

Nano-modified Asphalt and
Road Performance

纳米改性沥青 及其路用性能

孙璐 王鸿遥 等著
王四小 霍翠兰



科学出版社

纳米改性沥青及其路用性能

孙璐 王鸿遥 等 著
王四小 霍翠兰

科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书以零维纳米粒子和二维层状纳米材料为复合改性剂,详细介绍了其对沥青路面常用基质沥青进行改性研究的理论方法和实验过程。内容主要包括:纳米材料改性沥青的制备工艺、最佳共混体系的研究,改性沥青结合料的路用性能检验的常规和非常规指标以及所制备的改性沥青的实验室检验分析,运用电镜扫描、红外光谱等现代分析测试手段对纳米沥青的改性机理的分析和阐述,室内混合料实验分析以及实际工程项目中纳米改性沥青的实际路用性能分析。

本书对道路工程建设及材料研究等具有较大的借鉴和指导意义,可供高等院校道路工程、市政建设、土木工程材料等专业的高年级本科生、研究生以及相关领域的科研人员和技术人员使用。

图书在版编目 (CIP) 数据

纳米改性沥青及其路用性能/孙璐等著. —北京:科学出版社, 2012

ISBN 978-7-03-034346-8

I. ①纳… II. ①孙… III. ①纳米材料—改性沥青—道路沥青—研究 IV. ①TE626.8

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2012) 第 096306 号

责任编辑:祝元志/责任校对:刘玉靖

责任印制:吕春珉/封面设计:耕者设计工作室

科学出版社出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

双青印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2012年7月第 一 版 开本:850×1168 1/32

2012年7月第一次印刷 印张:5

字数:100 000

定价:30.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换<双青>)

销售部电话 010-62134988 编辑部电话 010-62135763-8228

版权所有,侵权必究

举报电话:010-64030229; 010-64034315; 13501151303

前 言

材料是人类社会进步不竭的动力，是交通、土木、建筑、水利工程等基础设施建设的基础。随着社会的不断进步和科学技术日新月异，工程中对材料的要求也变得更高，传统材料正受到越来越多的挑战，一些方面已经难以满足生产实践的要求。研制高性能的工程材料和相关技术一直是科研工作者的紧迫任务。作为新一代高科技材料，纳米材料及制备技术的诞生为工程材料向更高层次发展提供了契机。

纳米材料是指三维空间尺度至少有一维处于纳米量级（1~100nm）的材料，由尺寸介于原子、分子和宏观体系之间的纳米粒子组成。当粒子尺度小到纳米量级时，材料的力学、热学、电学、磁学和光学性质会发生根本性变化。纳米粒子的尺寸小、比表面积大，位于表面的原子占很大比例。由于表面原子具有不饱和的悬挂键，性质很不稳定，使纳米粒子的活性大大增加，这就使得由纳米微粒构成的体系出现了不同于通常的宏观材料体系的许多特殊性质，如表面与界面效应、小尺寸效应、量子尺度效应及宏观量子隧道效应等。通过科学的方法将纳米材料与普通材料复合，发挥纳米材料的特殊效应，已成为制备高性能工程材料的一条重要途径。

近年来，纳米材料与技术也逐渐渗透到交通、土

木、建筑、水利工程材料领域。科技工作者已开始尝试将纳米材料与技术用于提高沥青性能的研究和开发，以提高沥青混凝土路面的功能性和耐久性，减少或延缓工程结构病害的发生，延长交通基础设施的服役寿命，更好地满足交通发展的需要。RILEM 国际材料与结构协会于 2008 年专门成立了纳米沥青技术协会，并计划于 2013 年召开第一届国际纳米沥青会议，可见纳米技术已经为沥青改性带来了全新的视野，必将成为沥青改性的一个新趋势。沥青混凝土的宏观路用性能是由路面材料组成的微观结构所决定的，尤其是在微米和纳米尺度量级下发生的作用。因而，改善沥青材料在微米和纳米尺度上的微观结构就能够从根本上大幅度提高沥青材料的宏观性能。

沥青材料是由饱和分、芳香分、胶质、沥青质组成的复杂聚合物。各个组分之间通过物理 - 化学相互作用相互制约，具有强烈的温度依赖流变性能。饱和分主要由正构烷烃、异构烷烃和环烷烃组成，其平均相对分子质量在 500 ~ 800g/mol；芳香分主要是带环烷和长链烷基的芳香烃，平均相对分子质量在 800 ~ 1000g/mol；胶质也称极性芳烃，平均相对分子质量在 1300 ~ 1800g/mol；沥青质是沥青胶体体系的核心，平均相对分子质量为数千至近万 g/mol，是高度缩合的芳香烃。沥青中高分子量的成分比例越大，则流变性越差。纳米材料的性能恰好与沥青材料的性能互补。纳米粒子的比表面积巨大，可增加沥青材料的内聚力，提高黏度，使得高温下沥青材料不易变形、软化和流动，因而有利于高温性能的提

