

使用反应性乳化剂实现沥青结合料物化软化研究

李天洋,刘红瑛,蒋文韬,王俊彪,周馨怡 编译

(长安大学 公路学院, 陕西 西安 710064)

摘要:在采用再生沥青铺筑路面时,关键目标是消除沥青老化带来的缺陷,恢复其原有性能。沥青再生技术的发展促进了能软化老化沥青的添加剂(再生剂或软化剂)的使用。该文提出了使用反应性乳化剂(十二烷基丁二酸酐,DSA)进行沥青物化再生的新概念。主要探究了 DSA 对不同硬度沥青结合料的作用。结果表明:在整个作用温度范围内,该乳化剂能降低沥青结合料的硬度和黏度。流变试验结果表明,沥青结合料经 DSA 改性后,低温性能显著提升,在开裂失效前可抵抗更大的应力。傅里叶变换红外光谱(FTIR)测试结果证明 DSA 和沥青的混合物存在化学反应,新产生的化学物质影响了极性成分的缔合和分散程度,改善了胶体稳定性,从而提高了沥青的流变特性。接触角测试结果证明沥青结合料对硅质集料的润湿能力得到提高。该文研究成果证明了 DSA 可在整个作用温度范围内作为一种有效的沥青软化剂,具有潜在的再生能力。

关键词:沥青;物化再生;黏弹性;主曲线;润湿能力

1 简介

通常可根据极性和溶解度差异,将沥青分为饱和分、芳香分、树脂和沥青质 4 个组分,简称 SARA。这些组分的排列聚集方式对沥青微观结构至关重要,但是目前相关研究尚存在许多争议。胶体结构理论是常用的沥青微观结构模型之一,可以较好地解释改性剂(再生剂或软化剂)与沥青组分之间的相互作用。沥青路面会随时间推移而老化,需要投入大量材料和资金进行长期养护工作。因此,道路行业逐渐开始采用新工艺,其中包括再生沥青路面(RAP),这项技术的关键目标是消除沥青结合料老化产生的缺陷,恢复其原有性能。该目标可通过再生剂实现,在理想情况下,此类再生剂能重组结合料的化学成分,补充挥发的物质和分散的油脂,促进黏聚力。

程培峰等研究了不同掺量的轻质油分再生剂对冷再生沥青混合料性能的改善情况,得出最佳掺量为 0.9%;高雪池等提出了一种以中黏度芳烃油为基质油,添加 70[#] 沥青和非胺类沥青抗剥落剂配制而成的再生剂,该再生剂对老化的 70[#] 沥青及 SBS 改性沥青均有较好再生效果。但绝大多数沥青再生剂不能恢复原有化学成分,仅仅起到软化剂的作用。这些再生剂大多通过添加黏度更低的油性产品来稀释沥青中的极

性大分子,从而降低黏度。该文提出一种沥青再生剂的概念,通过向沥青的极性成分中加入反应性乳化剂(十二烷基丁二酸酐,DSA),从而改变沥青的胶体排列方式和微观结构。该文重点研究 DSA 对不同硬度沥青的作用,以及对老化沥青的再生能力。为实现目的,该研究的试验设计包括线性黏弹性能,黏性行为,化学性质,微观结构和黏附性能。同时使用一种轻质合成机油作为对照组。

2 材料与方 法

2.1 材料

使用针入度值为 87 dmm 的纯沥青(软质沥青)作为基质沥青,其软化点为 48 ℃。另外,使用针入度值为 13 dmm 的硬质沥青来分析再生剂对沥青硬度的影响,其软化点为 61 ℃。表 1 为两种沥青的化学组分。

再生剂使用工业级十二烷基丁二酸酐(DSA),是一种乳化剂。采用标号为 10w30 的机油作为对照组。

2.2 样品处理

使用高速剪切机通过熔融共混的方式对基质沥青改性。为了评价添加剂(DSA 和合成油)的软化效应,首先将重量百分比为 3%的添加剂倒入 150 ℃的基质沥青中,搅拌 1 h。另外准备含 3% DSA 的样品,分别在 90、130 和 180 ℃ 3 个温度下搅拌 1 h,以此来评估

