

纳米材料在沥青路面中的应用综述

徐衍青, 李瑞明, 郑传峰*

(吉林大学 建设工程学院, 吉林 长春 130026)

摘要: 纳米材料是当今流行的材料, 具有普通材料所不具备的特殊性能, 已开始用作沥青改性剂。该文首先介绍了几种常用的纳米材料和纳米改性沥青及混合物性能的测试方法。然后总结了不同纳米材料对沥青性能的影响。最后, 详细介绍了各种纳米材料对沥青性能影响的改性机理。研究发现: 不同的纳米材料对沥青的性能有不同的影响, 但它们可以显著提高沥青某些方面的性能, 如高温性能、流变性能和抗老化性能。此外, 大多数性能改性是由于沥青和纳米材料的物理和化学影响, 有些是由于它们的本身性质影响沥青性能。

关键词: 纳米材料; 沥青; 路面性能; 改性机理

对于传统的沥青路面材料, 通常添加聚合物改性剂以改善沥青材料的性能, 如废橡胶粉、SBS、SBR 等。虽然它们可以有效地提高沥青材料的性能, 但相反也造成混合物的耐老化性能下降和储存稳定性差, 这些缺点限制了沥青材料的改性程度。随着近年来人们对纳米材料认知的不断深入, 越来越多的研究人员开始关注纳米材料在路面中的应用。

纳米材料被描述为结构单元在 1~100 nm 范围内至少具有一个尺寸的材料。此外, 根据纳米材料的不同尺寸, 纳米材料可分为零维, 一维和二维纳米材料。由于纳米材料的尺寸效应, 纳米材料具有许多传统材料中未发现的优异性能, 如宏观量子的隧道效应, 大比表面积, 高表面自由能, 良好的分散性等。更重要的是, 纳米材料具有很强的抗老化能力、自洁性、净化废气能力。正是这些效果使其更有效地改性沥青以满足运输发展的要求。因此, 研究人员将纳米材料作为沥青改性剂加入沥青中, 以提高高温性能、低温性能、水敏感性和抗老化性能。

随着纳米改性剂的广泛应用, 人们对纳米改性沥青进行了许多研究, 并取得了相当多的成果。已有研究证明, 纳米材料作为改性剂可以大大提高沥青的高温 and 低温性能, 更能提高其抗老化和抗疲劳性能。因此, 纳米材料在新的改性剂中发挥着十分重要的作用。

常用作改性剂的纳米材料一般有纳米黏土、碳纳米管、纳米二氧化硅、纳米 ZnO、纳米 TiO₂。而且由于不同纳米改性剂的微观形态不同, 改性效果和改性机理也各不相同。一些纳米材料可能与沥青发生化学反应, 以改善沥青的性能, 而其他纳米材料只是发生物理变化。

该文首先总结常用纳米改性剂的类型, 然后介绍纳米改性沥青的性能测试方法及纳米改性沥青各种性能的提高原理, 并对其改性机理进行深入分析。

1 纳米改性剂和测试方法

1.1 纳米改性剂

表 1 为常用的纳米改性材料。图 1 为各种纳米改性剂的微观结构。

表 1 常用的纳米改性材料

纳米改性剂	研究人员
纳米黏土	Yao 等, Ezzat 等, Abandansari 等, Yao 等
纳米二氧化硅	Yao 等, Ezzat 等, Yao 等, Liu 等
碳纳米管	Shu 等, Amin 等, Shu 等, Ziari 等
纳米氧化锌	Zhang 等, Zhang 等, Sun 等, Li 等
纳米二氧化钛	Zhang 等, Sun 等, Sadeghnejad 等

收稿日期: 2020-07-16

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(编号: 51508223); 吉林省自然科学基金资助项目(编号: 20160101267JC); 吉林大学研究生创新项目(编号: 101832018C045)

作者简介: 徐衍青, 男, 硕士研究生, E-mail: 1845260188@qq.com

* 通信作者: 郑传峰, 男, 博士, 教授, E-mail: cfzheng@jlu.edu.cn

1.1.1 纳米黏土

纳米黏土以纳米蒙脱石为代表,纳米蒙脱土是一种广泛使用的纳米材料。纳米蒙脱石是属于硅酸盐族的 2 对一层蒙脱石矿物。纳米材料具有层状硅酸盐结构,厚度仅为 1 nm,具有高纵横比。它由夹在两层四面体硅胶片之间的八面体氧化铝片组成,由纳米黏土层叠层。此外,层状结构具有高膨胀压力,并且容易使晶体以微粒或层的形式剥离。同时,纳米黏土具有良好的阻隔性能、撕裂强度和抗压强度。纳米黏土具有低生产成本和良好的性能,因此已广泛用于沥青改性。

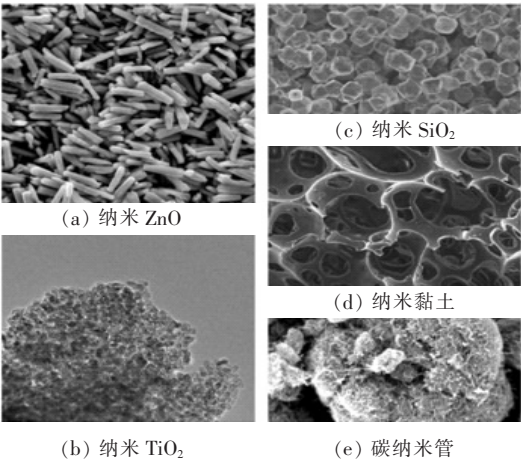


图 1 各种纳米改性剂的微观结构

1.1.2 纳米 SiO₂

纳米二氧化硅是一种储量丰富的矿物材料。目前用于许多领域,如硅胶的生产、药物运输、弹性体工业和水泥混凝土混合物。纳米二氧化硅通常以石英和立方多晶型的形式存在于自然界中,并且通常以四面体硅原子为中心,被四个氧原子包围并与其他硅原子共享从而形成其晶体结构。此外,纳米二氧化硅不仅具有较大的比表面积,良好的分散性,而且还具有良好的稳定性和较强的吸附能力。更重要的是,其化学纯度高,易于生产,生产成本低,具有良好的经济价值。

