

纳米材料对生物沥青流变性能和抗紫外老化性能影响研究

别长军

(湖南匠班工程有限公司, 湖南 长沙 410029)

摘要: 为提升生物油沥青的高温性能和抗紫外老化性能, 拓宽其应用范围, 采用 3 种纳米材料对生物油沥青进行改性, 采用动态剪切流变仪和弯曲梁流变仪对其流变性能进行评价, 采用紫外可见光谱仪评价其紫外吸收能力, 同时对比分析不同种类纳米材料改性生物油沥青在紫外老化条件下的性能变化。结果表明, 纳米材料的加入弥补了生物油沥青高温稳定性不足的局限, 提升效果大小为纳米 TiO_2 > 纳米 ZnO > 纳米 SiO_2 , 同时对生物油沥青的低温抗裂性能有一定消极作用, 但仍然优于基质沥青; 在抗老化性能方面, 纳米材料的加入大幅度提升了生物油沥青的紫外吸收能力和抗紫外老化性能, 提升效果大小为纳米 ZnO > 纳米 TiO_2 > 纳米 SiO_2 。综合考虑, 纳米 ZnO 能更好地增强生物油沥青抵抗复杂环境下性能衰变的能力, 延长沥青服役寿命。

关键词: 公路; 改性沥青; 生物油; 纳米材料; 流变性能; 抗紫外老化性能

中图分类号: U416.217

文献标志码: A

文章编号: 1671-2668(2023)03-0051-06

沥青路面因其良好的使用性能和驾驶舒适性得到大量应用^[1]。然而大规模的沥青路面建设导致石油沥青这种不可再生资源日益短缺。随着生物质快速热解技术的推广和应用, 制备生物油的许多企业开始开展生物质能源研发, 并取得了一定成果^[2-3]。将农业残留物(即玉米秸秆、棉秆、稻壳)、动物粪便(如猪粪)、林产品(木材)和能源作物等通过热解过程得到生物油^[4]。以生物油替代传统的沥青黏合剂可降低材料成本, 并有助于发展循环可持续经济^[5-6]。Wang H.等发现生物油的添加提高了沥青混合料的疲劳性能和低温抗裂性能, 但对车辙性能和动态模量没有显著影响^[7]。生物油内部含有酰胺极性基团、含氮官能团等, 会使沥青质聚集体结构解缔, 引起热稳定性问题, 使其在高温工况下无法达到工程需求, 对道路耐久性造成较大影响。Wang C.等发现生物油的加入会对沥青的抗老化性能和高温稳定性带来一定消极影响^[8]。纳米材料具有特殊的性质与结构, 经纳米材料改性的沥青路面表现出更好的抗紫外老化性能^[9]。王佳等的研究表明, 在沥青结合料中添加纳米 TiO_2 和 SiO_2 , 可提高沥青的韧性和黏度, 增强改性热拌沥青混合料抵抗水损害的能力, 同时纳米材料改性沥青的成本有时比聚合物改性沥青的成本低^[10]。Xu X.等发现纳米 ZnO 颗粒具有优异的紫外吸收效果, 其改性沥青的紫外

吸收能力是未改性沥青的几倍^[11]。为此, 本文采用纳米 ZnO 、纳米 TiO_2 和纳米 SiO_2 对秸秆油改性沥青进行二次改性, 以改善生物油沥青的高温稳定性和抗老化性能, 拓宽其应用范围。

1 原材料与试验方法

1.1 沥青

采用 70# A 级道路石油沥青作为制备生物油改性沥青的基质沥青, 其性能指标见表 1。

表 1 基质沥青的性能指标

技术指标	测试结果	规范要求
密度/($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	1.038	—
针入度(25 $^{\circ}\text{C}$)/(0.1 mm)	65	40~60
10 $^{\circ}\text{C}$ 延度/cm	62	≥ 10
软化点/ $^{\circ}\text{C}$	46	≥ 46
溶解度/%	99.80	≥ 99.5
闪点/ $^{\circ}\text{C}$	> 300	≥ 260

1.2 生物油

秸秆油由农业废弃秸秆高温裂解液化而成, 常温下呈黑褐色膏状, 其性质见表 2。

1.3 纳米材料

采用鲁泰纳米材料有限公司生产的纳米 ZnO 、纳米 TiO_2 和纳米 SiO_2 , 其技术指标见表 3。

表 2 生物油的性能指标

技术指标	测试结果
密度/($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	0.98
60 $^{\circ}\text{C}$ 黏度/($\text{Pa} \cdot \text{s}$)	87
闪点/ $^{\circ}\text{C}$	265