高；纳米材料均匀分散在沥青中，相当于无数个微小的骨料级配，将沥青材料紧紧地嵌构在一起，可以抵抗低温收缩产生的应力，增加应力和噪声的吸收能力。在重复重载荷下，根据裂纹扩展受阻机制，消耗应力应变能，可改善其脆性和低温性能；无机纳米材料还有利于提高沥青的摩擦性能、抗老化性能和环保性能等。

本书是作者对过去五年中在该领域所开展的一系列科学研究和工程实践的提炼和总结，阐述了从其制备工艺到路用性能的各个方面，探索改性沥青的新理念和新技术，为纳米改性沥青的发展奠定理论和应用基础。希望本书对高性能纳米材料改性沥青的研究起到抛砖引玉的作用。全书共包含六章内容，包括纳米材料的选择、纳米改性沥青的制备、纳米改性沥青的微观与宏观性能的描述以及纳米混凝土路用性能的评价。本书由孙璐负责策划、组织、撰写和统稿，王鸿遥、王四小、霍翠兰、张惠民、马晓燕、吴俊、徐勤装、许玮、辛宪涛参加了第一和第五章的部分撰写及全书校稿工作。在此，对项目研究和专著撰写提供过帮助和支持的同仁表示感谢。欢迎业内专家对纳米材料改性沥青研究进行交流。

目 录

前言

第一章 概述	1
1.1 背景及意义	1
1.2 改性沥青研究现状	2
1.3 纳米材料的发展及其在道路工程 领域的应用	5
1.4 研究目的	8
1.5 主要研究内容	9
1.6 小结	11
第二章 纳米材料综合比选	12
2.1 纳米材料研究	12
2.2 纳米材料的筛选	16
2.3 小结	23
第三章 改性沥青结合料室内试验研究	24
3.1 纳米改性沥青室内制备工艺	24
3.2 纳米改性沥青常规指标试验	25
3.3 纳米改性沥青非常规指标试验	31
3.4 纳米改性沥青微观试验及机理分析	44
3.5 小结	82

第四章	改性沥青混合料室内试验研究	84
4.1	改性沥青结合料确定及性能评价	84
4.2	改性沥青混合料试验方案	87
4.3	试验方法	88
4.4	沥青混合料的配合比设计	91
4.5	沥青混合料路用性能试验数据及 结论分析	101
4.6	小结	112
第五章	改性沥青的实际工程应用	113
5.1	试验路依托工程概况	113
5.2	试验路方案	113
5.3	改性沥青混合料的生产	114
5.4	试验路铺筑	121
5.5	试验路检验	123
5.6	小结	126
第六章	结论与展望	127
6.1	结论	127
6.2	展望	130
附录	改性沥青混凝土配合比设计数据	132
	主要参考文献	146

第一章 概 述

1.1 背景及意义

改革开放以来，我国的公路建设取得了举世瞩目的成就，总长 35 000km 的“五纵七横”国道主干线已基本贯通，全国公路交通紧张状况得到明显缓解，对国民经济的发展起到了重要贡献。然而，由于我国公路建设起步晚、技术力量储备较少以及我国的气候和交通荷载条件恶劣等原因，导致部分铺筑的公路路面在重复重载作用下出现了严重的车辙、裂缝和水损坏等病害现象，从而不得不进行大规模维修，不仅对交通、社会和环境造成了较大影响，也在经济上造成了巨大损失。

现代公路交通轴载重、流量大、胎压高，对路面材料和结构质量提出了更高要求，而优质沥青材料是确保路面性能的关键因素，如何满足路面的使用要求和提高沥青的使用品质是道路科研工作者普遍关注的课题。我国环境气候复杂，许多地区高低温差较大，这对路面性能提出了严峻的挑战。同时，由于对沥青材料温度稳定性能的研究不够深入、实验设备和方法落后等原因制约，沥青路面的性能受到了极大影响，浪费了大量的人

