

# TiO<sub>2</sub> 改性沥青分散性与抗老化性能

杨 群<sup>1</sup>, 叶 青<sup>2</sup>, 刘 奕<sup>1</sup>

(1. 同济大学 道路与交通工程教育部重点实验室, 上海 201804; 2. 同济大学 建筑设计研究院, 上海 200092)

**摘要:** 针对 TiO<sub>2</sub> 改性沥青应用中的基本问题进行研究, 通过室内扫描电子显微镜分析了 TiO<sub>2</sub> 在沥青中的分散稳定性; 通过室内沥青常规试验, 分析了 TiO<sub>2</sub> 改性沥青的基本性能包括软化点、针入度和延度的变化规律; 通过薄膜烘箱老化和紫外线老化试验分别研究了 TiO<sub>2</sub> 对沥青的老化性能的影响规律. 研究表明, 高速剪切设备辅以分散剂可以在沥青中有效分散沥青; 当 TiO<sub>2</sub> 掺入质量分数为 4% 时, 改性沥青的基本性能变化很小, 并且具有最佳的抗老化性能.

**关键词:** 二氧化钛; 改性沥青; 抗老化; 分散性

**中图分类号:** U 416.217

**文献标识码:** A

## Dispersion and Re-aging Properties of Asphalt Modified with TiO<sub>2</sub>

YANG Qun<sup>1</sup>, YE Qing<sup>2</sup>, LIU Yi<sup>1</sup>

(1. Key Laboratory of Road and Traffic Engineering of the Ministry of Education, Tongji University, Shanghai 201804, China; 2. Architectural Design & Research Institute of Tongji University, Shanghai 200092, China)

**Abstract:** Aiming at fundamental issues in the application of titanium dioxide on modified asphalt including dispersion and re-aging performance effect on asphalt, an analysis was made of the dispersion stability of titanium dioxide in asphalt with scanning electron microscope and also the effect of titanium dioxide on the performance of asphalt by some lab tests including softening point, penetration and ductility tests. A research was then made into the effect on the re-aging performance of modified asphalt by TFOT and ultraviolet radiation aging test. The results show that titanium dioxide can be effectively dispersed in the asphalt under high-speed shearing force and adding some dispersing agent can improve the dispersion ability; when the titanium dioxide content is 4%, the road performance of modified asphalt changes little, and the modified asphalt is of the best anti-aging performance.

**Key words:** titanium dioxide; modified asphalt; re-aging; dispersion

TiO<sub>2</sub> 是一种白色粉末状的材料, 俗称钛白粉, 是理想的光催化剂, 室温下它的化学性质比其他金属氧化物稳定, 且无毒、价廉, 对消除空气和水中的污染物有高效的光催化活性, 在净化汽车尾气中得到越来越多的应用<sup>[1-4]</sup>. 当前已经开始在路面材料中掺加 TiO<sub>2</sub> 来洁净路面. 日本曾在多孔路面中撒布少量的 TiO<sub>2</sub> 粉末, 可以明显减少汽车尾气的污染; 东南大学也将 TiO<sub>2</sub> 加入到水泥混凝土路面和沥青混凝土路面材料中, 研究表明其具备吸收、转化汽车尾气的能力<sup>[1]</sup>. Chen M 等利用一定的喷洒技术将 TiO<sub>2</sub> 乳液喷洒到沥青路面表面, 通过测试验证了其降解汽车尾气的能力<sup>[5]</sup>. Dalton 等进一步研究了 TiO<sub>2</sub> 降解 NO 等有害气体的机理和效果<sup>[6-7]</sup>.

TiO<sub>2</sub> 受到超过其带隙能以上的光辐射照射时, 价带上的电子被激发, 越过禁带进入导带, 同时在价带上产生相应的空穴. 电子与空穴迁移到粒子表面的不同位置. 空穴本身具有很强的得电子能力, 电子与水及空气中的氧反应生成氧化能力更强的 OH<sup>-</sup> 及 O<sub>2</sub><sup>-</sup> 等, 客观上可以净化环境空气, 同时还可以减少废气和氧气对沥青材料的作用, 延缓沥青的老化.