表 3 纳米材料的性能指标

纳米材料种类	外观	pH 值	表面性质	粒径/nm	纯度/%
ZnO	白色粉末状	7.0~9.0	亲水性	30~35	99.9
TiO ₂	白色粉末状	2.0~3.0	超亲水性	20~30	99.9
SiO ₂	白色粉末状	2.5~3.5	亲水性	35~40	99.9

1.4 改性沥青制备

纳米材料由于材料的特殊性,具备体积效应和表面效应,在高温环境下通过简单机械搅拌即可与沥青紧密结合。为了使添加的纳米 ZnO、纳米 TiO₂ 和纳米 SiO₂ 颗粒在沥青中分布均匀,采用硅烷偶联剂 KH550 进行表面修饰处理^[12]。所有改性沥青试件采用 FM300 高速剪切混合机配制,制备流程:将 70# 纯沥青加热至 150 $^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$,直至其完全流动,加入 5% 的秸秆油搅拌 30 min,得到生物油沥青 JG;分别加入不同掺量的纳米 ZnO、纳米 TiO₂ 和纳米 SiO₂ 颗粒混合,以 5 000 r/min 的剪切速率在 150 $^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ 下剪切 1 h,得到不同含量纳米材料生物油改性沥青。不同掺量纳米材料与生物油复配后的组合见表 4。

表 4 不同种类纳米材料与生物油的组合

沥青种类	组合名称
秸秆油+1%纳米 ZnO	JG-1% ZnO
秸秆油+3%纳米 ZnO	JG-3% ZnO
秸秆油+5%纳米 ZnO	JG-5% ZnO
秸秆油+1%纳米 TiO ₂	JG-1% TiO ₂
秸秆油+3%纳米 TiO ₂	JG-3% TiO ₂
秸秆油+5%纳米 TiO ₂	JG-5% TiO ₂
秸秆油+1%纳米 SiO ₂	JG-1% SiO ₂
秸秆油+3%纳米 SiO ₂	JG-3% SiO ₂
秸秆油+5%纳米 SiO ₂	JG-5% SiO ₂

为保证试验的准确性,基质沥青(OA)的制备也采用上述流程。

1.5 温度扫描试验

采用动态剪切流变仪中温度扫描试验模块,通过应变控制方式,以 10 rad/s 的剪切速率对沥青试样施加正弦剪切载荷,温度扫描范围为 46~76 $^{\circ}\text{C}$,

升温速率为 1.5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$,分析相位角和复数剪切模量的变化,分析沥青抵抗剪切变形的能力。

1.6 多重应力蠕变试验

采用动态剪切流变仪中 MSCR 试验模块,在 60 $^{\circ}\text{C}$ 下分别以 0.1 kPa、3.2 kPa 的恒定应力对沥青进行蠕变和恢复试验,其中应力加载持续 1 s,零应力恢复时间为 9 s,共测试 30 个循环,分析沥青的永久变形能力。

1.7 线性振幅扫描试验

采用动态剪切流变仪中 LAS 试验模块,测试评估沥青在循环载荷作用下抗疲劳损伤的能力。加载方式有两种:一是扫频,测定材料的流变性能;二是振幅试验,测定材料的损伤特性。LAS 测试中,加载正弦波的幅度在 300 s 的时间内从 0.1% 增加到 30%,测试温度为 25 $^{\circ}\text{C}$ 。

1.8 弯曲梁流变试验

通过劲度模量和蠕变速率评价沥青的低温流变性能。按照规范要求制作标准梁试件,采用弯曲梁流变仪分别在 -24 $^{\circ}\text{C}$ 、-18 $^{\circ}\text{C}$ 、-12 $^{\circ}\text{C}$ 条件下测试 60 s 时沥青的低温流变性能指标,要求劲度模量小于 300 MPa、蠕变速率大于 0.3。

1.9 紫外老化模拟试验

采用加速紫外老化箱对沥青进行光老化模拟。考虑到老化箱采用的是紫外 UV 高压汞灯,无法真实模拟太阳光中多种紫外线组合,采用辐射范围为 400~320 nm 的高压汞灯进行模拟,365 nm 为主要波长,辐射强度为 30 mW/cm²,时间设置为 7 d。

2 试验结果与分析

2.1 温度扫描试验

在相同温度下,车辙因子越大,相位角越大,沥青的黏弹性能和高温流变性能越好,抵抗永久变形的能力和高温抗车辙性能越好。根据 SHRP 计划,车辙因子小于 1 kPa 时对应的温度为高温失效温度^[13]。图 1 为不同温度下不同种类纳米材料改性生物油沥青的车辙因子。