力、物力和财力。

山西省是超限运输的重灾区，出于晋煤外运的需要，70%以上的运输量集中在公路领域，全省60%的公路为运煤公路，运输车辆中有85%以上为超限运输。严重泛滥的超限运输，给公路带来了诸如路面推移、拥包、沉陷、翻浆等病害，不仅对交通、社会和环境造成了较大影响，也在经济上造成了巨大损失。为应对这种不利因素，相关行业对路面材料和结构质量提出了更高的要求，而优质沥青材料是确保路面性能更好地发挥的关键因素，如何满足路面的使用要求并提高沥青的使用品质，是道路科研工作者普遍关注的课题。

1.2 改性沥青研究现状

对沥青进行改性的方法由来已久，早在1873年，英国的 Samuel Whiting 就申请了橡胶改性沥青专利。1899年法国第一条掺有橡胶的沥青路面是改性沥青历史上最早应用的案例。20世纪20年代，热拌沥青混合料的大规模使用使得改性沥青技术作为一项专门的技术而出现。1945年美国在机场道面的修建上大量使用橡胶并获得突出成效后，改性沥青技术开始受到广泛重视。随后的60多年间，沥青改性剂的品种不断增加、改性工艺和设备不断完善，沥青改性技术逐渐成为公路修建技术的热门领域，包括我国在内的各国交通部门制定了相应的改性沥青设计和施工规范。

改性沥青有多种分类方式（具体见图1.1）：按改性

手段主要分为工艺改性、结构改性和改性剂改性；按使用的改性剂类型可分为非聚合物改性和聚合物改性；按改性作用原理主要分为物理改性和化学改性。就目前工程应用而言，掺加沥青改性剂主要目的是为了改善沥青及沥青混合料的高温稳定性、耐疲劳性和低温抗裂性等力学性能，常见的改性材料主要有热塑性橡胶类、橡胶类和树脂类等聚合物改性剂。Terral 等人在 AAPT 载文指出了橡胶和塑料两类改性剂的特点：天然橡胶增加混合料的黏聚力，有较低的低温敏感性，与集料有较好的黏附性；氯丁胶乳和丁苯胶乳 SBR 可以增加弹性、黏聚力，减小感温性；块状共聚物 SBS 可改善柔性，增强抵抗永久变形并减小温度敏感性；再生橡胶可增加柔性、黏附性，提高抗滑性，抵抗疲劳和阻止反射裂缝；塑料包括 PE、聚丙烯、EVA、乙丙橡胶料，有较低的温度敏感性，可增加稳定性和劲度模量，提高抵抗永久变形的能力。

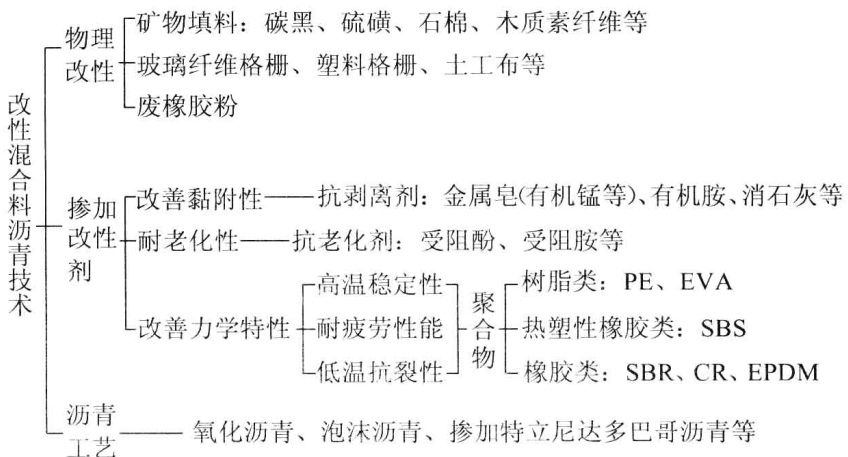


图 1.1 改性沥青技术

在改性机理的研究方面,改性剂与沥青在共混条件下并没有发生明显的化学反应,而是均匀地分散、吸附在沥青中,仅仅是物理意义上的共存共融。从热力学角度分析,改性剂与沥青的性能取决于形成共混均匀体系的能力,然而,能完全满足热力学混融条件形成均相体系的改性沥青体系很少,一般条件下混合体系均为微观或亚微观结构的多相体系。因此,改性沥青材料体系复杂,改性颗粒通过与传统基质沥青微观组分的特性互相作用,使材料的性能得到改善并满足相应的改性要求。

