

文章编号:1671-8879(2017)05-0015-08

# 纳米 $\text{CaCO}_3$ /SBR 复合改性沥青的性能与机理

赵宝俊<sup>1,2</sup>, 赵士峰<sup>3</sup>, 张洪亮<sup>1</sup>, 苏曼曼<sup>1</sup>

(1. 长安大学 特殊地区公路工程教育部重点实验室, 陕西 西安 710064; 2. 陕西省交通建设集团公司, 陕西 西安 710075; 3. 长春市市政工程设计研究院, 吉林 长春 130033)

**摘 要:**为了提高沥青的高、低温性能,减缓炎热、严寒天气引起的道路病害,延长沥青道路的使用寿命,利用纳米/聚合物复合改性剂,研究能同时提高沥青高、低温性能的复合改性方案。采用硅烷偶联剂 KH560 对纳米  $\text{CaCO}_3$  表面进行活化改性,减少纳米材料的团聚现象,并改善有机物与无机物之间的相容性。采用机械搅拌法和高速剪切法制备纳米  $\text{CaCO}_3$ /SBR 复合改性沥青,测定纳米  $\text{CaCO}_3$ /SBR 复合改性沥青的软化点、针入度和延度,同时进行老化试验、动态剪切(dynamic shear rheometer, DSR)试验和小梁弯曲(beam bending rheometer, BBR)试验,研究纳米  $\text{CaCO}_3$  和 SBR 对基质沥青物理性能的改善效果,并通过扫描电镜、荧光显微镜及红外光谱微观检测,对纳米  $\text{CaCO}_3$ /SBR 复合改性沥青的微观结构和共混机理进行分析。研究结果表明:纳米  $\text{CaCO}_3$  和 SBR 掺量(质量分数,下同)分别为 5% 和 4% 时,纳米  $\text{CaCO}_3$ /SBR 复合改性沥青软化点比 SK-70# 基质沥青提高了 22.3 °C,针入度降低了 1.25 mm,延度值大于 100 cm;老化试验、DSR 试验和 BBR 试验结果也表明纳米  $\text{CaCO}_3$ /SBR 复合改性沥青具有良好的高温性能和低温性能,可满足夏热冬寒地区的要求;加入纳米  $\text{CaCO}_3$  有效改善了 SBR 在基质沥青中的分散效果,提高了 SBR 与沥青界面相结合的能力;纳米  $\text{CaCO}_3$ /SBR 复合改性过程比较复杂,SBR 与沥青之间以物理改性为主,纳米材料与沥青之间产生物理改性变化的同时也发生化学反应。

**关键词:**道路工程;纳米  $\text{CaCO}_3$ ;SBR;复合改性沥青;性能;改性机理

**中图分类号:**U411 **文献标志码:**A

## Properties and mechanism of composite asphalt modified by nano- $\text{CaCO}_3$ /SBR

ZHAO Bao-jun<sup>1,2</sup>, ZHAO Shi-feng<sup>3</sup>, ZHANG Hong-liang<sup>1</sup>, SU Man-man<sup>1</sup>

(1. Key Laboratory for Highway Engineering in Special Region of Ministry of Education, Chang'an University, Xi'an 710064, Shaanxi, China; 2. Shaanxi Provincial Communication Construction Group, Xi'an 710075, Shaanxi, China; 3. Changchun Municipal Engineering Design and Research Institute, Changchun 130033, Jilin, China)

**Abstract:** In order to improve properties of asphalt under high and low temperature, retard road distress caused by hot and cold weather, and prolong service life of asphalt pavement, the perspective of nano-particles and polymer composite modifier was considered, and the nano-particles/polymer modification system that could improve properties of asphalt under high and

收稿日期:2017-03-10

基金项目:国家自然科学基金项目(51208043)

作者简介:赵宝俊(1980-),男,陕西神木人,陕西省交通建设集团公司高级工程师,长安大学工学博士,博士后,E-mail:56602396@qq.com。

通讯作者:张洪亮(1974-),男,山东枣庄人,教授,博士研究生导师,E-mail:zhliang0105@126.com。

low temperature was studied. In order to wake the agglomeration among nano-particles and improve the compatibility between organic material and inorganic material, nano- $\text{CaCO}_3$  was modified with silence coupling agent KH560. Nano- $\text{CaCO}_3$ /SBR composite modified asphalt was prepared by high-speed shear and mixing machine. The softening point, penetration and ductility of nano- $\text{CaCO}_3$ /SBR composite modified asphalt were measured, and the aging test, dynamic shear rheometer test and beam bending rheometer test were conducted to study the improvement of nano- $\text{CaCO}_3$  and SBR on physical property of base asphalt. Scanning electron microscope (SEM), fluorescence microscope and Flourier transform infrared spectroscopy (FTIR) were conducted to study the micro-morphology and modification mechanism of composite modified asphalt. The results show that when the amounts of nano- $\text{CaCO}_3$  and SBR are 5% and 4% of asphalt by weight, respectively, the softening point of nano- $\text{CaCO}_3$ /SBR composite modified asphalt increases by 22.3 °C compared to SK-70# base asphalt, the penetration decreases by 1.25 mm, and the ductility value increases to above 100 cm. The results of aging test, DSR test and BBR test also show that the properties of nano- $\text{CaCO}_3$ /SBR composite modified asphalt under high and low temperature are excellent, and this asphalt can be used in the area in which the temperature is very high in summer and very low in winter. Nano- $\text{CaCO}_3$  particles can promote the dispersion of SBR in base asphalt and improve the interface binding ability between SBR and base asphalt. Modification process of nano- $\text{CaCO}_3$ /SBR composite modified asphalt is very complicated, and physical reaction plays a key role between SBR and asphalt. Both physical and chemical reactions occur between nano-particles and asphalt. 7 tabs, 4 figs, 25 refs.