由图 1 可知:随着温度的升高,基质沥青和生物油改性沥青的车辙因子逐渐降低,表明沥青路面在高温下更容易出现车辙损坏。在相同温度下,生物油沥青的车辙因子比基质沥青低,生物油对沥青的高温稳定性有消极作用,与现有研究成果一致。但随着纳米材料的加入,复合改性沥青的车辙因子大

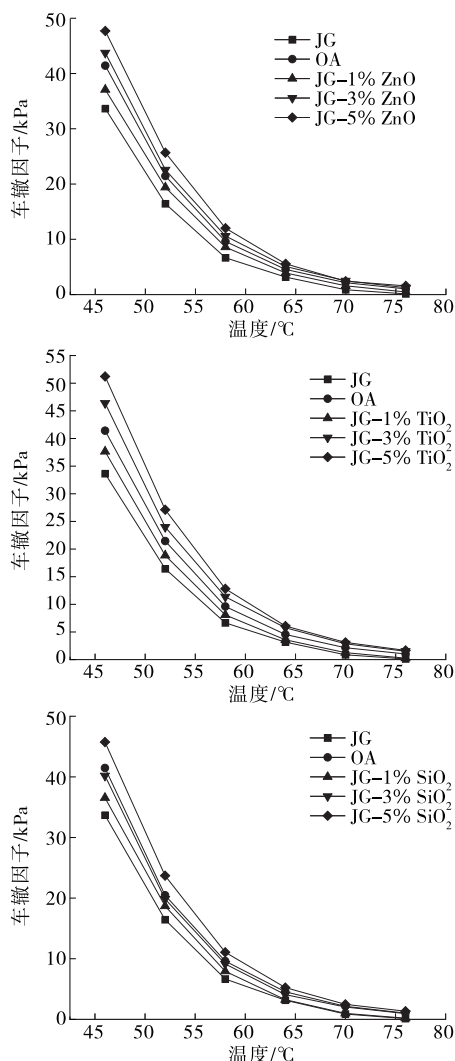


图1 不同种类纳米材料复合改性沥青的车辙因子

幅提升,且随着其掺量的增加,提升效果逐渐明显,表明纳米材料可提高沥青的抗车辙能力。58℃时,与生物油沥青相比,纳米 ZnO 掺量为 1%、3%、5% 时,复合改性沥青的车辙因子增加幅度分别为 21.11%、59.28%、80.69%;纳米 TiO₂ 掺量为 1%、3%、5% 时,复合改性沥青的车辙因子增加幅度分别为 29.44%、71.19%、12.80%;纳米 SiO₂ 掺量为 1%、3%、5% 时,复合改性沥青的车辙因子增加幅度分别为 19.31%、37.41%、66.37%。纳米 TiO₂ 在改善生物油沥青高温稳定性和温度敏感性方面略优于纳米 ZnO 和纳米 SiO₂。纳米材料由于其特殊的材料特性,其在沥青中发挥作用主要体现在其小尺寸效应和表面效应。由于纳米材料表面具有较多的原子数量,其附带非常大的表面能,增加了与沥青的结合能力,沥青中的原子容易与纳米材料结合在一起形成类似镶嵌结构的稳定状态。其中纳米 TiO₂ 具

有更小的粒子尺寸,表现为体积效应中的熔点和热阻性能增强,所以纳米 TiO₂ 的提升效果最明显。

2.2 多重应力蠕变试验

蠕变恢复率为沥青蠕变后的恢复能力,其值越大,沥青高温抗变形能力越强。不可恢复蠕变柔量为沥青材料在蠕变和恢复循环后残余应变与应力之比,其值越小,沥青抵抗永久变形的能力越强^[14]。不同种类纳米材料改性生物油沥青的蠕变恢复率和不可恢复蠕变柔量分别见图 2、图 3。