由于改性沥青材料的复杂性,如何准确评价改性沥青和沥青混合料的性能一直是研究的重点。利用传统仪器设备进行针入度试验、Superpave 的 PG 分级,对改性沥青的试验分析将导致误差,不能全面反映实际条件下的沥青混合料路用性能。为此,研究人员提出了许多改进或新的沥青结合料试验方案以评价改性沥青的性能,其中包括利用环球仪 (ASTME28) 测定软化点确定高温抵抗能力,利用动态剪切流变仪 (DSR)、弯曲小梁流变仪 (BBR) 等室内试验对改性沥青材料作对比。但是以上研究都表明,对改性沥青性能的预测难以像基质沥青那样准确。目前,一般认为大多数沥青结合料在路面工作温度下具有伪塑性非牛顿流体的特性,一些研究学者推荐采用零剪切黏度 (ZSV) 评价聚合物改性沥青结合料的性能,但作为评价沥青结合料性能的新指标,其可靠性应进一步研究和验证。此外,对于改性沥青混合料路用性能的研究表明,聚合物改性沥青混合料的路用性能很大程度上依赖于改性沥青的种类与掺入量,同时

混合料的永久变形和抗疲劳特性与沥青结合料流变性能的改善相关，而当前的评价指标和试验方法仍主要采用常规室内试验，如车辙试验、弯曲疲劳试验、冻断试验和 SPT 试验等。

从世界范围来看，随着对沥青材料研究的不断深入和工程应用规模的不断扩大，为获得优良的路面服务质量和减少全周期运营成本，聚合物改性沥青的应用得到广泛肯定，它对沥青的疲劳和老化等性质有明显改善，对改善沥青的感温性能有良好的效果。同时，我们应清楚地认识到，虽然国内外的研究和应用取得了一定成果，但是还存在着一系列的问题和挑战。

1.3 纳米材料的发展及其在道路工程领域的应用

纳米材料是指在三维空间中至少有一维处在纳米尺度范围（ $1 \sim 100\text{nm}$ ）或以它们作为基本单元构成的材料。纳米的概念由诺贝尔奖获得者理查德·费曼在 1959 年的一次讲演中提出。到 20 世纪 70 年代末，相对于微米加工技术，人们提出了精细机械加工的纳米技术。纳米技术的目标是通过原子、分子水平上控制结构来发现新特性，掌握有效的生产和运用相应的微空间工具，合成纳米结构，最终直接以原子和分子来构造具有特定功能的产品。目前，纳米材料和技术正在渗透到国民经济的各个领域，引起诸多技术的根本变革，带动众多的科技领域发展，同时进行了广泛应用，带来了巨大的经济

和社会效益。

通常将纳米材料分为两大类，即功能材料和结构材料。功能材料主要是纳米尺寸的原子团、纳米线、纳米带等，多用于制造催化、杀菌、清洁、隐身、燃料等材料和信息器件。结构材料是由纳米粒子、纳米线、纳米带等压成块体或加入其他材料中构成复合体。近些年来，纳米技术正在逐渐渗透到交通建筑材料领域，道路工作者已开始将纳米技术应用于沥青材料技术的研究和开发，以提高沥青路面的路用性能，满足交通发展的需要。沥青路面的宏观路用性能是由路面材料组成的微观结构所决定的，尤其是在微米和纳米尺寸下发生的作用。因而，纳米技术在沥青路面上的潜在应用和收益前景是非常巨大的。具有改性性能的纳米颗粒在沥青的改性方面表现出优良的混融、增强和增韧性能，对改善沥青混合料路用性能特别是提高抗车辙能力具有良好的效果，同时随着纳米材料生产技术的迅猛发展，纳米材料已实现工业化生产，价格低廉，较传统的改性剂有较大的价格优势，为纳米材料的广泛应用提供了良好的应用基础。

上海交通大学张隐西教授认为：将聚合物通过搅拌、研磨混入熔融沥青中的传统方法，是一种物理共混的方法，改性剂聚合物与沥青相容性差，热稳定性不好；而采用反应共混方法制造的改性沥青，综合性能好，改性剂聚合物用量少，是一种令人瞩目的沥青改性新技术。研究人员还发现，利用超细粒子和聚合物复合，同时加到沥青中，即使不进行反应共混也可大大提