1.1.3 碳纳米管

碳纳米管由石墨片制备并卷成直径约 1 nm 的圆柱形无缝壁结构。每个壁为由 sp² 杂化碳原子组成的六面体网络平面的圆柱形表面。通常,碳纳米管分为两种类型:单壁碳纳米管和多壁碳纳米管。制备纳米材料有 3 种主要方法:电弧放电,激光烧蚀和化学气相沉积。此外,碳纳米管的性能优异,弹性模量值可以达到 1 TPa,并且可以在没有损坏的情况下以大角度弯曲。而且,碳纳米管具有极高的纵横比,甚至可以达到

数千。它的强度、耐化学性、导电性和导热性也非常优异,是一种优良的沥青改性剂。

1.1.4 纳米 ZnO

纳米 ZnO 是一种重要的半导体材料,作为金属氧化物广泛用于各种领域。最常见的用途是将材料改性为添加剂,通常添加到橡胶、塑料、陶瓷、玻璃、水泥和润滑剂等材料中。纳米氧化锌不溶于水、无毒、无味,是一种白色粉末。其制备主要有以下方法:溶胶-凝胶法,均相沉淀法,微乳液法,燃烧合成法和水热法。另外,其紫外线吸收和屏蔽效果良好,可用作抗老化剂。因此,它是一种性能良好的添加剂,受到研究人员的广泛关注。

1.1.5 纳米 TiO₂

纳米二氧化钛是一种无机化合物,白色粉末,不溶于水,是一种很好的光催化材料。它主要以 3 种形式存在于自然界中:锐钛矿、金红石和板钛矿。目前,中国使用的纳米二氧化钛主要来自金红石,因为其储量丰富。纳米 TiO₂ 具有特殊的晶体结构,可以有效地捕获和分解空气中的有机和无机颗粒,同时在紫外线存在下可去除有害的空气污染物。此外,纳米 TiO₂ 还能够在下雨的情况下进行自清洁。而且,它还具有紫外线屏蔽效果,可用作紫外线吸收剂。总之,纳米二氧化钛是一种潜在的沥青改性剂。

1.2 测试方法

对于沥青黏合剂和沥青混合料,其常用的试验方法一般包括动态剪切流变仪、弯曲梁流变仪、旋转黏度、沥青路面分析仪车辙仪、直接拉伸试验、间接拉伸强度试验、动态模量、表面自由能、水分敏感性试验、储存稳定性、X 射线衍射、扫描电子显微镜、傅里叶变换红外光谱和原子力显微镜。表 2 为测试方法、目标和用途。

表 2 测试方法和目的

测试方法	目的
动态剪切流变试验	测量沥青黏合剂在中、高温下的黏度和弹性行为
弯曲流变试验	确定蠕变刚度与沥青结合料加载时间的关系
旋转黏度	沥青黏合剂黏度的测定
沥青路面车辙分析试验	沥青混合料永久变形,疲劳断裂的估算
直接拉伸试验	评价沥青黏合剂的刚度和疲劳性能
间接拉伸强度试验	评估对水分损害的抵抗力

续表 2

测试方法	目的
马歇尔试验	评估沥青混合料的高温性能
表面自由能试验	确定沥青结合料的水分性能
水稳定性试验	测量水对沥青混合料抗拉强度的影响
储存稳定性试验	评估改性剂和沥青的分离程度
X 射线衍射试验	研究沥青黏合剂的形态特征和化学反应
扫描电子显微镜	观察纳米改性沥青的微观结构和断裂面
傅立叶红外光谱	研究纳米改性沥青的化学成分
原子力显微镜	检查原始和改性沥青结合料的纳米和微观结构

2 纳米改性剂对沥青的影响

2.1 纳米黏土

纳米黏土通常分为两类：① 未改性的纳米黏土；② 聚合物改性的纳米黏土。而蒙脱土是一种广泛使用的纳米黏土，作为提高沥青性能的改性剂。已经证明，纳米黏土改性沥青可以增加防潮性，增强物理性能并降低应变失效率。

Abdelrahman 等通过动态力学分析，弯曲刚度蠕变和弯曲试验发现：添加纳米黏土可以有效提高沥青的高温性能，不仅可以提高复数模量，还可以降低剪切角。姚等发现聚合物改性纳米黏土能够提高短期老化和长期老化沥青的高温性能和恢复能力，而未改性纳米黏土对这种高温性能没有明显影响。从高性能沥青路面等级的观点来看，无论是聚合物改性的纳米黏土还是未改性的纳米黏土制作改性沥青，改性沥青都没有在应力松弛和低温性能方面有很大改性；Golestani 等通过比较纳米黏土改性沥青(NMA)、聚合物改性沥青(PMA)和纳米复合材料改性沥青(NCMA)，分析了改性沥青的流变性能、力学性能和物理性能，并研究了储存稳定性。此外，一些研究人员还发现，当纳米黏土完全分散在沥青中时，纳米黏土有助于沥青的抗老化性能，这一结论与 Yao 的研究结果相同。Yao 和 Jahromi 发现了纳米黏土改性沥青的刚度和弹性高于对照沥青的现象。