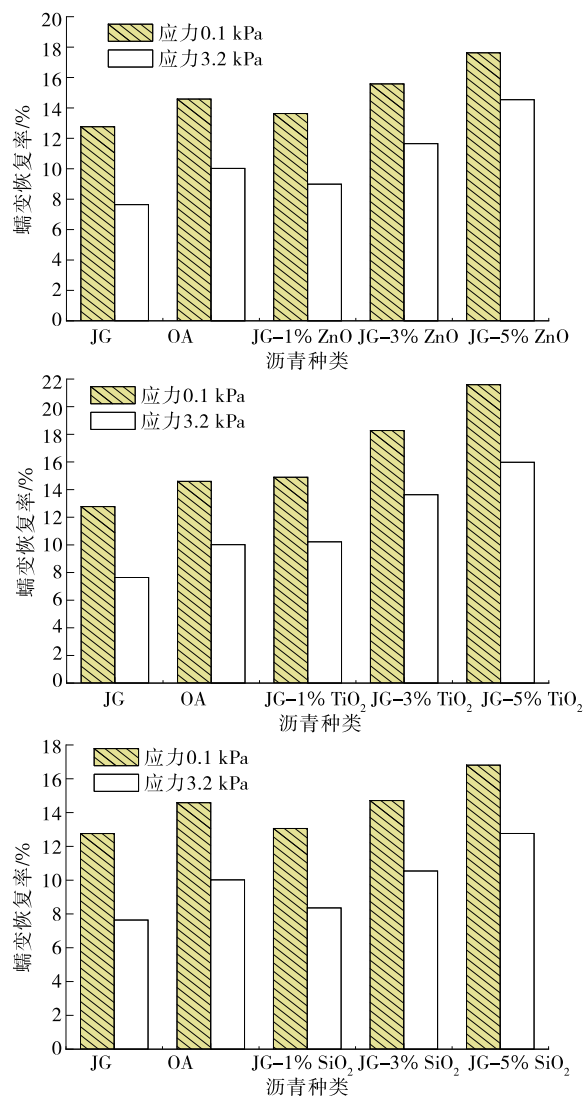


图2 不同种类纳米材料复合改性沥青的蠕变恢复率

由图 2、图 3 可知:生物油的加入,沥青的蠕变恢复率减小、不可恢复蠕变柔量增加,生物油对沥青的抗永久变形能有一定消极影响。但随着纳米材料掺量的增加,复合改性沥青的蠕变恢复率逐渐增加,不可恢复蠕变柔量逐渐减小,纳米材料对生物油沥青黏弹性的提升效果明显。与温度扫描试验结果类

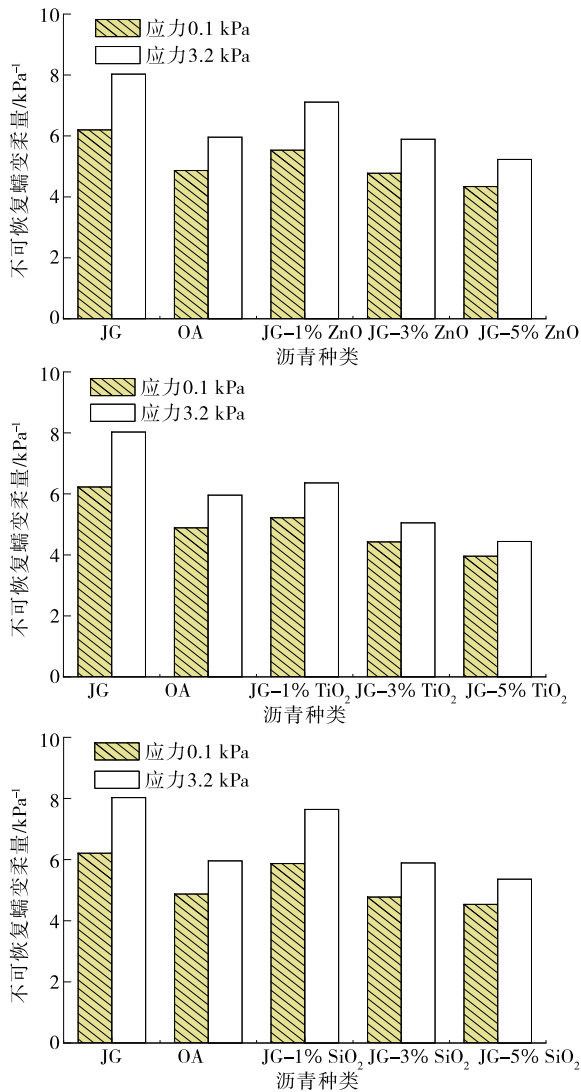


图3 不同种类纳米材料复合改性沥青的不可恢复蠕变柔量
似,纳米 TiO_2 的提升效果最明显,纳米 ZnO 次之,纳米 SiO_2 最小。此外,应力水平为 0.1 kPa 时,沥青的蠕变恢复率显著高于应力水平为 3.2 kPa 时的蠕变恢复率,不可恢复蠕变柔量显著低于 3.2 kPa 时的不可恢复蠕变柔量,说明沥青在较高应力重复作用下内部黏弹性变形逐渐减小。

2.3 低温弯曲梁流变试验

采用 SHRP 计划进行弯曲梁流变试验,通过劲度模量和蠕变速率表征沥青的低温流变性能。劲度模量表示恒定荷载时一定温度下沥青的刚度,蠕变速率反映沥青刚度在恒定荷载作用下的变化。根据相关规范,试验进行 60 s 时,蠕变速率应大于 0.30,劲度模量应小于 300 MPa。沥青处于低温环境时,基质沥青和改性沥青的劲度模量随温度降低而增大,蠕变速率随温度降低而减小,沥青结合料的低温性能随着温度的降低而持续变差,导致出现低温脆