**Key words:** road engineering; nano- $\text{CaCO}_3$ ; SBR; composite modified asphalt; property; modification mechanism

## 0 引言

近年来,纳米材料因其表面效应、体积效应、量子尺寸效应等特殊性质,已成为改善传统材料性能的重要途径<sup>[1-6]</sup>。部分学者研究仅掺入纳米  $\text{TiO}_2$ 、纳米  $\text{SiO}_2$ 、纳米  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  等材料对沥青进行改性,发现纳米粒子在沥青中分散均匀,能有效提高基质沥青的高温性能<sup>[7-12]</sup>。为了取得更优良的改性效果,研究人员尝试纳米与聚合物复合掺入,采用纳米黏土、碳纳米管、纳米蒙脱土等纳米材料与聚合物 SBS 对沥青进行改性<sup>[13-19]</sup>。相比于只采用纳米材料进行沥青性能改性,纳米/聚合物复合材料对基质沥青的改性效果具有明显优势。

纳米  $\text{CaCO}_3$  较其他纳米材料价格低廉,作为基质沥青改性剂受到众多学者的关注。马峰等采用不同掺量的纳米  $\text{CaCO}_3$  分别对科氏 90#、AH-70# 基质沥青进行改性,基质沥青的软化点被提高了约 5 °C,表明该纳米材料对沥青高温性能改善效果比较明显,但其低温性能并未得到显著改善<sup>[20-21]</sup>;张荣辉等采用纳米  $\text{CaCO}_3$  与橡胶粉混掺的方法对 AH-70# 沥青进行复合改性,结果表明沥青高温性

能改善较为明显,软化点提高了约 13 °C,但低温性能改善仍不理想<sup>[22]</sup>;Han 等采用纳米  $\text{CaCO}_3$  和 SBS 对沥青进行改性,其结果也表明虽然沥青高温性能得到较大改善,但低温性能改善效果仍不理想<sup>[23]</sup>。现有研究表明,目前改性方法仍有一定的局限性,即不能在较宽温度域内较好地改善沥青的物理性能。因此,为了满足夏热冬寒地区对沥青路用性能的要求,需要提出新的纳米/聚合物复合改性方案,在较宽温度域内改善沥青的使用性能。

鉴于 SBR 可有效改善基质沥青的低温性能<sup>[24-25]</sup>,本文采用 SBR 和纳米  $\text{CaCO}_3$  粒子对沥青进行复合改性,以提高沥青的高、低温性能。为此,本文在 SBR 改性沥青中加入纳米  $\text{CaCO}_3$  粒子,采用硅烷偶联剂 KH560 对纳米  $\text{CaCO}_3$  粒子表面进行活化,通过三大指标试验:老化试验、动态剪切(dynamic shear rheometer,DSR)试验、小梁弯曲(beam bending rheometer,BBR)试验,研究纳米  $\text{CaCO}_3$ /SBR 复合改性沥青的高、低温性能;并采用电镜扫描、荧光显微镜、红外光谱观察其微观结构及改性剂与基质沥青的共混情况,以得到能适用于夏热冬寒地区的纳米/聚合物复合改性沥青。

# 1 主要原材料

## 1.1 基质沥青

选用韩国 SK-70<sup>#</sup> 基质沥青,依据《公路工程沥青及沥青混合料试验规程》(JTG E20—2011)(以下简称规程),对 SK-70<sup>#</sup> 基质沥青性能进行常规试验,其主要技术指标如表 1 所示。

表 1 基质沥青的主要技术指标

Tab. 1 Main technical indicators of base asphalt

指标		基质沥青	规程要求
针入度(25℃,100 g,5 s)/0.1 mm		74.4	60~80
软化点(环球法)/℃		49.8	≥45
延度(5 cm·min <sup>-1</sup> ,10℃)/cm		68.6	≥15
延度(5 cm·min <sup>-1</sup> ,5℃)/cm		6.8	≥0
TFOT	质量变化/%	0.64	-0.8~0.8
	针入度比/%	72.7	≥61
	延度(5 cm·min <sup>-1</sup> ,10℃)/cm	9.6	≥6

注:TFOT 为薄膜烘箱试验(thin film oven test)。

## 1.2 纳米 CaCO<sub>3</sub>

纳米 CaCO<sub>3</sub> 由山东海泽纳米碳酸钙有限公司生产,呈白色粉末状固体,平均粒径为 15~40 nm,比表面积大于 50 m<sup>2</sup>/g。由于其直接使用难以充分发挥纳米材料的性能,故需采用硅烷偶联剂 KH560 对其表面进行化学活化。纳米 CaCO<sub>3</sub> 表面活化前后的红外光谱如图 1 所示。由图 1 可知:活化前纳米 CaCO<sub>3</sub> 谱中 1 466 cm<sup>-1</sup> 处的吸收峰是 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 中 C—O 键伸缩振动吸收峰,2 546 cm<sup>-1</sup> 处的峰为 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 中 C—O 键弯曲振动吸收峰;在活化后纳米 CaCO<sub>3</sub> 谱中,除与活化前纳米 CaCO<sub>3</sub> 谱对应的吸收峰外,还出现了新的吸收峰 2 906 cm<sup>-1</sup>,该吸收峰对应偶联剂中亚甲基的伸缩振动和弯曲振动。这表明硅烷偶联剂 KH560 已经通过化学键引入到纳米 CaCO<sub>3</sub> 的表面。纳米 CaCO<sub>3</sub> 表面活化前后沥青性能对比如表 2 所示。通过表 2 中改性沥青的性能指标可以看出,纳米 CaCO<sub>3</sub> 表面经过活化后可有效改善沥青的常规性能。

