

DOI:10.11830/ISSN.1000-5013.201801051



# 2,6-二叔丁基对甲酚对 SBS 改性沥青 抗老化性能的影响

张文刚<sup>1</sup>, 丁龙亭<sup>2</sup>, 袁中玉<sup>3</sup>

(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, 陕西 西安 710064;

3. 山东理工大学 交通与车辆工程学院, 山东 淄博 255049)

**摘要:** 为了提高苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物(SBS)改性沥青的抗热氧老化及抗紫外线老化性能,以 2,6-二叔丁基对甲酚(BHT)为原材料,利用 BHT 能够消除 SBS 改性沥青中自由基的作用机理,对掺加不同剂量 BHT 的 SBS 改性沥青进行旋转薄膜加热(RTOFT)延长老化试验、室内加速紫外线老化试验和常规路用性能试验. 研究结果表明:BHT 能够为 SBS 改性沥青中的自由基迅速提供氢原子,以提高沥青的抗氧化性能;BHT 能够有效地提高 SBS 改性沥青的抗热氧老化及抗紫外线老化能力;BHT 对 SBS 改性沥青的其他路用性能无明显提升或降低作用.

**关键词:** 2,6-二叔丁基对甲酚; 苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物改性沥青; 热氧老化; 紫外线老化

**中图分类号:** U 414

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1000-5013(2018)05-0659-05

## Effect of BHT on Aging Properties of SBS Modified Asphalt

ZHANG Wengang<sup>1</sup>, DING Longting<sup>2</sup>, YUAN Zhongyu<sup>3</sup>

(1. School of Civil and Architectural Engineering, Shandong University of Technology, Zibo 255049, China;

2. Highway College, Chang'an University, Xi'an 710064, China;

3. School of Transportation and Vehicle Engineering, Shandong University of Technology, Zibo 255049, China)

**Abstract:** In order to improve the aging properties of styrene-butadiene-styrene (SBS) block copolymer modified asphalt, butylated hydroxytoluene (BHT) was used to be antioxidant, and some tests were conducted, such as: rolling thin film oven test (RTOFT) with long time, ultraviolet aging test, and usual road performance test with different BHT content. The test results show that BHT can provide H atoms to the free radical of SBS modified asphalt, the resistance to oxidation of SBS modified asphalt increases. BHT can also increase the anti-thermal oxygen aging, and anti-ultraviolet aging properties of SBS modified asphalt, but BHT does not obviously influence other properties.

**Keywords:** butylated hydroxytoluene; styrene-butadiene-styrene modified asphalt; thermal oxygen aging; ultraviolet aging

苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物(SBS)改性沥青在使用过程中面临着热氧老化及紫外线老化的问题,技术性能大幅度下降,严重降低了优良路用性能的发挥<sup>[1-3]</sup>. 近年来,围绕着 SBS 改性沥青抗老化

**收稿日期:** 2017-03-29

**通信作者:** 张文刚(1986-),男,讲师,博士,主要从事道路建筑材料的研究. E-mail:455458905@qq.com.

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

性能的研究从未间断过.冉龙飞<sup>[4]</sup>对热、光、水耦合作用下的 SBS 改性沥青老化机理进行了研究,认为 4 组分的自由基的存在是老化反应的基本原因.代震<sup>[5]</sup>认为全气候老化沥青的 4 组分均发生了变化,表现为沥青质和胶质质量分数增加,饱和分与芳香分质量分数减少.李立寒等<sup>[6]</sup>认为沥青老化程度与老化时间成正比.刘奔等<sup>[7]</sup>从纳米尺度解释了沥青老化后的形态,老化后的沥青拥有更多的蜂状结构.文献[8-10]利用 2,6-二叔丁基对甲酚(BHT)及二烷基二硫代磷酸锌(ZDDP)对聚合物改性沥青的抗老化性能均有一定的作用.张文刚等<sup>[11-12]</sup>利用抗氧化剂、光稳定剂、光屏蔽剂复合制备了紫外线抗老化剂,能够在一定程度上提高沥青的抗紫外线老化性能,并提出一种室内加速热氧老化的方法.李汶卒<sup>[13]</sup>进行了 LDHs 对 SBS 改性沥青性能影响的研究,认为 LDHs 对 SBS 改性沥青抗老化性能具有一定促进作用.张涛等<sup>[14]</sup>利用多聚磷酸与 SBR 进行复合改性并在沥青混合料中应用,试验结果显示其对沥青混合料的热氧老化及抗紫外线老化均有一定的提高作用.王岚等<sup>[15]</sup>认为多聚磷酸与 SBS 复合改性沥青具有良好的高温流变性能.何东坡等<sup>[16]</sup>利用纳米 TiO<sub>2</sub> 对沥青进行改性,起到了提高沥青混合料抗紫外线老化的作用.综上所述,国内外在利用 2,6-二叔丁基对甲酚(BHT)改善沥青抗老化性能方面的研究较少,存在改善机理不明确,改善效果缺乏试验证明等问题.本文以 BHT 为原材料,揭示 BHT 改善 SBS 改性沥青抗老化性能的机理,探究其对 SBS 改性沥青抵抗热氧老化及抗紫外线老化性能的影响规律.