裂^[15]。不同种类纳米复合改性沥青的劲度模量和蠕变速率分别见图 4、图 5。

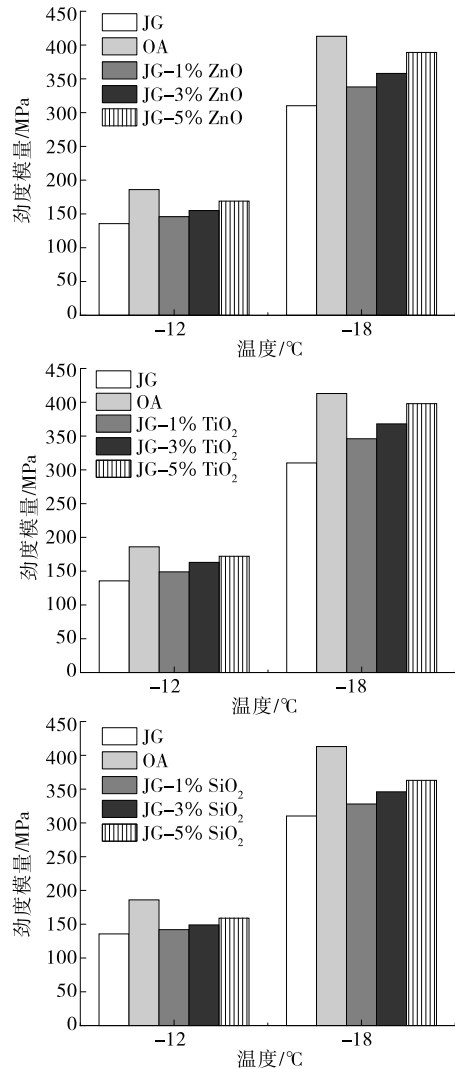


图4 不同种类纳米材料复合改性沥青的劲度模量

由图 4、图 5 可知:与基质沥青相比,生物油沥青的劲度模量减小,蠕变速率增大,说明生物油沥青的松弛能力增强,低温抗裂性能增强。纳米材料的加入,使复合改性沥青的劲度模量增加、蠕变速率减小,随着纳米材料掺量增加逐渐趋于基质沥青的数值,说明纳米材料削弱了生物油沥青的低温抗裂性能,这种消极作用表现为纳米 $\text{TiO}_2 >$ 纳米 $\text{ZnO} >$ 纳米 SiO_2 。主要原因是纳米材料为无机刚性颗粒,在拉力作用下,原始沥青与纳米颗粒之间的黏结发生断裂,产生应力集中。此外,高掺量的纳米粒子容易在沥青中形成团聚现象,导致低温抗裂性能降低。但复合改性沥青的 PG 低温分级均大于 -18°C ,满足众多地区的使用要求。