## 1.3 SBR

SBR 由山东淄博淄大化工贸易有限公司生产,呈白色颗粒状,对基质沥青进行改性可以改善沥青黏结料的高、低温性能,尤其是低温性能。线形结构的丁二烯为软段,延伸变形性能较好。SBR 性能参数如表 3 所示。表 3 中,执行标准从左至右为:《塑料 氯乙烯均聚和共聚树脂用空气喷射筛装置的筛分析》(GB/T 2916—2007)、《塑料拉伸性能的测

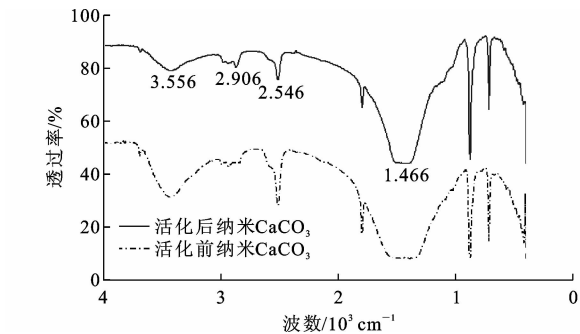


图 1 纳米 CaCO<sub>3</sub> 表面活化前后的红外光谱  
Fig. 1 IR spectrum of nano-CaCO<sub>3</sub> surface before and after modification

表 2 纳米 CaCO<sub>3</sub> 表面活化前后性能对比试验

Tab. 2 Contrast tests of nano-CaCO<sub>3</sub> surface before and after modification

常规性能指标		针入度(25℃,100 g,5 s)/0.1 mm	软化点/℃	延度(5 cm·min <sup>-1</sup> ,5℃)/cm
纳米 CaCO <sub>3</sub>	表面未活化	60.7	51.4	5.7
	表面活化	65.3	54.8	6.2

表 3 SBR 性能参数

Tab. 3 Performance parameters of SBR

性能参数	颜色	粒度/目	干胶含量/%	结合苯乙烯/%
检测结果	白色	<80	100	17~19

定》(GB/T 1040—2006)、《乳液聚合型苯》(GB/T 8658—1998)。

# 2 试样制备与性能测试

## 2.1 试样的制备

目前改性沥青的改性方法有很多,如母体法、剪切法、溶剂法等<sup>[16]</sup>。本文采用先机械搅拌再高速剪切的方法进行改性沥青的制备,具体制备步骤为:①将适量基质沥青放入温度不高于 145℃ 的烘箱内,放置约 30 min,以沥青全部熔化为流动液体时为宜;②将熔融状态下的沥青置于铺有石棉网的电炉上,边搅拌边向沥青中加入适量聚合物 SBR 和纳米 CaCO<sub>3</sub>;③保持温度 160℃,用机械搅拌器以 2 000 r/min 速率搅拌 20 min;④用高速剪切机以 4 500 r/min 速率剪切 40 min,得到纳米 CaCO<sub>3</sub>/SBR 复合改性沥青。

## 2.2 性能测试

### 2.2.1 三大指标测试

纳米 CaCO<sub>3</sub>/SBR 复合改性沥青的软化点、针入度、延度基本性能试验按照规程进行。

### 2.2.2 老化试验

采用 82A 型沥青薄膜烘箱,按规定进行老化试

验研究。具体试验步骤为:在沥青处于流动状态时取沥青(50±1)g,倒入平底圆盘(Φ140 mm×9.5 mm)中;调节烘箱的温度为 163 ℃,将圆盘快速放入烘箱转盘上,计时以烘箱内部温度再次达到 162 ℃时开始,整个过程中保持温度为(163±1) ℃,时间 5 h;对薄膜加热老化后的沥青胶结料进行质量损失、残留针入度比及延度测试,通过这 3 项指标来评价纳米 CaCO<sub>3</sub>/SBR 复合改性沥青的抗老化性能。

2.2.3 DSR 试验和 BBR 试验

DSR 试验采用 AR1500ex 动态剪切流变仪进行高温稳定性测试,试验得到剪切模量  $G^*$ 、相位角  $\delta$ 、车辙因子  $G^*/\sin(\delta)$  这 3 个参数。研究温度对各种沥青流变特性的影响,评价纳米 CaCO<sub>3</sub>/SBR 复合改性沥青的高温性能。BBR 试验采用 TE-BBR 弯曲流变仪进行低温抗裂性测试,试验得到弯曲蠕变劲度模量  $S$  和蠕变曲线斜率  $m$  这 2 个参数,用于评价不同温度下纳米 CaCO<sub>3</sub>/SBR 复合改性沥青的低温抗裂性能。