总之，使用纳米黏土作为改性剂不仅可以改善其流变性能和力学性能，而且还可以提高抗老化性和储

存稳定性。

2.2 纳米二氧化硅

纳米二氧化硅作为一种无机纳米材料，广泛应用于工程和医药领域，具有成本低、性能好的特点。纳米二氧化硅还具有许多优异的性能，如高吸收性、高纯度百分比、高稳定性和精细分布。由于这些显著的特性，纳米二氧化硅被选作沥青的改性剂。大量研究表明：纳米二氧化硅可以对沥青的恢复能力，抗车辙性和抗剥落性做出显著贡献。

Fini 和 Yao 证明，添加纳米二氧化硅可以增强沥青的抗老化性能，提高沥青的抗车辙性能和抗流变性能。文献[21]采用动态剪切流变仪测试和弯曲梁流变仪测试来评估改性沥青在低温下的抗老化性和抗裂性，结果显示：其渗透损失率、延性和软化点分别下降 21.3%、34.3%和 6.8%，表明添加纳米二氧化硅可以提高沥青的抗老化性能。同时，随着蠕变速率的降低和刚度的增加，其低温开裂和疲劳性能也得到了很大的改善。

此外，研究发现，纳米二氧化硅的最佳添加量是 4%，可以提高混合料湿度敏感性、疲劳寿命、车辙性能和老化敏感性。姚等和 You 等也得到了类似的结论，加入 2%~4%的纳米二氧化硅，可以使车辙深度比沥青路面分析仪(APA)测得的车辙深度减小将近一半。此外，纳米二氧化硅改性沥青混合料的车辙深度小于对照混合物的车辙深度，当沥青混合料中使用 4%的纳米二氧化硅时，车辙深度很小。而且，通过多重蠕变恢复试验分析，Hasaninia 等得出结论，纳米二氧化硅不仅可以提高改性沥青的抗车辙性，还可以降低其应力敏感性。

通过以上分析，纳米二氧化硅有利于抗车辙和低温开裂，还可以延缓老化的发生，提高疲劳寿命。因此，纳米二氧化硅是一种潜在的纳米改性剂。

2.3 碳纳米管

碳纳米管(CNT)是无缝纳米管结构，包括单层或多层石墨片，其围绕同一轴以特定的螺旋角旋转。它广泛作为沥青改性剂应用于沥青材料中，许多研究人员对此进行了研究，如 Amin 等、Shu 等和 Ziari 等分别研究了碳纳米管改性的沥青流变和物理性能，高温和低温性能，并观察到碳纳米管改性沥青在高温抗车辙性能、低温抗裂性能、抗疲劳和抗老化性能方面有显著提高。

Goli 等研究了碳纳米管改性沥青结合料的储存稳定性。通过研究分离指数、分离率、降解速率和软化

点差异,发现添加碳纳米管可以提高其分离指数和降解速率,降低分离率和软化点差值,从而提高碳纳米管改性沥青的储存稳定性;Ameri研究了碳纳米管改性沥青的疲劳和开裂性能,证明沥青混合料在较高的碳纳米管含量下,其抗裂性和疲劳性能可以大大提高。

Shu等发现碳纳米管的最佳用量为1%,此时的高温性能通过布鲁克菲尔德黏度,弯曲梁流变仪,动态剪切流变仪和常规试验测定。Amirkhanian等也发现了相同的结论,即当碳纳米管加入1%时,碳纳米管可以有效地改善沥青黏合剂和沥青混合料中的抗车辙性和抗疲劳性。此外,添加足够的碳纳米管还可以显著改善沥青混合料的流变特性、永久变形性能和抗疲劳性能,表现为复数模量的增加,相位角的减小和热敏性的降低,其中,永久变形可以减少一半,而且重要的是疲劳寿命最多可以增加6倍。

因此,碳纳米管作为改性剂可以极大地促进高温和低温性能及流变性能,特别是永久变形和疲劳寿命。

2.4 纳米 ZnO

纳米 ZnO 是一种无机纳米材料,稳定性好,无毒无害。纳米 ZnO 作为零维纳米材料,对紫外光具有良好的吸收性,最高吸光度值接近 1.4,因此纳米 ZnO 改性沥青可以很好地抵抗紫外线辐射和避免自然暴露中的老化现象。所以,一些学者将其作为抗老化剂和改性剂应用于沥青和沥青混合物中。研究表明:纳米 ZnO 不仅可以提高沥青的表面自由能,而且可以使聚合物和沥青更好地相容。更重要的是,它还可以很大程度改善沥青和沥青混合料的性能。

Zhang 等和 Dongmei 等研究了表面改性纳米 ZnO 对沥青结合料物理和紫外老化性能的影响,结果表明:纳米 ZnO 可有效提高沥青的抗紫外老化性能。Li 等通过降低软化点差和沥青黏度老化指数也得到了相同的结论,即表面改性纳米 ZnO 改性沥青具有良好的抗老化性能;Hamed 等通过表面自由能评估了热拌沥青的水分损伤性能,研究表明添加纳米 ZnO 可以增加沥青黏合剂的总表面自由能,从而实现其更好地包裹骨料表面,而且纳米 ZnO 可以降低沥青结合料中 SFE 的酸碱比,进而提高沥青结合料与易受水分损害的酸性骨料之间的附着力。

此外,研究人员还使用了纳米 ZnO 与有机膨胀蛭石结合的改性剂,通过薄膜炉试验、压力老化容器和紫外线辐射、复合改性剂对沥青物理和流变性能的一系列试验后发现,复合纳米 ZnO 改性剂具有良好的抗热氧化性和紫外线氧化老化性能,特别是当有机膨胀蛭