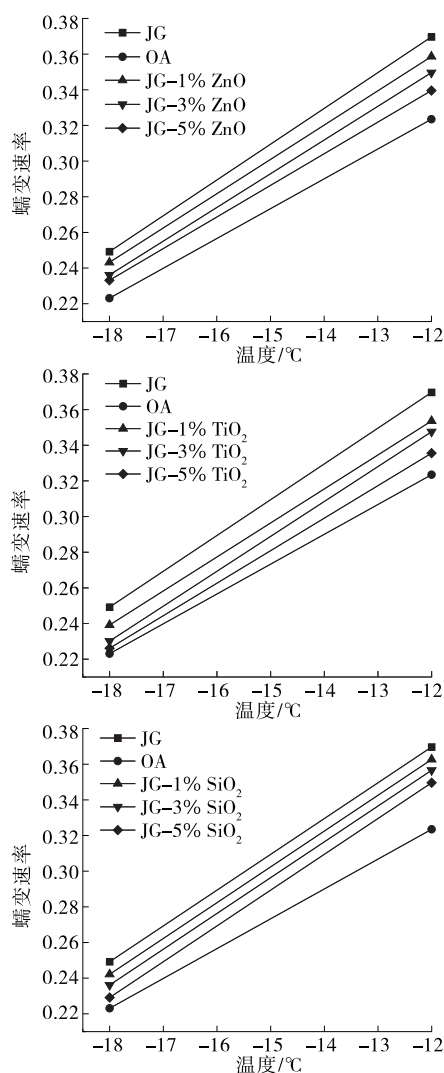


图5 不同种类纳米材料复合改性沥青的蠕变速率

2.4 沥青紫外吸收试验

采用岛津 UV-2600 紫外可见光谱仪对掺量为 3% 的不同种类纳米材料改性生物油沥青在 600~300 nm 波长范围内的吸光度进行测试,结果见图 6。

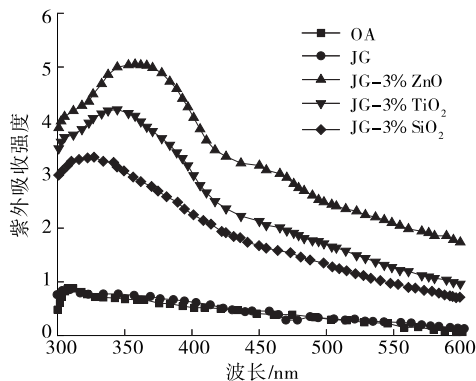


图6 不同种类纳米材料复合改性沥青的紫外吸收强度

由图 6 可知:基质沥青与生物油改性沥青的紫外吸收能力较接近,说明生物油的加入对沥青抗紫外老化性能没有提升效果。但在加入纳米材料后,复合改性沥青对紫外线的吸收能力得到大幅度提升,不同种类纳米材料复合改性沥青的变化规律一致,随着波长的增加,紫外线吸收强度整体呈现先增加后减小的趋势,峰值出现在 350 nm 左右。阳光透过大气层时波长短于 290 nm 的紫外线被大气层中臭氧吸收,引起沥青路面发生紫外老化的主要是 UVA(紫外线 A,波长 400~320 nm,为低频长波)。与生物油沥青相比,纳米材料掺量为 3% 时,纳米 ZnO、纳米 TiO₂、纳米 SiO₂ 改性沥青在 400~300 nm 波段的紫外吸收强度增加百分比分别为 553.25%、444.16%、316.88%,纳米材料的加入能大大降低紫外光对生物油沥青的影响,提高生物油沥青的抗紫外老化能力,提升效果大小为纳米 ZnO>纳米 TiO₂>纳米 SiO₂。

2.5 抗紫外老化性能试验

老化对流变性能有很大影响。采用车辙因子老化指数 I_{RAI} 评价不同形貌纳米 ZnO 改性沥青的抗老化性能,计算公式见式(1)。通常沥青中的轻组分在老化作用下会转化为沥青质等重组分,导致复数模量增大、相位角减小。因此,老化后, I_{RAI} 越小,意味着沥青的抗老化性能越好。图 7 为紫外老化后不同种类纳米材料复合改性沥青的车辙因子老化指数。

$$I_{RAI} = \frac{\text{老化后车辙因子} - \text{老化前车辙因子}}{\text{老化前车辙因子}} \times 100 \quad (1)$$

由图 7 可知:与基质沥青相比,生物油沥青的车辙因子老化指数稍有提高,抗紫外老化能力略微下降;纳米材料的加入,生物油沥青的车辙因子老化指数显著减小,抗紫外老化能力增强。在同一温度和含量下,车辙因子老化指数大小为纳米 SiO₂>纳米 TiO₂>纳米 ZnO₂,与紫外吸收试验结果一致,并且在相同纵坐标下, JG-3% SiO₂ 的曲线较密集, JG-3% ZnO 的曲线较稀疏,说明随着纳米材料含量的增长,纳米 ZnO 带来的提升效果更大。在 58℃ 下,与生物油沥青相比,1%、3%、5% 掺量纳米 ZnO 复合改性沥青车辙因子老化指数的下降幅度分别为 9.59%、15.13%、19.19%,1%、3%、5% 掺量纳米 TiO₂ 复合改性沥青车辙因子老化指数的下降幅度分别为 8.12%、12.92%、16.61%,1%、3%、5%

掺量纳米 SiO_2 复合改性沥青车辙因子老化指数的下降幅度分别为 6.27%、10.70%、13.65%。主要原因是 3 种纳米材料具备良好的紫外光吸收功能,可有效吸收 400~300 nm 的紫外线辐射,能反射和吸收有害的紫外辐射,并在紫外老化过程中将紫外辐射能量转化为无害的热能,从而减缓紫外线对沥青的作用,提高沥青的抗紫外老化能力^[16-17]。纳米 ZnO 具有更强的紫外光吸收能力,能更好地减少紫外线对沥青的作用,因而纳米 ZnO 与生物油组合的改性沥青的抗紫外老化性能最好。