2.2.4 微观结构试验

采用真空喷金制样,用荷兰 PHILIPS XIJ30-ESEM 电子扫描显微镜直接观测纳米和聚合物复合改性材料在沥青中的形貌,以及与沥青界面的结合情况。

采用压片法制样,用 Olympus 生产的 BX41 型荧光显微镜观察摄影,对复合改性沥青的改性效果进行观察,利用不同材料对荧光的反应特性差异进行区分,既能观察改性剂粒子的大小,又能观察改性剂的实际分布情况。

采用溶剂法制样,用美国尼高力红外光谱仪公司生产的 Nicolet-740 红外光谱仪对复合改性沥青的微观共混机理进行研究。

3 纳米 CaCO<sub>3</sub>/SBR 复合改性沥青性能

3.1 常规性能

按前述制备方法分别制备纳米 CaCO<sub>3</sub> 改性沥青、SBR 改性沥青、纳米 CaCO<sub>3</sub>/SBR 复合改性沥青,对其常规性能进行试验研究,试验结果如表 4 所示。由表 1、表 4 可知,加入纳米粒子、聚合物改性剂和纳米粒子/聚合物改性剂后的改性沥青,其性能比基质沥青都有所改善,但从提高幅度来看,纳米改性沥青性能的提高幅度比基质沥青小,聚合物和纳米粒子/聚合物改性沥青性能的提高幅度比基质沥青大。纳米 CaCO<sub>3</sub> 与 SBR 混合[纳米 CaCO<sub>3</sub> 掺量(质量分

数,下同)为 5%]时,纳米 CaCO<sub>3</sub>/SBR 复合改性沥青软化点比基质沥青提高了约 22.3 ℃,针入度降低了 1.25 mm,延度值则超过 100 cm。可见,纳米 CaCO<sub>3</sub>/SBR 复合改性沥青的常规性能比基质沥青有显著提高。

表 4 改性沥青常规性能试验

Tab. 4 Conventional performance tests of composite modified asphalt

指标		针入度(25 ℃, 100 g, 5 s)/ 0.1 mm	软化点 (环球法)/ ℃	延度(5 ℃, 5 cm·min <sup>-1</sup> )/ cm
5%纳米 CaCO <sub>3</sub>		65.3	54.8	6.2
4%SBR		68.4	57.6	>100
4% SBR+	4%纳米 CaCO <sub>3</sub>	64.5	68.9	>100
	5%纳米 CaCO <sub>3</sub>	61.9	72.1	>100
	6%纳米 CaCO <sub>3</sub>	62.3	71.6	>100

注:5%纳米 CaCO<sub>3</sub> 表示掺量 5%的纳米 CaCO<sub>3</sub> 改性沥青;4% SBR+4%CaCO<sub>3</sub> 表示掺量 4%SBR 与掺量 4%纳米 CaCO<sub>3</sub> 的复合改性沥青,其他依此类推。

3.2 流变性能

3.2.1 DSR 试验及分析

分别对基质沥青、纳米 CaCO<sub>3</sub>/SBR 复合改性沥青进行 DSR 试验,试验结果如表 5 所示。从表 5 可以看出:2 种沥青的剪切模量  $G^*$  均随温度的升高而减小;在相同试验温度下,纳米 CaCO<sub>3</sub>/SBR 复合改性沥青的  $G^*$  大于 SK-70# 基质沥青,表明纳米 CaCO<sub>3</sub>/SBR 复合改性沥青在高温下抵抗变形的能力较 SK-70# 基质沥青更强。

表 5 纳米 CaCO<sub>3</sub>/SBR 复合改性沥青的剪切模量、相位角、车辙因子

Tab. 5 Shear modulus, phase angle and rutting factor of composite asphalt modified by nano-CaCO<sub>3</sub>/SBR

参数	温度/℃	SK-70# 基质 沥青	纳米 CaCO <sub>3</sub> /SBR 复合改性沥青
剪切模量 $G^*/\text{kPa}$	64	2.48	14.68
	70	1.61	8.26
	76	0.87	5.00
	82		2.98
	88		1.77
相位角 $\delta/(^\circ)$	64	84.32	74.67
	70	87.01	75.19
	76	87.07	76.78
	82		76.46
	88		76.32
车辙因子 $\frac{G^*}{\sin(\delta)}/\text{kPa}$	64	2.49	15.22
	70	1.61	8.54
	76	0.87	5.14
	82		3.06
	88		1.83

在同等温度下,纳米 CaCO<sub>3</sub>/SBR 复合改性沥青的相位角  $\delta$  比 SK-70<sup>#</sup> 基质沥青小,表明在同样温度下纳米 CaCO<sub>3</sub>/SBR 复合改性沥青比基质沥青能提供更多的弹性分量来抵抗剪切作用。SK-70<sup>#</sup> 基质沥青的相位角  $\delta$  随温度升高基本呈线性趋势增大,而纳米 CaCO<sub>3</sub>/SBR 复合改性沥青的相位角  $\delta$  随温度升高呈现先增大后下降的趋势。主要原因为:随着温度升高,纳米 CaCO<sub>3</sub>/SBR 复合改性沥青受热损失一部分弹性,黏性分量比例增加,表现为相位角  $\delta$  增大,但由于改性剂的掺入,改性剂粒子在沥青中以微粒状态分布,当温度升高到一定程度后,改性剂粒子对抗剪切作用的贡献较沥青更为明显,提高部分弹性分量会使纳米 CaCO<sub>3</sub>/SBR 复合改性沥青的弹性模量损失较小,从而相位角  $\delta$  逐渐减小。