石为1%且纳米 ZnO 为2%或3%时,抗老化效果更为突出。

可以得出结论:纳米 ZnO 在沥青抗老化性能方面的作用尤为显着,可以大大延缓沥青的老化,可以作为一种有效的抗老化剂。

2.5 纳米 TiO₂

TiO₂ 具有特殊的晶体结构,可吸收或分解汽车尾气。因此,它可以应用于路面,这对环境保护具有重要意义。它的环保功能不仅吸引了研究人员,其优异的抗老化性能也促使学者将其用作沥青改性剂。纳米 TiO₂ 可以吸收紫外线,因此可以用作紫外线吸收剂来延缓沥青老化。此外,纳米 TiO₂ 还对沥青和沥青混合物的力学性能和耐湿性有很大改性。

Shafabakhsh 等研究了纳米 TiO₂ 添加对沥青混合料车辙和疲劳性能的影响,渗透率、软化点、延性、旋转黏度计、重复载荷轴向试验和间接拉伸疲劳试验结果表明:5%的纳米 TiO₂ 含量在沥青混合料中最佳。此外,通过添加纳米 TiO₂ 并防止其扩散,可以有效地控制由水平拉伸应力产生的拉伸裂缝和垂直裂缝。基于储热试验、软化点试验和 DSR 试验,Zou 等研究了纳米 TiO₂ 改性沥青的储存稳定性,发现当储存时间超过 48 h 时,储存时间对黏合剂的储存稳定性有显著影响,低温下的黏合剂储存稳定性优于其在高温下的储存稳定性。此外,Tanzadel 研究了纳米 TiO₂ 对沥青混合料车辙性能的影响,表明添加纳米 TiO₂ 可以降低车辙深度。Azarhoosh 等用表面自由能评价了纳米 TiO₂ 对疲劳寿命的影响以及对沥青结合料和热拌沥青混合料黏结性能的影响。结果表明:纳米 TiO₂ 可以提高沥青黏结剂与骨料之间的附着力,并且可以使沥青混合料具有更高的疲劳寿命。

通过上述讨论可知,使用纳米 TiO₂ 作为沥青改性剂不仅可以提高沥青与骨料之间的附着力,还可以提高沥青的储存性能。此外,它还可以减少车辙深度,提高沥青混合料的疲劳寿命。

3 纳米改性剂的改性机理

3.1 纳米黏土

许多研究人员对纳米黏土的改性进行研究,不仅研究了纳米黏土改性沥青的宏观性能,而且还对其微观改性机理进行了分析。傅里叶变换红外光谱(FT-IR)和 X 射线衍射(XRD)是评价改性沥青改性机理的最常用方法。大多数研究者认为纳米黏土对沥青的改

性是物理改性,如 Amarasinghe 等,Zhang 等,Zara-Shahabadi 等和方等。

Abdelrahman 等研究发现沥青和纳米黏土之间发生了非键合相互作用,导致改性沥青的微观结构发生变化,从而通过 XRD 和 FTIR 影响其物理性质发生变化,如相位角和复数模量;Yu 等发现当沥青与纳米黏土混合时,跟未与沥青混合的纳米黏土相比,纳米黏土的层间距增加;刘等也发现了相同的结论,即加入纳米黏土后其层间距从 2.1 nm 增加到 4.2 nm,这表明沥青分子进入纳米黏土层会导致纳米黏土层间距增加;Jahromi 等不仅发现了与上述相同的结论,而且还发现由于在测试中没有出现主峰,沥青可以嵌入纳米黏土中并且还可以剥离部分堆叠,甚至纳米黏土也会在沥青基质中完全剥落。

此外,Giovanni 等得出结论,聚合物纳米黏土改性沥青的组分添加顺序对其内部结构有很大影响。当 3 种组分混合在一起时,纳米黏土层主要嵌入沥青分子中,沥青与聚合物的混合不受纳米黏土的影响;当聚合物与纳米黏土预混合时,聚合物大分子首先进入纳米黏土的中间层并部分保持该位置,因此部分聚合物和纳米黏土的组组合严重影响改性沥青的整体性能。

通过上述分析,可以获得纳米黏土是通过物理改性来改善沥青的路面性能。沥青中的分子与纳米黏土层的相互作用增加了纳米黏土的层间距,从而增强了沥青的物理性质和道路性能。因此,使用纳米黏土来改性沥青具有潜在价值。

3.2 纳米二氧化硅

虽然许多研究人员研究过纳米二氧化硅改性沥青,但只有少数人对其微观机理层面进行了深入研究。然而,研究人员对纳米二氧化硅的改性机理尚无统一看法。研究人员从道路性能的不同方面分析了纳米二氧化硅的改性机理,得出了不同的结论。

一些研究人员发现其中发生了化学反应,向沥青中添加纳米二氧化硅形成了新的沥青结合料结构。还发现,纳米二氧化硅的表面—OH 基团与沥青中的化学基团之间的反应导致了沥青结合料的性能提高。Ellie 等研究了纳米二氧化硅对老化效应的改性机理,结果表明:纳米二氧化硅表面羟基上存在的氧原子能够与沥青中的极性芳烃和沥青质分子形成氢键。此外,羟基和残余不饱和键的存在还可以促进稠合芳环的氢键合成,从而提高沥青胶结料阻隔气体的性能。通过这两个方面可以大大提高沥青的抗老化性能。

然而,其他学者发现其中发生了物理反应。Han

等分析了纳米二氧化硅改性沥青结合料的吸收光谱与普通沥青结合料相似,纳米二氧化硅改性沥青结合料中未发现与硅原子有关的吸收峰。因此,改性过程可能受物理改性的支配;Amin 和 Esmail 从沥青自愈方面解释了纳米二氧化硅的改性机理。他们发现纳米二氧化硅通过其小尺寸和高密度加速了分子的运动,从而提高了自愈能力。