目前对 TiO<sub>2</sub> 改性沥青的研究尚未见报道, 对改性后沥青的基本性能的研究还是空白, 笔者针对今后 TiO<sub>2</sub> 改性沥青的应用进行前期的研究, 对应用中的一些基本问题进行探讨. 主要包括: ① TiO<sub>2</sub> 在沥青中的分散稳定性; ② TiO<sub>2</sub> 对沥青基本性能的影响和允许掺量; ③ TiO<sub>2</sub> 对沥青老化性能的改进.

## 1 TiO<sub>2</sub> 制备与分散性研究

### 1.1 原材料

沥青采用 SBS(苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物)改性沥青; TiO<sub>2</sub> 采用普通锐钛矿型 TiO<sub>2</sub> 粉末, 通过扫描电子显微镜(SEM)分析其粒径大约在 10

$\mu\text{m}$  左右;分散剂采用聚乙二醇(PEG),它是  $\text{TiO}_2$  良好的改性剂和分散剂并且有助于提高  $\text{TiO}_2$  光催化性,选择 PEG10000 作为试验分散剂.

### 1.2 $\text{TiO}_2$ 改性沥青制备

(1) 取 400 g 原样沥青倒入单柄奶锅中,沥青尽量保证在锅内占 2/3 容积,以保证搅拌仪的叶片能完全侵入沥青内,又不会发生沥青溅出的情况.

(2) 保持沥青温度在  $160\text{ }^\circ\text{C}$ ,开始搅拌.搅拌稳定后,加入  $\text{TiO}_2$  粉末,续搅拌 1 h 后取样.

(3) 加入分散剂 PEG10000,质量为沥青与  $\text{TiO}_2$  总质量的 0.2%.将薄片状 PEG10000 固体碾成粉末后直接加入搅拌中的沥青,持续搅拌 1 h 后取样.

### 1.3 分析方法与取样

借助 SEM 对沥青试样微观表面以及成分进行分析,分析仪器采用 Quanta200 型环境扫描电子显

微镜和 GENESIS 型能谱仪.取样时用不锈钢小汤匙将沥青浇入橡胶模具,常温下冷却后得到直径 1 cm、厚度 3~4 mm 的纽扣型试样.因为模具上不封闭,所以试样上表面微微呈球面,而底面为平面.在送样进行测试前保证每个试样在常温避光条件下静止存放 72 h 以上,以保证  $\text{TiO}_2$  在试样中稳定.每个样品均对上表面(弧面)和底面(平面)进行放大取像,放大倍数为 200 倍的背散射电子形貌像,白点为  $\text{TiO}_2$ ,黑色底面为沥青.通过比较上表面和下表面的  $\text{TiO}_2$  的数量和粒径大小来分析其分散稳定性.

### 1.4 试验结果与分析

在室内研究中, $\text{TiO}_2$  的掺量为沥青质量的 2%,4%,6%和 8%,并分为掺加分散剂和不加分散剂 2 种.为了节省篇幅,只针对质量分数为 8%的结果(图 1)进行分析,其他情况规律类似.