## 1 BHT 提升 SBS 改性沥青抗老化能力的机理

BHT 因其抗氧化性能优良且价格便宜,目前已经成为国内食品加工行业应用最为广泛的抗氧化剂<sup>[17]</sup>.在 SBS 改性沥青中,存在大量的能够发生氧化反应的自由基,消除这部分自由基是提高 SBS 改性沥青抗氧化性能的重要途径<sup>[18]</sup>.BHT 本身与 SBS 改性沥青中的自由基具有一定的活性作用<sup>[19-20]</sup>,BHT 中酚羟基的氧原子可以参与苯环共轭体系,并显示出负电性.当酚羟基的间、对或邻位引入取代基以后,推电子作用可以使得酚羟基的 O—H 价的极性减小,氢原子的释放显得容易<sup>[21]</sup>.当 BHT 掺入 SBS 改性沥青后,BHT 能够对自由基提供氢原子实现其抗氧化能力,BHT 主要通过以下两种途径为自由基迅速提供氢原子<sup>[22]</sup>.即



式(1)中:AH 为为抗氧化剂;R· 为自由基;A· 为抗氧化剂自由基;RH 为聚合物分子;ROO· 为过氧化自由基;ROOH 为氢过氧化物.

通过抗氧化剂对 SBS 改性沥青中自由基的消除作用,生成的抗氧化剂自由基之间能够结合生成稳定的二聚体.此外,使用 BHT 作为抗氧化剂时,BHT 供氢之后所形成的半醌式共振化合物能够和过氧化自由基进一步结合,生成相对更加稳定的化合物.

## 2 试验设计

### 2.1 原材料

采用的 BHT 为江苏强盛功能化学股份有限公司生产,分子式为 C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>O,密度为 1.048 g·cm<sup>-3</sup>,相对分子质量为 220.36,熔点为 70 ℃,体积分数为 99.0%,沸点为 265 ℃,折光率为 1.485 9,其特征是易溶于甲苯,溶于丙酮等有机溶液,不溶于水和碱溶液.基质沥青为 70 #,生产厂家为山东省齐鲁石化股份有限公司,技术指标如表 1 所示.表 1 中:旋转薄膜加热(RTOFT).相容剂、硫磺类稳定剂均采用广东省东源县梓亨塑料厂产品;SBS(线型与星型的质量比为 1:1)通过南京松博新材料科技有限公司购买.

表 1 70 # 沥青技术指标

Tab.1 Technical indexes of 70 # asphalt

技术指标	检测结果
RTFOT 质量损失/%	0.10
RTFOT 针入度比/%	66.5
15 ℃ 残留延度/cm	44.4
软化点/℃	46.9
针入度(25 ℃,0.1 mm)/(°)	6.85
15 ℃ 延度/cm	60.1
60 ℃ 动力粘度/Pa·s	188.7

利用上述原材料制备 SBSI-D 改性沥青,制备工艺为:首先,将 70 # 基质沥青加热至(180±5) ℃,

缓缓地加入 SBS 改性剂,其中,线型与星型的质量比为 1 : 11,并搅拌直至 SBS 改性剂全部被沥青覆盖;其次,打开高速剪切仪,以不大于  $2\,000\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$  的速度慢速剪切 10 min,随后,逐渐提高剪切速度直至  $6\,500\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ ,保持高速剪切 45 min,使 SBS 改性剂拥有足够小的尺度,并充分溶胀于基质沥青中;最后,将相容剂(沥青质量分数为 3%)、稳定剂(沥青质量分数为 0.15%)、不同剂量的 BHT 分别掺入 SBS 改性沥青中,并在  $(180\pm5)\text{ }^{\circ}\text{C}$  的温度下持续搅拌 2.5 h,以保证硫化反应充分。