因此,可以推断当纳米二氧化硅用于改性沥青时,可能发生物理和化学反应。正是这两种反应的结合使得沥青的性能得以有效改善。

3.3 碳纳米管

碳纳米管在工程中具有广泛的应用,现经常被用于沥青改性。目前,研究人员对碳纳米管的研究不仅局限于性能研究,其改性机理的揭示也逐渐成为碳纳米管改性研究的热点。

陈等分析了沥青中的非极性芳烃可以与碳纳米管的 p 电子结构相互作用,形成稳定的结构,使碳纳米管改性沥青具有更好的性能;沥青浸泡的碳纳米管绳索具有宽间隔裂缝前端的钉扎效应,因此改性沥青具有良好的抗裂性能。此外,Goli 等得出结论,碳纳米管与沥青黏合剂形成 $\pi-\sigma$ 键相互作用,并在碳纳米管壁之间具有 $\pi-\pi$ 键相互作用,从而提高沥青的性能;舒等也得到了类似的结论,即碳纳米管的一端可以通过 $\pi-\pi$ 共轭物与 SBS 聚苯乙烯形成非共价化合物,另一部分也可以与芳族组分形成 $\pi-\pi$ 共轭物。再者,碳纳米管与 SBS 的相容性更好,可使沥青完全渗透到其网状结构中。然而,Melo 等发现碳纳米管的使用不会增强黏合剂与骨料的润湿性和化学相互作用。

此外,Arabani 和 Faramarzi 发现碳纳米管具有较高的能量吸收,这使得改性沥青具有很好的抗循环荷载能力,从而延迟开裂或防止产生的微裂纹进一步扩散和膨胀。这一结论与 Khattak 的结论相同,即碳纳米管可以防止微裂纹的产生或延迟传播,使沥青混合物具有很好的耐磨性,防止车辙损坏;Santagata 提到碳纳米管的杆桥可以有效地控制裂纹前端的间距,从而促进自愈合的发生,并且碳纳米管的分形表面可以加速界面的相互作用,为其修复提供驱动力。

通过以上分析可以发现,尽管研究人员从不同方面分析了碳纳米管改性沥青的改性机理,但得到了一些相似但不同的结论。然而,可以清楚地看出:化学作用主导碳纳米管的改性过程。

3.4 纳米 ZnO

众所周知,纳米 ZnO 是一种重要的半导体材料,

由于其特殊的性质已被学者广泛关注。目前,道路工作者已将纳米 ZnO 应用于沥青材料。许多研究人员不仅研究了改性沥青的性能,还分析了纳米 ZnO 在沥青上的微观改性机理,并进行深入钻研。

Zhang 等得出结论,纳米 ZnO 可以与沥青形成非键合相互作用,形成更稳定的沥青结构。此外,纳米 ZnO 可以充分填补沥青分子之间的空隙,使沥青更加紧凑和稳定,并具有更好的路面性能。与此同时,纳米 ZnO 不仅可以填充孔隙,还可以改变沥青的表面结构,增加沥青表面粗糙度,增强沥青与骨料之间的附着力,提高沥青混合料的水稳定性和抗裂性。Hamed 等观察到,添加纳米 ZnO 会增加沥青与骨料的黏附性,因为纳米 ZnO 的使用会降低沥青黏合剂的酸度。此外,纳米 ZnO 导致沥青结合料的非极性表面自由能增加,这可以增加沥青与骨料之间的弱分散力,从而提高沥青的黏结性能;张等通过原子力显微镜观察到纳米氧化锌的使用减少了沥青“蜂状”结构的大小,使“蜂状”结构均匀地分散在沥青中。而纳米氧化锌可以促进沥青质的成核和结晶,减小晶体尺寸,均匀分散,从而提高抗老化性能和储存稳定性;李等评估了纳米 ZnO 的抗老化性能。结果表明,纳米 ZnO 可有效屏蔽紫外线,在可见光区具有良好的反射性能,具有很好的抗老化性能。经表面改性的纳米 ZnO 还可以反射在沥青胶结剂的表面,形成新的纳米 ZnO 沥青胶结剂结构,有助于改善沥青性能。也有学者在纳米 ZnO 复合改性沥青中得到相同的结论,即纳米 ZnO 可以有效地吸收紫外线,纳米改性沥青可以有效地减少轻组分的挥发,增加氧气渗透的路径长度。

通过许多研究人员的研究结果,可以最终得出:纳米 ZnO 在对沥青改性的过程中存在物理和化学反应。其中,物理改性主要是由于其纳米尺寸效应和纳米 ZnO 本身的性质,而化学改性是由于其与沥青的非键合,这改变了沥青的表面结构或性质。

3.5 纳米 TiO_2

纳米 TiO_2 是一种特殊的晶体结构,受到研究者的广泛关注,特别是在环境保护方面,已成为国内外学者研究的热点。然而,纳米二氧化钛不仅在环境中起作用,而且在沥青路面的路面性能中起着重要的作用。许多学者已经深入研究了其改性机理。

纳米二氧化钛主要通过对废气等污染物的催化分解和结垢效应,在路面工程的环境方面发挥作用,同时对紫外线也有很好的屏蔽作用,因此使改性沥青的抗老化效果明显。与表面涂层相比,二氧化钛与沥青混

