尺度纳米材料能够显著改善再生沥青长期光氧老化后的物理性能。

2.4.2 流变性能

不同掺量多尺度纳米材料对再生沥青 UV 老化后流变性能的影响如图 6 所示。由图 6 可以看出,相对于空白样,加入多尺度纳米材料后再生沥青 UV 老化后的 I_{CMA} 明显降低,而且随着 Nano-ZnO 掺量增加, I_{CMA} 降低更加明显,包含 1% OEVMT + 3% Nano-ZnO 再生沥青的 I_{CMA} 最低。这表明多尺度纳米材料能够有效削弱长期光氧老化对再生沥青流变性能的影响,且 1% OEVMT + 3% Nano-ZnO 的削弱作用最明显。

综合考虑 UV 老化后物理流变性能结果,可以确定加入多尺度纳米材料能够提高再生沥青的长期光氧老化抵抗力,而且 1% OEVMT + 3% Nano-ZnO 的提高最明显。

2.5 多尺度纳米材料最优掺量的确定

综合考虑上述结果,可以确定当 OEVMT 掺量

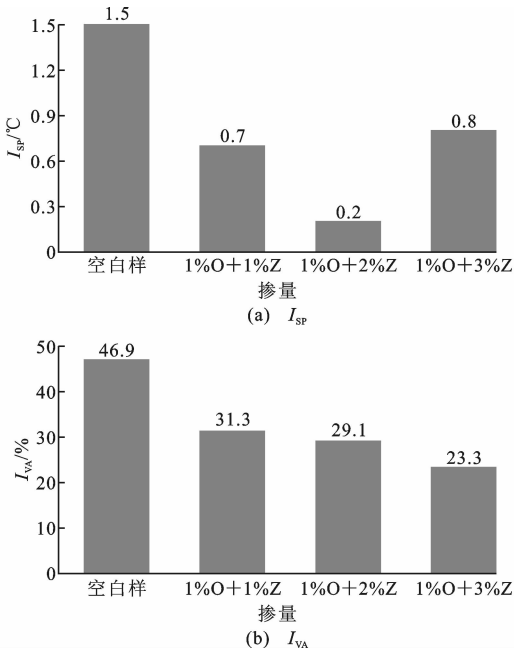


图 5 不同掺量多尺度纳米材料对再生沥青 UV 老化后物理性能的影响

Fig. 5 Effects of Various Ratios of Multi-dimensional Nanomaterials on Physical Properties of Recycled Asphalts After UV Aging

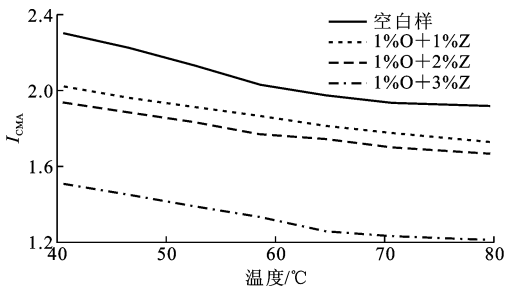


图 6 不同掺量多尺度纳米材料对再生沥青 UV 老化后流变性能的影响

Fig. 6 Effect of Various Ratios of Multi-dimensional Nanomaterials on Rheological Properties of Recycled Asphalt After UV Aging

固定为 1% 时,包含 3% Nano-ZnO 的多尺度纳米材料对再生沥青的长期老化抵抗力改善效果最明显。为了进一步确定多尺度纳米材料的最优掺量,现固定 Nano-ZnO 的掺量为 3%,比较不同掺量(1%, 2% 和 3%)OEVMT 对再生沥青的长期老化性能的影响。

图 7 为不同掺量多尺度纳米材料改性再生沥青采用不同老化方法后的物理性能。由图 7 可知,PAV 和 UV 老化后,包含 1% OEVMT + 3% Nano-ZnO 再生沥青的 I_{SP} 最低,包含 2% OEVMT + 3% Nano-ZnO 再生沥青的 I_{VA} 最低。