当试验温度为 76 ℃ 时,SK-70<sup>#</sup> 基质沥青的车辙因子  $G^*/\sin(\delta)$  为 0.87 kPa,已低于规范中规定的 1.0 kPa 要求<sup>[11]</sup>。而纳米 CaCO<sub>3</sub>/SBR 复合改性沥青的车辙因子  $G^*/\sin(\delta)$  在温度为 88 ℃ 时,却仍略高于 1.0 kPa,表明纳米 CaCO<sub>3</sub>/SBR 复合改性沥青车辙因子  $G^*/\sin(\delta)$  有较大幅度的提高。

### 3.2.2 BBR 试验及分析

分别对基质沥青进行 BBR 试验,得到 -12 ℃、-18 ℃、-24 ℃ 温度下的弯曲蠕变劲度模量  $S$  和蠕变曲线斜率  $m$ 。 $S$  越小,沥青的低温柔性越大;蠕变曲线斜率  $m$  越大,沥青胶结料低温松弛性能越好,沥青路面越不容易发生低温开裂破坏。试验结果如表 6 所示。

表 6 不同温度下纳米 CaCO<sub>3</sub>/SBR 复合改性沥青的  $S$  和  $m$   
Tab. 6  $S$  and  $m$  of composite asphalt modified by nano-CaCO<sub>3</sub>/SBR

沥青 试样	不同温度(℃)下蠕变 劲度模量 $S$ /MPa			不同温度(℃)蠕变 曲线斜率 $m$		
	-12	-18	-24	-12	-18	-24
SK-70 <sup>#</sup> 基质沥青	117.0	350	701	0.400	0.306	0.199
纳米 CaCO <sub>3</sub> / SBR 复合 改性沥青	81.8	221	604	0.436	0.331	0.215

由表 6 可知,2 种沥青的蠕变劲度模量  $S$  均随温度的降低而增大,但增加幅度有所差别,这主要是由改性剂种类和掺量差别造成的。纳米 CaCO<sub>3</sub>/SBR 复合改性沥青的蠕变劲度模量较 SK-70<sup>#</sup> 基质沥青有所降低,在 -12 ℃、-18 ℃、-24 ℃ 下,分别减小了 30.1%、36.9%、13.9%。说明掺入改性剂后,增加了沥青的柔韧性,改善了沥青在低温下的松弛能力。

2 种沥青的蠕变曲线斜率  $m$  均随温度的降低而减小,降低幅度主要由改性剂种类和掺量差别造成。纳米 CaCO<sub>3</sub>/SBR 复合改性沥青在温度 -12 ℃、-18 ℃、-24 ℃ 下的  $m$  值均比基质沥青大,分别提高了 8.9%、7.6%、7.4%。表明纳米 CaCO<sub>3</sub>/SBR 复合改性沥青在温度下降时,材料不易积累因温度收缩产生的拉应力,从而降低了路面低温开裂的可能性。

综合弯曲蠕变劲度模量  $S$  和蠕变曲线斜率  $m$  结果,可以看出纳米 CaCO<sub>3</sub>/SBR 复合改性剂具有显著改善沥青低温性能的作用。

### 3.3 老化性能

采用薄膜烘箱老化试验对纳米 CaCO<sub>3</sub>/SBR 复合改性沥青老化性能进行研究,试验结果如下页表 7 所示。根据《公路沥青路面施工技术规范》(JTGF40—2004)(以下简称规范)对基质沥青和纳米 CaCO<sub>3</sub>/SBR 复合改性沥青的老化性能进行评价。在老化过程中,沥青轻质组分引起的蒸发损失大于吸氧增重,因此老化后表现为失重,质量损失越多,表明其抗老化性能越差。纳米 CaCO<sub>3</sub>/SBR 复合改性沥青与基质沥青相比质量损失降低了 43.8%,表现出良好的抗老化性能。同时纳米 CaCO<sub>3</sub>/SBR 复合改性沥青的残留针入度比有显著增加,说明复合改性剂的加入可以改善基质沥青的老化性能。

沥青老化后发生硬化,延度变小,因此沥青的残留延度可在一定程度上反映沥青的老化信息,进一步反映沥青的抗老化能力及老化后的低温性能。从基质沥青与纳米 CaCO<sub>3</sub>/SBR 复合改性沥青的老化前后延度可以看出,SK-70<sup>#</sup> 基质沥青的 10 ℃ 延度损失最大,老化后 10 ℃ 延度仅为 9.6 cm,较未老化时降低了 86.01%;纳米 CaCO<sub>3</sub>/SBR 复合改性沥青老化后 5 ℃ 延度值为 24.1 cm,较未老化时降低了 75.9%。通过分析老化性能指标可知,纳米 CaCO<sub>3</sub>/SBR 复合改性沥青具有更好的抗老化性能。

## 4 纳米 CaCO<sub>3</sub>/SBR 复合改性沥青微观机理

### 4.1 电镜扫描分析

对基质沥青、SBR 改性沥青、纳米 CaCO<sub>3</sub>/SBR 复合改性沥青进行电镜扫描(scanning electron microscope, SEM),结果如下页图 2 所示。从图 2 可以看出,SK-70<sup>#</sup> 基质沥青的微观形貌分布均匀,图 2(b)、图 2(c)与图 2(a)相比具有明显的形貌特征。纳米 CaCO<sub>3</sub>/SBR 复合改性沥青与 SK-70<sup>#</sup> 基质