高改性剂聚合物与沥青的相容性，而在此基础上再进行反应共混，可以将沥青性能再提升一个档次。

蒙脱土是人们熟知的天然黏土，是广泛应用的层状纳米硅酸盐。在与聚合物进行复合的过程中，蒙脱土的片层得以插层或剥离从而获得插层型或剥离型的聚合物纳米复合材料。Eidt 等将聚合、层状物硅酸盐纳米材料的复合技术应用于改性沥青材料，采取熔融插层技术制备的剥离型道路用沥青纳米复合材料，并借助扫描显微镜对其进行了微观结构表征的观测，结果表明纳米改性沥青具有稳定的微观组织结构，能在高温下表现出良好的抗高温性能。

马峰等对纳米碳酸钙改性沥青路用性能和改性机理作了详细研究，从纳米碳酸钙对基质沥青路面性能的影响与改善结果出发，试验研究了纳米碳酸钙提高沥青性能的可行性，并重点从纳米碳酸钙改性沥青的改性机理及沥青改性结构变化出发，分析了纳米碳酸钙和基质沥青的相互作用特点和相互影响程度，试验验证了纳米碳酸钙与沥青形成了稳定、均匀的共混体系，为纳米改性材料应用于工程实际打下了前期试验基础。

由于普通水泥混凝土的刚性过大、柔性不足以及混凝土材料本身固有的缺陷，其在使用过程中不可避免地产生开裂与破坏，限制了混凝土在许多工程领域中的应用。纳米材料由于具有小尺寸效应、量子效应、表面及界面效应等优异特性，能够在结构或功能上弥补水泥混凝土诸多不足，满足工程实际的需要。利用纳米技术开发新型的混凝土可大幅度提高混凝土的强度、施工性能

和耐久性能, 纳米矿粉不但可以填充水泥的空隙, 提高混凝土的流动度, 更重要的是可改善混凝土中水泥石与骨料的界面结构, 使混凝土强度、抗渗性与耐久性得以提高。当纳米材料的添加量为水泥用量的 1% ~ 3% 时, 在高速混合机中与混合料进行混合后, 制备成的纳米复合水泥结构材料在 7d 和 28d 龄期的水泥硬化强度比未添加纳米材料水泥的提高约 50%, 而且韧性、耐久性等性能也得到较大改善。李惠、张茂华等研究了分别加入纳米 TiO_2 水泥混凝土抗磨损特性, 发现加入纳米 TiO_2 颗粒后水泥混凝土的抗磨损性能有显著提高, 同时抗磨损性随水泥混凝土的抗压强度增加而增加。

纵观当前纳米材料改性技术的研究现状, 对于纳米改性的研究热点主要集中在: ①纳米改性剂的研制和选择; ②改性工艺的研制和优化; ③改性性能评价方法和标准; ④改性机理研究等方面。

1.4 研究目的

本书旨在以纳米材料为改性剂, 在总结国内外改性沥青制作方法的基础上, 确定纳米改性沥青的制备方法和最佳共混体系, 对纳米改性沥青结合料、混合料路用性能及纳米改性机理进行系统研究。其中, 在纳米材料选择方面, 拟根据纳米材料的特性从多维数多尺度的角度出发, 广泛选择纳米材料, 筛选出与基质沥青配伍性良好的种类作为纳米改性剂; 在纳米改性沥青加工工艺方面, 拟通过对比国内外各种改性沥青制作方法, 并参

考其他学科领域的方法,如超声波处理、纳米材料表面改性等,确定纳米改性沥青的制备方法和最佳共混体系;在纳米改性沥青机理分析方面,拟采用宏观评价指标与微观机理分析相结合的手段,从不同的观察尺度全面系统阐述改性机理;在纳米改性沥青结合料路用性能评价方面,拟采用常规评价指标与 SHRP 等非常规评价指标相结合的方法全面评价,并重点关注其高温性能;在纳米改性沥青混合料路用性能评价方面,通过高温稳定性、低温抗裂性、抗水损害能力的相关试验全面评价纳米材料改性沥青混合料路用性能并重点关注其高温性能,最后在室内试验的基础上,铺筑试验路段,检验其实际工程应用效果。通过以上基础性和开拓性的研究,最终达到深入研究纳米改性沥青技术的目的,并促进其在山西省干线公路上的应用。

1.5 主要研究内容

1.5.1 资料收集与项目调研

纳米材料的种类和特点研究:纳米材料种类繁多,可按空间不同的维数进行分类,如零维纳米粒子、一维纳米管、二维层状材料和三维纳米块体等。不同维数的纳米材料具有独特的纳米效应,本研究主要对这些纳米材料的种类和特点进行分析和汇总。

纳米材料筛选:采用统一的性能评价指标,制定出具有可比性的试验方案,对多维数、多种类的纳米材料