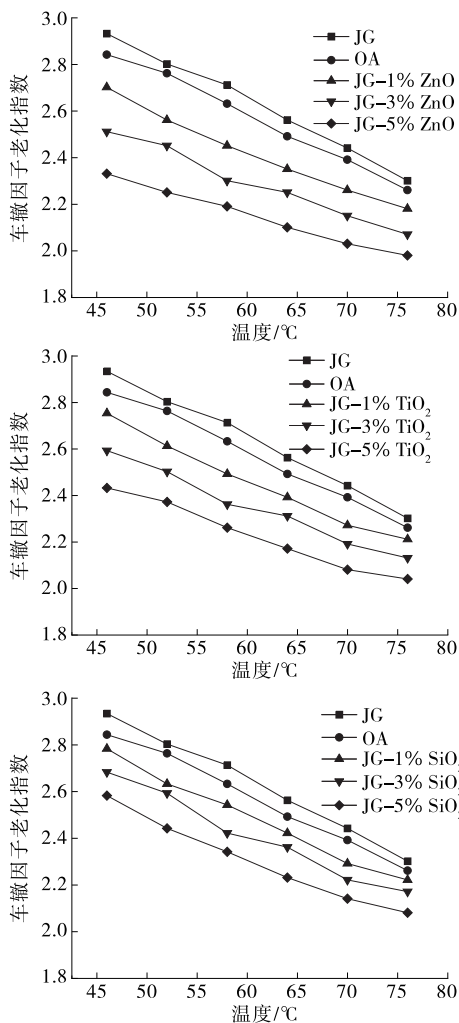


图7 不同种类纳米材料复合改性沥青的车辙因子老化指数

3 结论

采用纳米 ZnO、纳米 TiO_2 、纳米 SiO_2 改性生物油沥青,对不同纳米材料的复合改性沥青的流变性能和抗老化性能进行研究。主要结论如下:1) 纳米材料可弥补生物油沥青对沥青高温稳定性有消极作

用的局限,随着纳米材料掺量的增加,生物油沥青的高温流变性能大幅度提升,其中纳米 TiO_2 的提升效果最明显。2) 纳米材料的加入削弱了生物油沥青的低温抗裂性能,但始终优于基质沥青,其中纳米 SiO_2 的消极作用最小。3) 纳米材料的加入大幅度提升了沥青的紫外吸收能力和抗紫外老化性能,提升效果大小为纳米 ZnO > 纳米 TiO_2 > 纳米 SiO_2 。综合考虑,纳米 ZnO 能更好地增加生物油沥青抵抗复杂环境下性能衰变的能力,延长沥青服役寿命,后续将继续研究沥青混合料的路用性能。

参考文献:

- [1] 汪双杰,马涛,张伟光,等.沥青路面长期性能研究的经验与挑战[J].科学通报,2020,65(30):28-37.
- [2] 曹雪娟,刘攀,唐伯明.生物沥青研究进展综述[J].材料导报,2015,29(17):95-100.
- [3] ZHANG X F, ZHANG K, WU C F, et al. Preparation of bio-oil and its application in asphalt modification and rejuvenation: A review of the properties, practical application and life cycle assessment[J]. Construction and Building Materials, 2020, 262: 120528.
- [4] 冯学茂,张宇豪,韦慧,等.有机化蒙脱土改性生物沥青的流变性能研究[J].铁道科学与工程学报,2021, 18(3): 687-694.
- [5] DENG M, CAO X J, LI Z H, et al. Investigating properties and intermolecular interactions of sludge bio-oil modified asphalt[J]. Journal of Molecular Liquids, 2022, 360: 119415.
- [6] GAO J F, WANG H N, YOU Z P, et al. Rheological behavior and sensitivity of wood-derived bio-oil modified asphalt binders[J]. Applied Sciences, 2018, 8(6): 919.
- [7] WANG H, JING Y F, ZHANG J P, et al. Preparation and performance evaluation of swine manure bio-oil modified rubber asphalt binder[J]. Construction and Building Materials, 2021, 294: 123584.
- [8] WANG C, XIE T T, CAO W. Performance of bio-oil modified paving asphalt: Chemical and rheological characterization[J]. Materials and Structures, 2019, 52(5): 1-13.
- [9] 彭博,凌天清,葛豪.纳米粒子改性橡胶沥青抗老化性能研究[J].材料导报,2022,36(20):265-272.
- [10] 王佳,蔡斌,马华宝.纳米材料改性沥青的制备及分散稳定机理[J].石油学报(石油加工),2020,36(4): 848-856.