表 7 纳米 CaCO<sub>3</sub>/SBR 复合改性沥青短期老化试验性能指标

Tab. 7 Performance indicators of short-term aging test of composite asphalt modified by nano-CaCO<sub>3</sub>/SBR

指标		老化前		老化后			
		质量/g	针入度(25 ℃, 100 g, 5 s)/0.1 mm	延度/cm	质量损失/%	针入度(25 ℃, 100 g, 5 s)/0.1 mm	残留针入度比/%
SK-70 <sup>#</sup> 基质沥青		50.334 8	74.4	68.6	0.64	54.1	72.7
纳米 CaCO <sub>3</sub> /SBR 复合改性沥青		50.367 8	61.9	100.0	0.36	52.8	85.3
规范要求	基质沥青			<±0.8		>61	>6
	改性沥青			<1.0		>50	>10

注:SK-70<sup>#</sup> 基质沥青取 10 ℃, 5 cm·min<sup>-1</sup> 的延度值;纳米 CaCO<sub>3</sub>/SBR 复合改性沥青取 5 ℃, 5 cm·min<sup>-1</sup> 的延度值。

4.2 荧光显微分析

对基质沥青、SBR 改性沥青、纳米 CaCO<sub>3</sub>/SBR 复合改性沥青进行荧光显微镜试验,观察各种沥青的微观结构,结果如下页图 3 所示。从图 3 可以看出,SBR 和基质沥青经搅拌和剪切作用后,虽然 SBR 颗粒进一步被剪切成微小颗粒,但在纳米 CaCO<sub>3</sub>未加入的情况下,SBR 的分散效果并不理想。而加入纳米 CaCO<sub>3</sub>后,纳米 CaCO<sub>3</sub>/SBR 复合改性沥青的微观细分布得到明显改善,SBR 和纳米 CaCO<sub>3</sub>在基质沥青中的分散非常均匀,充分发挥了经表面活化后纳米 CaCO<sub>3</sub>的优点。因此,纳米材料的使用可以显著改善 SBR 改性沥青的分布状态。

4.3 红外光谱分析

对基质沥青、SBR 改性沥青、纳米 CaCO<sub>3</sub> 改性沥青和纳米 CaCO<sub>3</sub>/SBR 复合改性沥青分别进行红外光谱试验,结果如下页图 4 所示。从图 4 可以看出,纳米 CaCO<sub>3</sub>特征峰 508、3 700 cm<sup>-1</sup> 处的吸收峰减弱了,这些特征峰的消失或减弱表明在熔融共混过程中,羟基与经过表面活化的纳米粒子发生了化学反应。SBR 改性沥青的吸收峰与基质沥青的吸收峰对比应该有差距,但从红外光谱中只看出二者的图谱较为相似,分析原因可能是基质沥青中的基团将聚合物特征峰覆盖的缘故。而其他吸收峰所处位置基本保持一致,并没有新的吸收峰出现。聚合物特征峰并未消失表明聚合物与沥青改性时以物理改性为主,纳米材料特征峰的减弱或消失表明纳米粒子在沥青改性中以化学改性为主。经过表面活化的纳米粒子对聚合物改性沥青进行复合改性制备纳米/聚合物复合改性沥青是一个非常复杂的物理化学过程,既产生物理变化也发生化学反应。SBR 与沥青主要产生物理变化,而纳米 CaCO<sub>3</sub> 与沥青主要发生化学反应。

5 结 语

(1)纳米 CaCO<sub>3</sub>/SBR 复合改性剂可有效改善

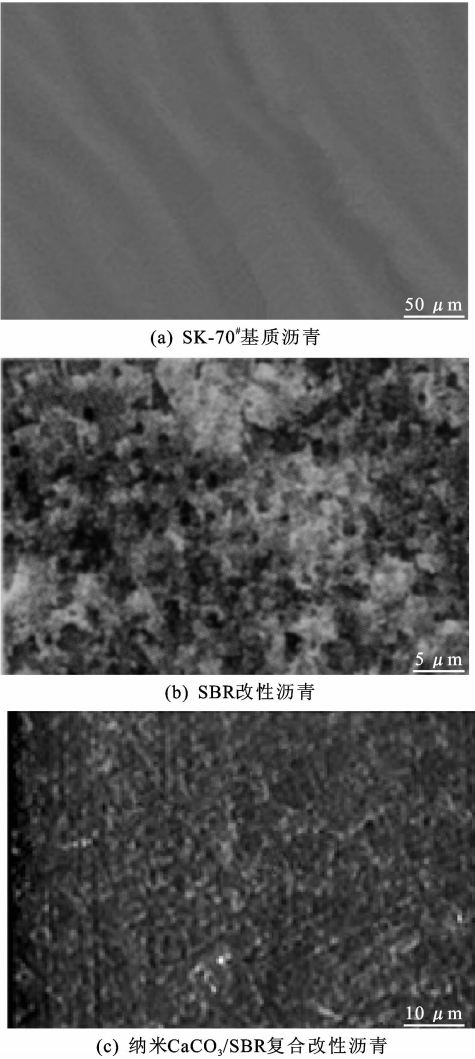


图 2 基质沥青和改性沥青的 SEM 照片

Fig.2 SEM photographs of base asphalt and modified asphalt  
沥青、SBR 改性沥青相比,形貌特征变得更加致密。复合改性剂被高速剪切机剪切成非常微小的颗粒,由于 SBR 为多孔结构,可吸收沥青中的小分子组分和油分,这些微小的颗粒完全被沥青渗透和包围,经过表面活化改性的纳米 CaCO<sub>3</sub> 增加了有机与无机之间的相容性,提高了 SBR 与沥青界面的结合能力,所以宏观上表现出良好的使用性能。