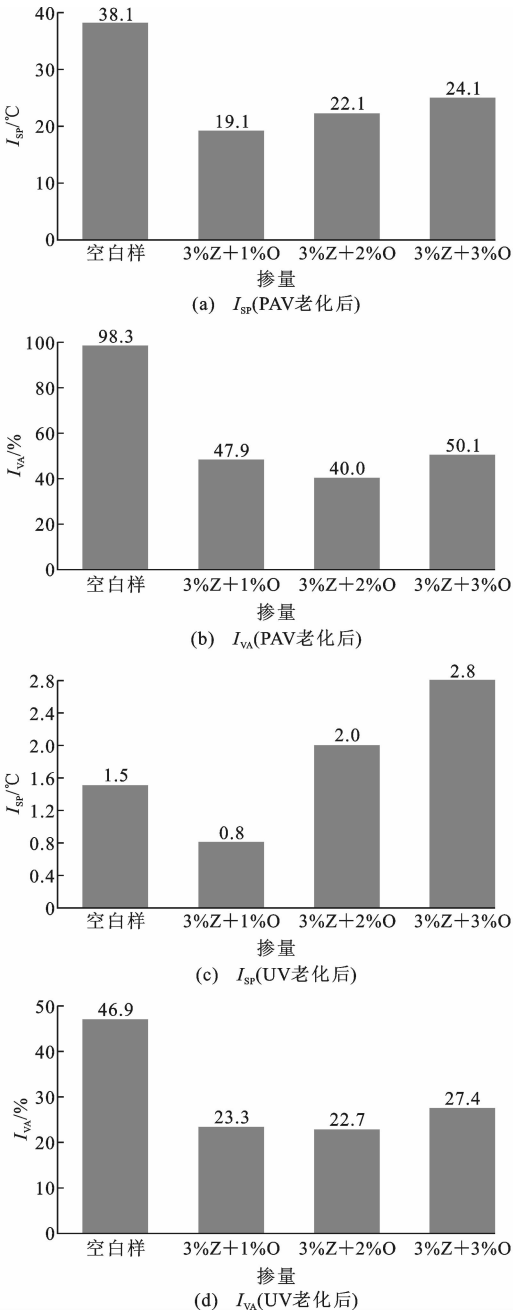


图7 不同掺量多尺度纳米材料改性再生沥青采用不同老化方法后的物理性能

Fig.7 Physical Properties of Recycled Asphalt Containing Various Ratios of Multi-dimensional Nanomaterials After Different Aging Methods

图8为不同掺量多尺度纳米材料改性再生沥青采用不同老化方法后的流变性能。由图8可知,不管PAV老化还是UV老化后,包含1%OEVMT+3%Nano-ZnO再生沥青的 I_{CMA} 都最低。

综合上述物理流变性能,可以确定当Nano-ZnO掺量固定为3%时,包含1%OEVMT的多尺度纳米材料对再生沥青的长期老化抵抗力改善最显著,即多尺度纳米材料的最优掺量为1%OEVMT+

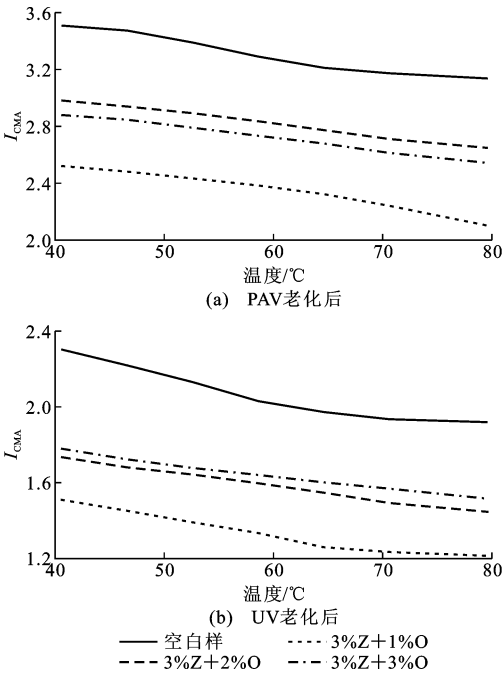


图8 不同掺量多尺度纳米材料改性再生沥青采用不同老化方法后的流变性能

Fig.8 Rheological Properties of Recycled Asphalt Containing Various Ratios of Multi-dimensional Nanomaterials After Different Aging Methods