### 2.2 试验设计

按照以上生产工艺制备 SBSI-D 改性沥青,BHT 掺量分别为沥青质量的 0%,0.3%,0.6%,0.9%,1.2%,1.5%。为了研究 BHT 对 SBS 改性沥青抵抗短期及长期热氧老化性能的影响,对 BHT 掺量不同的 SBSI-D 改性沥青进行改进的 RTOFT 老化试验。试验方法如下:以 RTOFT 试验为基准,分别进行 0,40,85,120,150,180,210,240 min 等不同 RTOFT 时间下的改性沥青老化后技术指标的检测。

为探究 BHT 对 SBS 改性沥青抵抗紫外线老化性能的影响规律,研究利用紫外线老化箱(紫外线强度为  $60\text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ )对不同 BHT 掺量的 SBSI-D 改性沥青进行室内紫外线加速老化试验,试验时间分别为 0,5,25,35,45,55,65 d,其紫外线辐射量对应室外实际辐射时间分别为 0,3,5,7,9,11,13 个月。对不同紫外线老化时间下的 SBS 改性沥青进行老化后技术指标检测,而其他路用性能的测试方法依据 JTG E-20-2011《公路工程沥青及沥青混合料试验规程》中规定的方法进行。

## 3 试验结果分析

### 3.1 热氧老化试验结果

不同 RTOFT 老化时间后的 SBSI-D 改性沥青进行残留针入度( $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,0.1 mm)及残留延度试验,结果如图 1 所示。

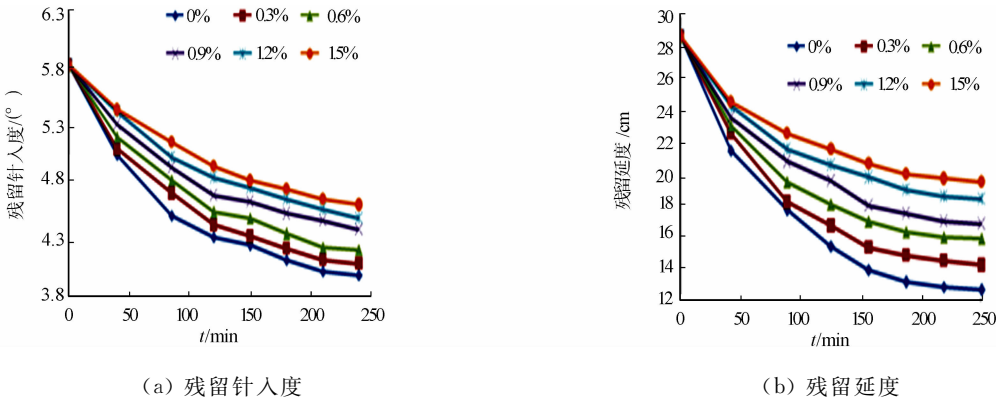


图 1 不同 BHT 掺量下热氧老化时间与沥青技术性能关系  
Fig. 1 Relation between thermal oxygen aging time and technical performance of asphalt with different BHT content

由图 1 可知:随着老化时间的延长,老化后沥青残留针入度逐渐降低,当 BHT 掺量为 0%,0.3%,0.6%,0.9%,1.2%,1.5%时,改性沥青 85~240 min 的残留延度比分别为 80.7%~70.0%,82.7%~72.1%,84.6%~75.2%,86.1%~76.9%,88.4%~78.9%;而对 BHT 掺量分别为 0%,0.3%,0.6%,0.9%,1.2%,1.5%的 SBS 改性沥青,85~240 min 的残留延度分别为 17.7~12.6 cm,18.2~14.3 cm,19.5~15.9 cm,20.8~16.8 cm,21.6~18.4 cm,22.5~19.5 cm。无论是残留延度还是残留针入度,BHT 的掺入均减小了损失量,且这一现象随着 BHT 的掺量的增大而逐渐增大。上述现象说明 BHT 的掺入能够有效遏制高温带来的 SBS 改性沥青的热氧老化。

### 3.2 紫外线老化试验结果

将不同紫外线老化时间后的 SBSI-D 改性沥青进行残留针入度( $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,0.1 mm)及残留延度试验,并试验结果汇总,如图 2 所示。

由图 1,2 可知:紫外线老化所带来的 SBS 改性沥青的性能损失不及热氧老化的一半,所以沥青混合料拌和与施工期间发生的热氧老化占据约 70%以上的老化量。由图 2 可知:在为期 13 个月(试验室