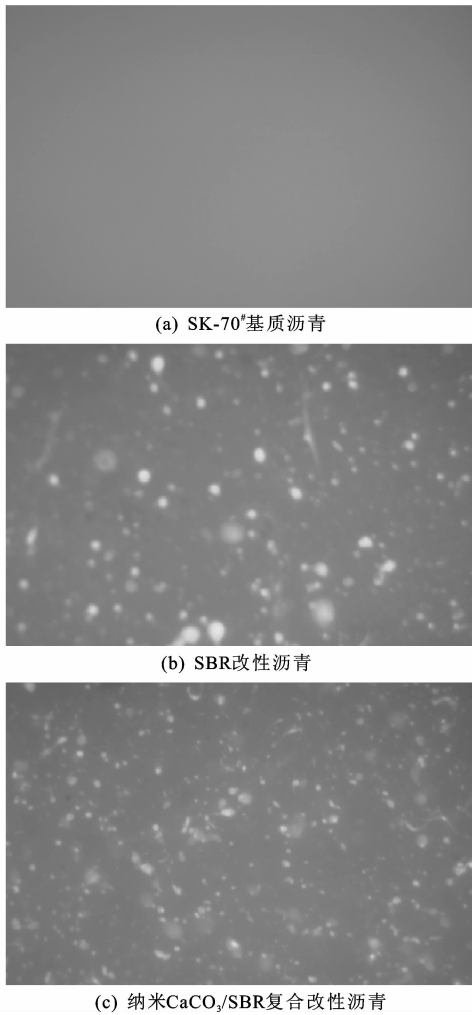


图 3 基质沥青和改性沥青的荧光显微图像  
Fig. 3 Fluorescence microscope images of base asphalt and modified asphalt

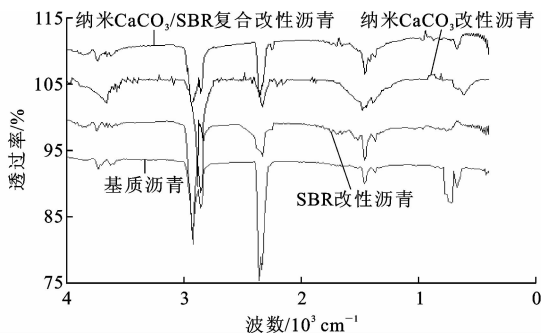


图 4 基质沥青和改性沥青的红外光谱  
Fig. 4 IR spectrum of base asphalt and modified asphalt

SK-70<sup>#</sup> 基质沥青的高、低温性能和抗老化性能,该方案能够满足夏热冬寒地区对沥青性能的要求。

(2) 纳米  $\text{CaCO}_3$ /SBR 复合改性剂对基质沥青的改性机理非常复杂, SBR 与沥青之间以物理改性为主, 纳米  $\text{CaCO}_3$  与沥青之间不仅发生了物理变化, 同时还发生了化学反应。

(3) 加入纳米  $\text{CaCO}_3$  可改善 SBR 在基质沥青中的分散效果, 提高了 SBR 与沥青界面相结合能力, 改善了 SBR 改性沥青的高温稳定性和低温抗裂性。

(4) 本文未对纳米  $\text{CaCO}_3$ /SBR 复合改性沥青的改性机理进行研究, 下一步需对其改性机理进行分析, 探讨加入纳米粒子和聚合物后基质沥青的物理性能发生改变的原因, 为合理选择纳米改性剂和聚合物改性剂提供理论指导。

### 参考文献:

### References:

- [1] 张立德, 牟季美. 纳米材料和纳米结构[M]. 北京: 科学出版社, 2014.  
ZHANG Li-de, MOU Ji-mei. Nano-material and nano-structure[M]. Beijing: Science Press, 2014.
- [2] FANG Chang-qing, YU Rui-en, LIU Shao-long, et al. Nanomaterials applied in asphalt modification: A review[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2013, 29(7): 589-594.
- [3] LIU R, ZHANG Z B, ZHONG R, et al. Nanotechnology synthesis study: Research report[R]. Houston: University of Houston, 2007.
- [4] YILDIRIM Y. Polymer modified asphalt binders[J]. Construction and Building Materials, 2007, 21(1): 66-72.
- [5] KHODAII A, MEHRARA A. Evaluation of permanent deformation of unmodified and SBS modified asphalt mixtures using dynamic creep test[J]. Construction and Building Materials, 2009, 23(7): 2586-2592.
- [6] 何 敏, 曹东伟, 张海燕, 等. 改性生物沥青常规性能研究[J]. 公路交通科技, 2015, 32(2): 8-12.  
HE Min, CAO Dong-wei, ZHANG Hai-yan, et al. Study on regular performance of modified bio-asphalt [J]. Journal of Highway and Transportation Research and Development, 2015, 32(2): 8-12.
- [7] TANZADEH J, VAHEDI F, KHEIRY P T, et al. Laboratory study on the effect of nano  $\text{TiO}_2$  on rutting performance of asphalt pavements[J]. Advanced Materials Research, 2013, 622/623: 990-994.
- [8] KHODARY F, EL-SADEK M S A, EL-SHESHTAWY H S. Mechanical properties of modified asphalt concrete mixtures using  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  nanoparticles[J]. International Journal of Civil Engineering & Technology, 2014, 5(5): 61-68.
- [9] GHASEMI M, MARANDI S M, TAHMOORESI M, et al. Modification of stone matrix asphalt with nano-