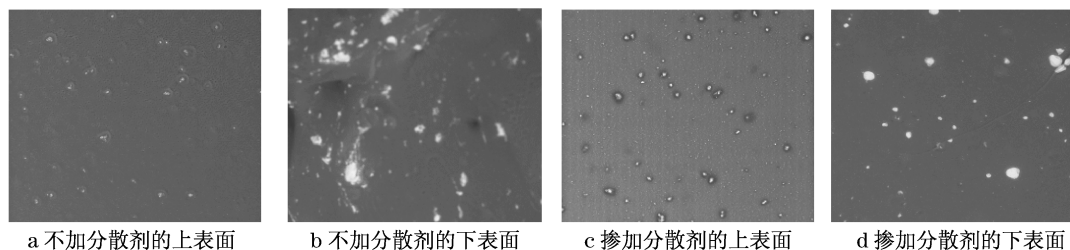


图 1 试样表面扫描电子显微镜图

Fig.1 Scanning electron microscopy of sample surface

从图 1a 和图 1c 可以看出, $\text{TiO}_2$  颗粒比较均匀地分布在沥青中,这说明采用高速剪切技术可以有效地将  $\text{TiO}_2$  分散到沥青中.图 1a 和图 1c 的差别并不明显,这就说明,从解决  $\text{TiO}_2$  在沥青中的分散性来讲,分散剂的作用并不明显,从下面的结果也可以看出,分散剂主要是解决了  $\text{TiO}_2$  在沥青中运动过程中的分散性.

比较图 1a 和图 1b 可以看出,不加分散剂时, $\text{TiO}_2$  改性沥青在自然冷却的过程中发生了较为明显的沉淀和团聚现象.而从加了分散剂的图 1c 和图 1d

可以看出,表面和底面  $\text{TiO}_2$  的颗粒数量和粒径大小的差别并不明显.比较图 1b 和图 1d,可以明显看出,掺加一定量的分散剂后  $\text{TiO}_2$  沉淀数量和团聚的程度都得到了较大改善.

## 2 $\text{TiO}_2$ 对沥青基本性能的影响

测试了改性沥青的针入度、软化点和  $5\text{ }^\circ\text{C}$  延度.采用 3 个平行试样,结果见图 2,其中的数据为 3 个数据的平均值.

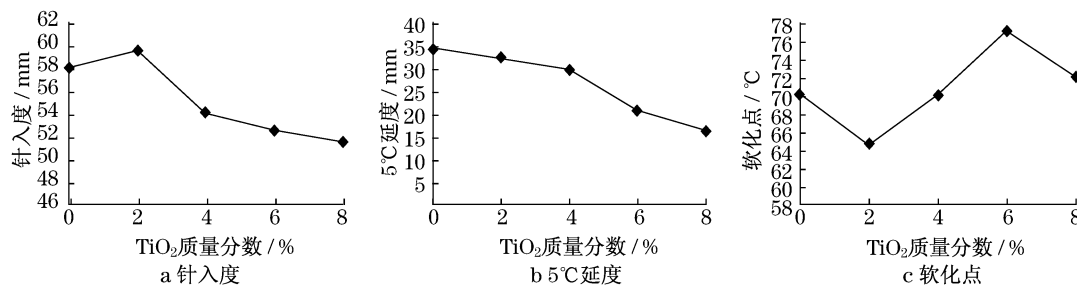


图 2 沥青基本性能测试结果

Fig.2 Test results of asphalt basic performance

从图2中可以看出如下几点:

(1) 随着 TiO<sub>2</sub> 质量分数的增加,针入度先较小增加然后逐步降低,总体而言,其变化幅度在5~6 mm 之间,影响并不大.

(2) 随着 TiO<sub>2</sub> 质量分数的增加,延度逐步降低,当超过 4% 以后,延度的降低速度加快.这是由于 TiO<sub>2</sub> 的增加减少了单位体积内有效沥青的含量,从而降低了其低温的抗变形性能.

(3) 随着 TiO<sub>2</sub> 质量分数的增加,软化点先降低随后逐步升高,当超过 6% 以后,软化点又开始降低.当为 4% 时,其软化点与不掺时相同.

### 3 TiO<sub>2</sub> 改性沥青的抗老化性能研究

按照沥青以及沥青混合料试验规程中的规定,对每组待测沥青进行 5 h 薄膜烘箱热老化后,测定其针入度和延度指标,计算残留针入度和残留延度.