合对污染物的净化效果不明显,这可能是由于表面存在的纳米二氧化钛较少,或者是由于沥青结合剂与引发反应的电子空穴对相互作用从而抑制了表面光催化反应。已经证明,使用纳米二氧化钛可以有效地降低表面自由能的酸性组分,增加表面自由能的碱性组分和非极性组分,从而提高沥青与骨料之间的附着力和润湿性。此外,纳米二氧化钛的使用也增加了沥青结合料的整体表面自由能并降低了剥离的能力,从而大大提高了沥青混合料的抗裂性和抗剥落性。Shafabakhsh 等发现纳米二氧化钛与沥青复杂的相互作用导致改性沥青的传热能力增加,使其热敏感性更高。此外,纳米二氧化钛可以使沥青抵抗蠕变产生的裂缝,降低裂缝产生和传播的速度,从而提高改性沥青的抗裂性;Nazari 还获得了类似的改性机制,即纳米二氧化钛可以增强沥青对微裂纹成核的抵抗力,从而提高沥青的强度。但是,Sadeghnejad 等认为延迟改性沥青路面裂缝产生和扩散的原因是由于纳米二氧化钛的加入改善了沥青的黏弹性,吸收了重复的荷载能量。邹等通过试验获得纳米二氧化钛可以通过范德华力与沥青相互作用,高温下改性沥青中的分子热运动导致纳米二氧化钛和沥青质形成的胶束倾向于下沉,最终影响储存改性沥青的稳定性。

可以得出结论,纳米二氧化钛净化氮氧化物的改性机理主要是由于其自身的性质来影响沥青黏结剂,而对路面性能其他方面的影响通常由于其与沥青的物理和化学作用,进而提高了沥青结合料的性能。

4 结论

纳米材料在沥青领域中的使用变得越来越广泛,并且不同纳米材料对沥青各方面性能的改善也是多种多样。该文从纳米材料对沥青不同性能的影响及其改性机理进行分析和总结,得出以下结论:

(1) 纳米黏土的使用主要是通过物理改性来改善沥青的流变性和力学性能,同时还有利于抗老化性。

(2) 纳米二氧化硅有助于沥青的抗车辙和抗裂性能,并可通过其与沥青的物理和化学相互作用来延缓老化的发生。

(3) 碳纳米管,由于其与沥青的化学作用,高温和低温性能以及疲劳寿命大大增强。

(4) 纳米 ZnO 是物理和化学效应的结合,大大提高了沥青的抗老化性能。

(5) 纳米二氧化钛通过其自身性质改善了沥青与

骨料之间的黏结性能,其物理和化学效应共同影响其抗车辙性和疲劳寿命。

(6) 虽然已经研究了纳米改性沥青的性质和机理,但纳米材料与沥青之间相互作用的机理大多是猜想。因此,在猜想的基础上,应进一步深入研究具体性能的改性机理。同时,还要综合考虑纳米改性沥青的实际应用,考虑其实际应用效果、经济效益、路面性能和环境因素。

参考文献:

- [1] Zhu J, Birgisson B, Kringos N. Polymer Modification of Bitumen: Advances and Challenges[J]. *European Polymer Journal*, 2014, 54: 18—38.
- [2] Ruan Y, Davison R R, Glover C J. Oxidation and Viscosity Hardening of Polymer—Modified Asphalts[J]. *Energy & Fuels*, 2003, 17(4): 991—998.
- [3] Liang M, Liang P, Fan W, et al. Thermo—Rheological Behavior and Compatibility of Modified Asphalt with Various Styrene—Butadiene Structures in SBS Copolymers[J]. *Materials & Design*, 2015, 88: 177—185.
- [4] Amarnath C A, Nanda S S, Papaefthymiou G C, et al. Nanohybridization of Low—Dimensional Nanomaterials: Synthesis, Classification, and Application[J]. *Critical Reviews in Solid State and Material Sciences*, 2013, 38(1): 1—56.
- [5] Ray S S, Okamoto M. Biodegradable Polylactide and its Nanocomposites: Opening a New Dimension for Plastics and Composites[J]. *Macromolecular Rapid Communications*, 2003, 24(14): 815—840.
- [6] Highly Flexible Conductive Fabrics with Hierarchically Nanostructured Amorphous Nickel Tungsten Tetraoxide for Enhanced Electrochemical Energy Storage[J]. *纳米研究(英文版)*, 2015(12): 3 749—3 763.
- [7] Zhang H, Zhu C, Chen Z. Influence of Multi—Dimensional Nanomaterials on the Aging Behavior of Bitumen and SBS Modified Bitumen[J]. *Petroleum Science and Technology*, 2017, 35(19): 1 931—1 937.
- [8] Zhao Y, Ma L, Chang W, et al. Efficient Photocatalytic Degradation of Gaseous, N, N—Dimethylformamide in Tannery Waste Gas Using Doubly Open—Ended Ag/TiO₂, Nanotube Array Membranes[J]. *Applied Surface Science*, 2018, 444: 610—620.
- [9] Ullattil S G, Narendranath S B, Pillai S C, et al. Black TiO₂, Nanomaterials: A Review of Recent Advances[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 343: 708—736.
- [10] Bossa N, Chaurand P, Levard, Clément, et al. Environmental Exposure to TiO₂ Nanomaterials Incorporated in Building Material[J]. *Environmental Pollution*, 2017, 220(Part B): 1 160—1 170.
- [11] Fallahi Abandansari H, Modarres A. Investigating Effects of Using Nanomaterial on Moisture Susceptibility of Hot—Mix Asphalt Using Mechanical and Thermodynamic Methods[J]. *Construction and Building Materials*, 2017, 131: 667—675.
- [12] Yao, Hui, You, Zhanping. Effectiveness of Micro— and Nanomaterials in Asphalt Mixtures through Dynamic Modulus and Rutting Tests[J]. *Journal of Nanomaterials*, 2016: 1—14.
- [13] Zhang D, Zhang H, Zhu C, et al. Synergetic Effect of Multi—Dimensional Nanomaterials for Anti—Aging Properties of SBS Modified Bitumen[J]. *Construction and Building Materials*, 2017, 144: 423—431.
- [14] Benan S, Shaopeng W, Ling P, et al. The Utilization of Multiple—Walled Carbon Nanotubes in Polymer Modified Bitumen[J]. *Materials*, 2017, 10(4).
- [15] Yao H, You Z, Li L, et al. Rheological Properties and Chemical Analysis of Nanoclay and Carbon Microfiber Modified Asphalt with Fourier Transform Infrared Spectroscopy[J]. *Construction and Building Materials*, 2013, 38(none): 327—337.
- [16] Zhang H L, Su M M, Zhao S F, et al. High and Low Temperature Properties of Nano—Particles/Polymer Modified Asphalt[J]. *Construction and Building Materials*, 2016, 114: 323—332.
- [17] Jahromi S G, Khodaii A. Effects of Nanoclay on Rheological Properties of Bitumen Binder[J]. *Construction and Building Materials*, 2009, 23(8): 2 894—2 904.
- [18] Zhang H L, J. Y. Y U, Xue L H, et al. Effect of Montmorillonite Organic Modification on Microstructures and Ultraviolet Aging Properties of Bitumen[J]. *Journal of microscopy*, 2011, 244(1): 85—92.
- [19] Ezzat H, El—Badawy S, Gabr A, et al. Evaluation of Asphalt Binders Modified with Nanoclay and Nanosilica[J]. *Procedia Engineering*, 2016, 143: 1 260—1 267.
- [20] Yao H, You Z, Li L, et al. Rheological Properties and Chemical Bonding of Asphalt Modified with Nanosilica[J]. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 2013, 25(11): 1 619—1 630.
- [21] Xiaoming L, Fengjie C, Lei W, et al. Road Performances of Mesoporous Nano—silica Modified Asphalt Binders[J]. *武汉理工大学学报(材料科学英文版)*, 2017, 32