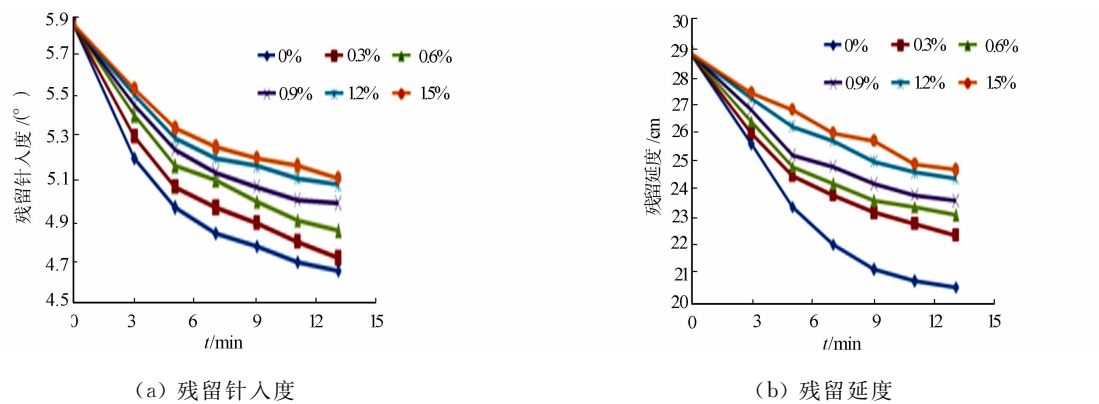


图 2 不同 BHT 掺量下紫外线老化时间与沥青技术性能关系

Fig. 2 Relation between ultraviolet aging time and technical performance of asphalt with different BHT content

内为 65 d)的紫外线老化过程中,SBS 改性沥青的残留延度及残留针入度均随着紫外老化的时间延长而不断减小,但减幅逐渐缩小.以 12 个月老化时间数据计算,掺量为 0%的 SBS 改性沥青比 BHT 掺量为 0.3%,0.6%,0.9%,1.2%,1.5%的残留针入度分别减小 0.6,1.9,3.2,4.1,4.4 mm.对于残留延度,这一组数值分别为 1.8,2.5,3.0,3.8,4.1 cm.这一现象表明 BHT 对 SBS 改性沥青抵抗紫外线老化性能有着一定的促进作用.

3.3 BHT 对沥青其他技术性能的影响

BHT 的掺入对沥青的抗热氧老化及抗紫外线老化性能均存在有效的提升作用,对不同 BHT 掺量下 SBS 改性沥青的其他技术性能进行检测,性能如表 2 所示.

表 2 不同 BHT 掺量下 SBSI-D 沥青技术性能

Tab. 2 Technical performance of SBSI-D asphalt with different BHT volume

BHT 掺量/%	软化点/℃	135 ℃布氏粘度/Pa·s	针入度(25 ℃,0.1 mm)/(°)	5 ℃延度/cm
0	7.69	1.712	5.84	28.8
0.3	76.50	1.718	5.76	28.2
0.6	76.80	1.720	5.82	28.4
0.9	76.80	1.717	5.83	28.7
1.2	77.20	1.722	5.87	28.5
1.5	76.70	1.714	5.84	28.3

由表 2 可知:对于不同 BHT 掺量下的 SBSI-D 改性沥青的软化点、135 ℃布氏粘度、25 ℃针入度、5 ℃延度等常规路用性能指标均无明显变化.说明 BHT 的掺入除了为自由基迅速提供氢原子以提高沥青的抗氧化能力外,对 SBS 改性沥青其他性能并无明显改善或降低作用.

4 结论

- 1) BHT 的掺入能够降低 SBS 改性沥青的热氧老化及紫外线老化后的针入度、延度损失,说明 BHT 有效地提高 SBS 改性沥青的抗热氧老化及抗紫外线老化能力.
- 2) BHT 对 SBS 改性沥青的其他路用性能无明显的提升或降低作用.

参考文献:

[1] 肖川,艾长发.典型沥青路面动态应变响应特性及疲劳寿命分析[J]. 华侨大学学报(自然科学版),2017,38(4):470-476. DOI:10.11830/ISSN.1000-5013.201704006.

[2] CONG Peiliang,XU Peijun,CHEN Shuanfa. Effects of carbon black on the anti aging, rheological and conductive properties of SBS/asphalt/carbon black composites[J]. Construction and Building Materials,2014,52:306-313. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2013.11.061.