3%Nano-ZnO。

3 结 语

(1)添加多尺度纳米材料提高了再生沥青老化前的高温稳定性、剪切变形抵抗力和弹性行为,但一定程度上削弱了其低温塑性变形能力。

(2)根据PAV和UV老化试验结果可知,多尺度纳米材料有效改善了再生沥青长期热氧和光氧老化抵抗力。

(3)综合长期热氧老化和光氧老化性能数据,可以确定多尺度纳米材料的最优掺量为1%OEVMT+3%Nano-ZnO。

参考文献:

References:

[1] SAEIDI H, AGHAYAN I. Investigating the Effects of Aging and Loading Rate on Low-temperature Cracking Resistance of Core-based Asphalt Samples Using Semi-circular Bending Test[J]. Construction and Building Materials, 2016, 126: 682-690.

[2] DAS P K, BAAJ H, KRINGOS N, et al. Coupling of Oxidative Ageing and Moisture Damage in Asphalt Mixtures[J]. Road Materials and Pavement Design, 2015, 16(S1): 265-279.

- [3] ZHANG D M, ZHANG H L, ZHU C Z. Effect of Different Rejuvenators on the Properties of Aged SBS Modified Asphalt[J]. *Petroleum Science and Technology*, 2017, 35(1): 72-78.
- [4] MOGHADDAM T B, BAAJ H. The Use of Rejuvenating Agents in Production of Recycled Hot Mix Asphalt: A Systematic Review[J]. *Construction and Building Materials*, 2016, 114(1): 805-816.
- [5] SUN L, WANG Y Y, ZHANG Y M. Aging Mechanism and Effective Recycling Ratio of SBS Modified Asphalt[J]. *Construction and Building Materials*, 2014, 70: 26-35.
- [6] CONG P L, LUO W H, XU P J, et al. Investigation on Recycling of SBS Modified Asphalt Binders Containing Fresh Asphalt and Rejuvenating Agents[J]. *Construction and Building Materials*, 2015, 91: 225-231.
- [7] ZHANG H B, ZHANG H L, KE N X, et al. The Effect of Different Nanomaterials on the Long-term Aging Properties of Bitumen[J]. *Petroleum Science and Technology*, 2015, 33(4): 388-396.
- [8] LIU J, YAN K Z, ZHAO X W. Rheological and Aging Properties of Warm Mix Asphalt Binders Containing Expanded Vermiculite[J]. *Petroleum Science and Technology*, 2016, 34(11/12): 1042-1047.
- [9] LI R, PEI J Z, SUN C L. Effect of Nano-ZnO with Modified Surface on Properties of Bitumen[J]. *Construction and Building Materials*, 2015, 98: 656-661.
- [10] ZHU C Z, ZHANG H L, XU G Q, et al. Aging Rheological Characteristics of SBR Modified Asphalt with Multi-dimensional Nanomaterials [J]. *Construction and Building Materials*, 2017, 151: 388-393.
- [11] ZHU C Z, ZHANG H L, SHI C J, et al. Effect of Nano-zinc Oxide and Organic Expanded Vermiculite on Rheological Properties of Different Bitumens Before and After Aging[J]. *Construction and Building Materials*, 2017, 146: 30-37.
- [12] ZHANG D M, ZHANG H L, ZHU C Z, et al. Synergistic Effect of Multi-dimensional Nanomaterials for Anti-aging Properties of SBS Modified Bitumen[J]. *Construction and Building Materials*, 2017, 144: 423-431.
- [13] CHEN Z H, ZHANG H L, ZHU C Z, et al. Rheological Examination of Aging in Bitumen with Inorganic Nanoparticles and Organic Expanded Vermiculite[J]. *Construction and Building Materials*, 2015, 101: 884-891.