- (4):845—853.
- [22] Amin I, El-Badawy S M, Breakah T, et al. Laboratory Evaluation of Asphalt Binder Modified with Carbon Nanotubes for Egyptian Climate[J]. *Construction and Building Materials*, 2016, 121: 361—372.
- [23] Ziari H, Farahani H, Goli A, et al. The Investigation of the Impact of Carbon Nano Tube on Bitumen and HMA Performance[J]. *Petroleum Science and Technology*, 2014, 32(17): 2 102—2 108.
- [24] Sun L, Xin X, Ren J. Asphalt Modification Using Nano—Materials and Polymers Composite Considering High and Low Temperature Performance[J]. *Construction and Building Materials*, 2017, 133: 358—366.
- [25] Li R, Pei J, Sun C. Effect of Nano—ZnO with Modified Surface on Properties of Bitumen[J]. *Construction and Building Materials*, 2015, 98: 656—661.
- [26] Sadeghnejad M, Shafabakhsh G. Use of Nano SiO₂ and Nano TiO₂ to Improve the Mechanical Behaviour of Stone Mastic Asphalt Mixtures[J]. *Construction and Building Materials*, 2017, 157: 965—974.
- [27] Shafabakhsh G, Mirabdolazimi S M, Sadeghnejad M. Evaluation the Effect of Nano—TiO₂ on the Rutting and Fatigue Behavior of Asphalt Mixtures[J]. *Construction and Building Materials*, 2014, 54: 566—571.
- [28] Li X L, Hou S P, Zhang L C, et al. Controllable Growth of ZnO Microstructures via a Solution Route[J]. *Journal of Nano Research*, 2018, 51: 39—47.
- [29] Rastin H, Ahmadi Z, Saeb M R, et al. Microstructure, Mechanical Properties, and Flame Retardancy of Nano-clay—Incorporated Polyurethane Flexible foam Composites[J]. *Journal of Vinyl and Additive Technology*, 2016, 22(4): 415—422.
- [30] V. M. Gun'ko, Pissis P, Spanoudaki A, et al. Interfacial Phenomena in Starch/Fumed Silica at Varied Hydration Levels[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2008, 320(1—3): 247—259.
- [31] Reilly R M. Carbon Nanotubes: Potential Benefits and Risks of Nanotechnology in Nuclear Medicine[J]. *Journal of Nuclear Medicine Official Publication Society of Nuclear Medicine*, 2007, 48(7): 1 039—1 042.
- [32] De Melo J V S, Trichês, Glicério, De Rosso L T. Experimental Evaluation of the Influence of Reinforcement with Multi—Walled Carbon Nanotubes (MWCNTs) on the Properties and Fatigue Life of Hot Mix Asphalt[J]. *Construction and Building Materials*, 2018, 162: 369—382.
- [33] Bai J B, Allaoui A. Effect of the Length and the Aggregate Size of MWNTs on the Improvement Efficiency of the Mechanical and Electrical Properties of Nanocomposites — Experimental Investigation[J]. *Composites Part A (Applied Science and Manufacturing)*, 2003, 34(8): 689—694.
- [34] Battez A H, R. González, Viesca J L, et al. CuO, ZrO₂ and ZnO Nanoparticles as Antiwear Additive in Oil Lubricants[J]. *Wear*, 2008, 265(s3—4): 422—428.
- [35] Zhang H, Gao Y, Guo G, et al. Effects of ZnO Particle Size on Properties of Asphalt and Asphalt Mixture[J]. *Construction and Building Materials*, 2018, 159: 578—586.
- [36] Hassan M M, Dylla H, Mohammad L N, et al. Evaluation of the Durability of Titanium Dioxide Photocatalyst Coating for Concrete Pavement[J]. *Construction and Building Materials*, 2010, 24(8): 1 456—1 461.
- [37] Mohammad L, Hassan M, Cooper S. Mechanical Characteristics of Asphaltic Mixtures Containing Titanium—Dioxide Photocatalyst[J]. *Recercat Home*, 2012, 84(15): 6 471—6 476.
- [38] Yao H, You Z, Li L, et al. Performance of Asphalt Binder Blended with Non—Modified and Polymer—Modified Nanoclay[J]. *Construction & Building Materials*, 2012, 35: 159—170.
- [39] Zare—Shahabadi A, Shokuhfar 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.
- [40] Hamed G H, Nejad F M. Use of Aggregate Nanocoating to Decrease Moisture Damage of Hot mix Asphalt [J]. *Road Materials and Pavement Design*, 2015, 17(1): 1—20.
- [41] Shafabakhsh G H, Ani O J. Experimental Investigation of Effect of Nano TiO₂/SiO₂ Modified Bitumen on the Rutting and Fatigue Performance of Asphalt Mixtures Containing Steel Slag Aggregates[J]. *Construction and Building Materials*, 2015, 98: 692—702.
- [42] Hamed G H, Nejad F M, Oveisi K. Estimating the Moisture Damage of Asphalt Mixture Modified with Nano Zinc Oxide[J]. *Materials and Structures*, 2016, 49(4): 1 165—1 174.
- [43] Nanoclay Application to Asphalt Concrete; Characterization of Polymer and Linear Nanocomposite — Modified Asphalt Binder and Mixture[J]. *Construction and Build-*