由于到达地球表面太阳光中的紫外线波长在 300~400 nm 的 UV-A 波段,这个波段能量为 300~400 kJ·mol<sup>-1</sup>,而 C=C 断裂的第 1 个键的能量约为 270 kJ·mol<sup>-1</sup>,因此沥青材料很容易受到紫外线的光老化.采用自行开发的紫外线老化仪(图3)在室内模拟紫外光的照射对沥青老化的影响,采用 48 h 的老化试样进行残留针入度和残留延度的分析.



图3 人工强紫外线老化仿真系统

Fig.3 Manual ultraviolet radiation aging simulation system

采用 3 个平行试样,结果见图 4,其中的数据为 3 个数据的平均值,结果如下:

(1) 采用薄膜烘箱老化 5h,其老化效率高于紫外线老化 48h 的效率.热老化的残留延度比要比紫外线老化的残留延度比数值低 20% 以上;而热老化的残留针入度比要比紫外线老化的残留针入度比数值上低 5% 以上.

(2) 掺入不同质量分数的 TiO<sub>2</sub> 对于改性沥青老

化性能的影响规律比较类似,即随着 TiO<sub>2</sub> 含量的增多,改性沥青的抗老化性能都得到了一定程度的提高,但随着掺量的进一步增加,抗老化性能又在降低.但对于不同的指标,TiO<sub>2</sub> 掺量临界点的数值不尽相同.从数据可以看出,掺入质量分数为 4% 的 TiO<sub>2</sub> 具有较好的抗老化性能.

TiO<sub>2</sub> 虽然可以改善沥青的抗老化能力,但过多的掺量容易导致 TiO<sub>2</sub> 积聚现象,并不会带来抗老化能力的进一步提高,相反,由于 TiO<sub>2</sub> 含量提高,而减少了沥青的有效含量,反而对其性能有不利影响,图 4 的试验结果一定程度上说明了这个问题.

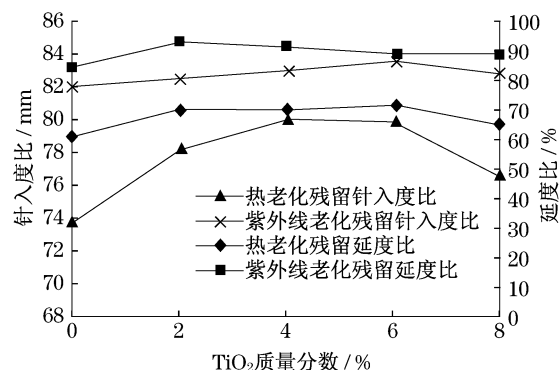


图4 老化性能测试结果

Fig.4 Test results of re-aging performance

### 4 结论

研究结果目前仅局限于室内试验评价,评价结果为将来 TiO<sub>2</sub> 改性沥青的工程应用提供了支持.通过室内测试分析,可以得到几个基本结论:

(1) 采用 SEM 可以有效评价 TiO<sub>2</sub> 颗粒在沥青中的分布,试验表明采用高速剪切设备并添加 PEG 分散剂可以有效分散并稳定 TiO<sub>2</sub>.

(2) TiO<sub>2</sub> 的加入对于沥青的基本性能有影响,试验结果表明当 TiO<sub>2</sub> 质量分数为 4% 时,其基本性能与不掺 TiO<sub>2</sub> 的沥青比较变化最小,可以作为推荐掺量.

(3) 适量 TiO<sub>2</sub> 的加入可以有效改善沥青的抗老化性能,试验结果表明,质量分数不超过 4% 的 TiO<sub>2</sub> 掺入对沥青老化性能有益,而过多的掺量反而会带来不利影响.SBS 改性沥青中掺入 TiO<sub>2</sub> 后一定程度上提高其老化能力,从而可以提高沥青混合料的疲劳性能,延长路面使用寿命.

(下转第 281 页)