[3] 王海峰,马保国,严捍东.实验室用泡沫沥青试验机及其发泡性能[J]. 华侨大学学报(自然科学版),2014,35(1):97-

- 101, DOI:10.11830/ISSN.1000-5013.2014.01.0097.
- [4] 冉龙飞. 热、光、水耦合条件下 SBS 改性沥青老化机理研究及高性能再生剂开发[D]. 重庆:重庆交通大学,2016.
- [5] 代震. 全球候老化沥青的组分和 AFM 微观结构研究[D]. 苏州:苏州科技大学,2017.
- [6] 李立寒,张明杰,祁文洋. 老化 SBS 改性沥青再生与机理分析[J]. 长安大学学报(自然科学版),2017,37(3):1-8.
- [7] 刘奔,沈菊男,石鹏程. 实老化沥青纳米尺度微观特性及其官能团性能[J]. 公路交通科技,2016,33(2):6-13. DOI:10.3969/j.issn.1002-0268.2016.02.002.
- [8] 张毅,李璐,代李锋,等. 聚合物改性浇筑式沥青的抗氧化研究[J]. 公路,2016(12):199-204.
- [9] PAN Pan, WU Shaopeng, XIAO Yue, *et al.* Influence of graphite on the thermal characteristics and anti-ageing properties of asphalt binder[J]. Construction and Building Materials, 2014, 68(4):220-226. DOI:10.1016/j.conbuildmat.2014.06.069.
- [10] YIN Jiming, WANG Shengyue, LÜ Fanren. Improving the short-term aging resistance of asphalt by addition of crumb rubber radiated by microwave and impregnated in epoxidized soybean oil[J]. Construction and Building Materials, 2013, 49:712-719. DOI:10.1016/j.conbuildmat.2013.08.067.
- [11] 张文刚,王芳,邹玲. KLMY 90<sup>#</sup> 沥青复合抗紫外线老化剂的试验研究[J]. 建筑材料学报,2015,18(2):328-332. DOI:10.3969/j.issn.1007-9629.2015.02.025.
- [12] 张文刚,师郡. 沥青混合料室内加速热氧老化特性与预估[J]. 科学技术与工程,2017,17(24):279-282.
- [13] 李汶卒. LDHs 对 SBS 改性沥青性能的影响研究[D]. 武汉:武汉理工大学,2015.
- [14] 张涛,李东兴. 多聚磷酸与 SBR 复合改性沥青混合料性能及改性机理[J]. 公路工程,2016,41(3):216-222. DOI:10.3969/j.issn.1674-0610.2016.03.045.
- [15] 王岚,王子豪,李超. 多聚磷酸改性沥青老化前后高温流变性能[J]. 复合材料学报,2017,34(7):1610-1616. DOI:10.13801/j.cnki.fhclxb.20160921.001.
- [16] 何东坡,李欣,姜利,等. 纳米 TiO<sub>2</sub> 对沥青混合料紫外老化性能的影响[J]. 公路,2015(1):174-177.
- [17] AL-SHABIB N A, KHAN J M, ALI M S, *et al.* Exploring the mode of binding between food additive butylated hydroxytoluene (BHT) and human serum albumin: Spectroscopic as well as molecular docking study[J]. Journal of Molecular Liquids, 2017, 230:557-564. DOI:10.1016/j.molliq.2017.01.066.
- [18] XU Song, YU Jianying, XUE Lihui, *et al.* Effect of layered double hydroxides on ultraviolet aging resistance of SBS modified bitumen membrane[J]. Journal Wuhan University of Technology (Materials Science Edition), 2015, 30(3):494-499. DOI:10.1007/s11595-015-1178-6.
- [19] LI Yintao, LI Linfan, ZHANG Yan, *et al.* Improving the aging resistance of styrene-butadiene-styrene tri-block copolymer and application in polymer-modified asphalt[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 116(2):754-761. DOI:10.1002/app.31458.
- [20] LIU Kefei, ZHANG Kun, SHI Xianming. Performance evaluation and modification mechanism analysis of asphalt binders modified by graphene oxide[J]. Construction and Building Materials, 2018, 163(1):880-889. DOI:10.1016/j.conbuildmat.2017.12.171.
- [21] VALGIMIGLI L, BRIGATI G, PEDULLI G F, *et al.* The effect of ring nitrogen atoms on the homolytic reactivity of phenolic compounds: Understanding the radical-scavenging ability of 5-pyrimidinols[J]. Chemistry-A European Journal, 2003, 9(20):4997-5010. DOI:10.1002/chem.200304960.
- [22] 钟勇. 杯芳烃基酚类抗氧剂的合成及其对天然橡胶抗热氧老化作用的研究[D]. 广州:华南理工大学,2016.

(责任编辑: 陈志贤      英文审校: 方德平)