(下转第 60 页)

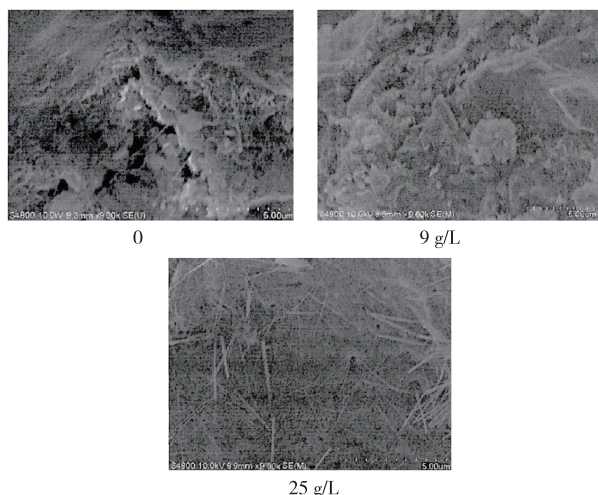


图5 A2B1C4配合比下超细矿粉水泥土在不同体积密度硫酸钠溶液中的SEM测试结果

加,超细矿粉水泥土的强度增大;水泥掺量对超细矿粉水泥土强度的影响最大,超细矿粉掺量次之, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 掺量影响最小。为控制工程成本,宜选择低水泥掺量、高超细矿粉掺量和高 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 掺量作为粉质黏土改良方案。

(2) 由于超细矿粉中 CaO 的碳化作用,随着冻融循环次数的增加,超细矿粉水泥土的抗压强度先减小后增大,冻融循环10次时,抗压强度最小;随着硫酸钠溶液体积密度的增大,超细矿粉水泥土的抗压强度呈先微弱减小后快速增大再缓慢降低的变化特征,硫酸钠溶液体积密度为9 g/L时,抗压强度最

大,水泥掺量为4%时,抗硫酸盐侵蚀系数 ≥ 0.975 。

(3) 采用水泥4%+超细矿粉8%+ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 1.8%)作为粉质黏土改良方案,在该改良方案下,改良土结构排列紧密,强度高,抗冻性和耐腐蚀性较好,工程经济性较佳,可满足工程实际需要。

参考文献:

- [1] 吴尧.路基工程中粉质黏土的石灰加固技术[J].交通世界,2021(9):108-109.
- [2] 孙文.改良低液限粉质黏土填筑路基关键技术研究[J].工程与建设,2019,33(1):94-96.
- [3] 殷俊.基于强度特性的超细矿粉水泥土配合比设计研究[J].北方交通,2021(9):51-54+58.
- [4] 佟钰,刘阳,罗超,等.聚丙烯纤维改性水泥土的力学性能研究[J].沈阳建筑大学学报(自然科学版),2020,36(3):507-513.
- [5] 丁向群,周向荣,罗超.超细矿粉对水泥土力学性能的影响[J].沈阳建筑大学学报(自然科学版),2019,35(5):899-905.
- [6] 陈俊强,刘世强.路基饱和粉质黏土冻胀规律试验研究[J].粉煤灰综合利用,2021,35(5):118-122.
- [7] 丁向群,高博文,罗超,等.硫酸盐对超细矿粉水泥土强度的影响[J].沈阳建筑大学学报(自然科学版),2020,36(5):886-892.
- [8] 陈卫平,陈丽萍,夏玲.益马高速高液限土水泥改良处治及工后沉降分析[J].公路与汽运,2021(2):61-63.

收稿日期:2022-04-06

(上接第56页)

- [11] XU X, GUO H Y, WANG X F, et al. Physical properties and anti-aging characteristics of asphalt modified with nano-zinc oxide powder [J]. Construction and Building Materials, 2019, 224: 732-742.
- [12] ZHANG H L, GAO Y, GUO G H, et al. Effects of ZnO particle size on properties of asphalt and asphalt mixture [J]. Construction and Building Materials, 2018, 159: 578-586.
- [13] 颜可珍,李慧丽,洪哲,等.LDPE/EVA复合改性沥青的流变性能[J].建筑材料学报,2022,25(4):408-414.
- [14] 陈海龙.胶粉与SBS复合改性沥青制备与性能研

究[J].公路与汽运,2023(1):60-63+74.

- [15] 张强,高学凯,梁春雨.热再生沥青混合料低温蠕变行为及黏弹性分析[J].中外公路,2022,42(2):218-222.
- [16] LI R Y, XIAO F P, AMIRKHANIAN S, et al. Developments of nano materials and technologies on asphalt materials: A review [J]. Construction and Building Materials, 2017, 143: 633-648.
- [17] 么子成,林祥波,刘昌崑,等.纳米碳化硅改性沥青的抗老化性能及机理研究[J].长沙理工大学学报(自然科学版),2022,19(3):50-58.

收稿日期:2023-01-04