- ing Materials, 2015, 91: 32—38.
- [44] Liu G, Ven M V D, Wu S, et al. Influence of Organo—Montmorillonites on Fatigue Properties of Bitumen and Mortar[J]. International Journal of Fatigue, 2011, 33(12): 1 574—1 582.
- [45] Effect of Nano—Zinc Oxide on Ultraviolet Aging Properties of Bitumen with 60/80 Penetration Grade[J]. Materials and Structures, 2015, 48(10): 3 249—3 257.
- [46] Yu J, Zeng X, Wu S, et al. Preparation and Properties of Montmorillonite Modified Asphalts[J]. Materials Science & Engineering A (Structural Materials: Properties, Microstructure and Processing), 2007, 447(1—2): 233—238.
- [47] Yusoff N I M, Breem A A S, Alattug H N M, et al. The Effects of Moisture Susceptibility and Ageing Conditions on Nano—Silica/Polymer—Modified Asphalt Mixtures [J]. Construction and Building Materials, 2014, 72: 139—147.
- [48] Polacco G, Pavel Kriz, Filippi S, et al. Rheological Properties of Asphalt/SBS/Clay Blends[J]. European Polymer Journal, 2008, 44(11): 3 512—3 521.
- [49] Ameri M, Nowbakht S, Molayem M, et al. Investigation of Fatigue and Fracture Properties of Asphalt Mixtures Modified with Carbon Nanotubes[J]. Fatigue & Fracture of Engineering Materials & Structures, 2016, 39(7): 896—906.
- [50] 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]. Liquid Fuels Technology, 2015, 33(4): 388—396.
- [51] Polacco G, Muscente A, Biondi D, et al. Effect of Composition on the Properties of SEBS Modified Asphalts [J]. European Polymer Journal, 2006, 42(5): 1 113—1 121.
- [52] Azarhoosh A, Nejad F M, Khodaii A. Evaluation of the Effect of Nano—TiO₂ on the Adhesion between Aggregate and Asphalt Binder in Hot Mix Asphalt[J]. European Journal of Environmental and Civil Engineering, 2016: 1—16.
- [53] Amarasinghe P M, Katti K S, Katti D R. Nature of Organic Fluid—Montmorillonite Interactions: An FTIR Spectroscopic Study[J]. Journal of Colloid & Interface Science, 2009, 337(1): 97—105.
- [54] Fang C, Yu R, Zhang Y, et al. Combined Modification of Asphalt with Polyethylene Packaging Waste and Organophilic Montmorillonite[J]. Polymer Testing, 2012, 31(2): 276—281.
- [55] Amin G M, Esmail A. Application of Nano Silica to Improve Self—Healing of Asphalt Mixes[J]. 中南大学学报(英文版), 2017, 24(5): 1 019—1 026.
- [56] Chen R J, Zhang Y, Wang D, et al. Noncovalent Sidewall Functionalization of Single—Walled Carbon Nanotubes for Protein Immobilization[J]. Journal of the American Chemical Society, 2001, 123(16): 3 838—3 839.
- [57] Ren Y, Li F, Cheng H M, et al. Tension—Tension Fatigue Behavior of Unidirectional Single—Walled Carbon Nanotube Reinforced Epoxy Composite [J]. Carbon, 2003, 41(11): 2 177—2 179.
- [58] Arabani M, Faramarzi M. Characterization of CNTs—Modified HMA's Mechanical Properties[J]. Construction and Building Materials, 2015, 83: 207—215.
- [59] Khattak M J, Khattab A, Rizvi H R. Characterization of Carbon Nano—Fiber Modified Hot Mix Asphalt Mixtures[J]. Construction and Building Materials, 2013, 40(3): 738—745.
- [60] Santagata E, Baglieri O, Tsantilis L, et al. Fatigue and Healing Properties of Nano—Reinforced Bituminous Binders[J]. International Journal of Fatigue, 2015, 80: 30—39.
- [61] Masson J F, Leblond V, Margeson J, et al. Low—Temperature Bitumen Stiffness and Viscous Paraffinic Nano—and Micro—Domains by Cryogenic AFM and PDM [J]. Journal of Microscopy, 2007, 227(3): 191—202.
- [62] LIU, J. Preparation and Characterization of Uniform Circinate Aggregates of Sheet ZnO Nanoparticles [J]. Rare Metals, 2008(1): 38—42.
- [63] Hassan M M, Mohammad L N, Cooper Iii S B, et al. Evaluation of Nano—Titanium Dioxide Additive on Asphalt Binder Aging Properties[J]. Journal of the Transportation Research Board, 2011(2 207): 11—15.