- SiO<sub>2</sub>[J]. Journal of Basic and Applied Scientific Research, 2012, 2(2): 1338-1344.
- [10] YAO Hui, DAI Qing-li, YOU Zhan-ping, et al. Rheological properties, low-temperature cracking resistance, and optical performance of exfoliated graphite nanoplatelets modified asphalt binder[J]. Construction and Building Materials, 2016, 113: 988-996.
- [11] XU Ou-ming, XIAO Fei-peng, HAN Sen, et al. High temperature rheological properties of crumb rubber modified asphalt binders with various modifiers[J]. Construction and Building Materials, 2016, 112: 49-58.
- [12] WEI Hai-bin, HE Qiu-qi, JIAO Yu-bo, et al. Evaluation of anti-icing performance for crumb rubber and diatomite compound modified asphalt mixture[J]. Construction and Building Materials, 2016, 107: 109-116.
- [13] YU Jian-ying, WANG Lin, ZENG Xuan, et al. Effect of montmorillonite on properties of styrene-butadiene-styrene copolymer modified bitumen[J]. Polymer Engineering & Science, 2007, 47(9): 1289-1295.
- [14] DALHAT M A, WAHHAB H I A. Performance of recycled plastic waste modified asphalt binder in Saudi Arabia[J]. International Journal of Pavement Engineering, 2017, 18(4): 349-357.
- [15] MALARVIZHI G, SABERMATHI R, KAMARAJ C. Laboratory study on nano clay modified asphalt pavement[J]. International Journal of Applied Engineering Research, 2015, 10(8): 175-190.
- [16] 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.
- [17] TOPAL A, SURESHKUMAR M S, SENGÖZ B, et al. Rheology and microstructure of polymer-modified asphalt nanocomposites[J]. International Journal of Materials Research, 2012, 103(10): 1271-1276.
- [18] ZHANG Hong-liang, SU Man-man, ZHAO Shi-feng, et al. High and low temperature properties of nanoparticles/polymer modified asphalt[J]. Construction and Building Materials, 2016, 114: 323-332.
- [19] 孙 培, 张洪亮, 郭桂宏, 等. 纳米 CaCO<sub>3</sub>/SBR 复合改性沥青混合料路用性能研究[J]. 建筑材料学报, 2016, 19(4): 672-677.
- SUN Pei, ZHANG Hong-liang, GUO Gui-hong, et al. Pavement performance of nano-composite modified asphalt mixture[J]. Journal of Building Materials, 2016, 19(4): 672-677.
- [20] 马 峰, 张 超, 傅 珍. 纳米碳酸钙改性沥青的路用性能及机理研究[J]. 武汉理工大学学报: 交通科学与工程版, 2007, 31(1): 88-91.
- MA Feng, ZHANG Chao, FU Zhen. Performance & modification mechanism of nano-CaCO<sub>3</sub> modified asphalt[J]. Journal of Wuhan University of Technology: Transportation Science & Engineering, 2007, 31(1): 88-91.
- [21] 刘大梁, 岳爱军, 陈 琳. 纳米碳酸钙改性沥青及混合料性能研究[J]. 长沙交通学院学报, 2004, 20(4): 70-72.
- LIU Da-liang, YUE Ai-jun, CHEN Lin. A study of the performance of nano calcium carbonate modified asphalt and the mixture[J]. Journal of Changsha Communications University, 2004, 20(4): 70-72.
- [22] 张荣辉, 曾志煌, 李 毅. 纳米碳酸钙和橡胶粉复合改性沥青性能研究[J]. 新型建筑材料, 2010(5): 63-65.
- ZHANG Rong-hui, ZENG Zhi-huang, LI Yi. Research on performance of composite modified asphalt with nano calcium carbonate and rubber powder[J]. New Building Materials, 2010(5): 63-65.
- [23] HAN Nian-feng, ZHOU De-jie, TANG Xin-de. Effect of nano calcium carbonate and montmorillonite on properties of styrene-butadiene-styrene copolymer modified asphalt[J]. Applied Mechanics and Materials, 2011, 99/100: 1035-1038.
- [24] 李志栋, 侯曙光, 黄晓明. SBR 改性沥青的低温性能评价[J]. 石油沥青, 2004, 18(2): 30-34.
- LI Zhi-dong, HOU Shu-guang, HUANG Xiao-ming. Evaluation of low temperature performance of SBR modified bitumen[J]. Petroleum Asphalt, 2004, 18(2): 30-34.
- [25] 王刘欣. 纳米改性沥青路面材料性能研究[D]. 长春: 吉林大学, 2016.
- WANG Liu-xin. Study on the performance of nano modified asphalt pavement materials[D]. Changchun: Jilin University, 2016.