表 1 样品沥青成分分析

沥青	饱和分/ %	芳香分/ %	树脂/ %	沥青质/ %
纯沥青(80/100)	3.3	38.6	36.1	22.0
纯沥青+3%DSA	2.4	40.5	36.6	20.4
纯沥青+3%机油	3.8	35.2	38.3	22.7
RTFOT	2.4	32.5	36.5	28.6
RTFOT+3%机油	2.2	38.9	34.7	24.2
纯硬质沥青(13/22)	4.0	52.0	17.4	26.6

加热温度的影响。最后在 150 °C 下对含 3% DSA 的改性沥青分别搅拌 2、3 h, 以此研究加热时长的影响。

利用旋转薄膜烘箱试验 RTFOT (ASTM D2872) 和压力老化器 PAV (ASTM D6521) 对基质沥青和改性沥青进行人工老化。

然后将融化的成品从搅拌器中取出, 冷却至室温。最后, 将得到的改性沥青分为若干份, 作为样品。

2.3 试验与测量

2.3.1 流变学法

使用 ARES-G2 流变仪进行小振幅振荡剪切试验, 该仪器配备了一个控制精度在 ± 0.05 °C 的恒温箱, 在应力控制条件下运行。由于沥青性能受温度影响很大, 所以根据不同测试温度使用不同试件, 即: 温度低于 30 °C 时使用尺寸为 (25.5 ± 0.1) cm \times 12 cm \times 2.65 mm 的矩形扭杆; 温度为 30~90 °C 时使用直径为 25 mm 的圆板。

振荡剪切等温扫频试验在线性黏弹性区域内以恒定应变值进行, 频率范围为 $(0.1 \sim 100)$ rad/s, 温度变化 -30~90 °C, 每隔 10 °C 进行一次试验。每次试验前, 将沥青样品置于流变仪平行板之间, 在试验温度下保温 30 min, 并采用 10 rad/s 的频率、1% 的应变和 1 °C/min 的升温速率进行扫描试验。

在每个试验温度下进行扫描时, 所有试验都应在每个样品的线性黏弹性区域内应变良好的条件下运行。低温下线性黏弹性区域的边界以样品破坏来表征, 所以扭杆的应变扫描在 -30 °C 下进行, 从而研究结合料的低温抗裂性能。

在 60 °C 和 $0.001 \sim 30$ s⁻¹ 的剪切速率范围下, 使用直径为 25 mm 的圆板和间隙为 1 mm 的动力剪切流变仪进行黏性流变测试。

根据 AASHTO T315 标准, 使用旋转黏度计测试在 135 °C 下加热 30 min 后结合料的黏度。

依据 AASHTO T313 标准, 采用弯曲梁流变仪

(BBR) 进行低温蠕变试验。将预先成型的沥青矩形梁 (125 mm \times 12.5 mm \times 6.25 mm) 放置在流变仪上, 水浴冷却至预定温度, 然后施加一个 450 g 恒载, 监测梁随时间产生的挠度变化, 以此确定梁的刚度。刚度 (S) 和刚度曲线 ($\log S - \log t$) 斜率 (m) 用来表示结合料的低温特性。试验选择 -12 °C 作为基准测试温度。为了确定 Superpave AASHTO 标准中规定的最小通过温度, 又按照 ± 6 °C 的间隔进行了额外的 BBR 测试。每个试验至少重复 2 遍。

2.3.2 傅里叶变换红外光谱试验 (FTIR)

使用光谱仪对纯 DSA、基质沥青和 DSA-沥青混合体系进行 FTIR 试验。用 THF 溶解 (每 25 mL 溶剂中加入约 0.7 g 样品) 得到薄膜样品, 接着从样品中取几滴滴在装有 NaCl 的盘子上, 在室温下蒸发溶剂, 然后将盘子放置在合适的样品架上。FTIR 光谱记录的波数范围是 $4\ 000 \sim 625$ cm⁻¹, 分辨率为 4 cm⁻¹。每种样品做 3 次平行试验, 结果取 3 次试验的平均值。由于薄膜样品厚度不同, 为了便于比较, 对已记录的光谱做标准化处理。

2.3.3 原子力显微镜 (AFM)

使用原子力显微镜观察样品的微观结构特征, 所有图像都在 25 °C 的轻敲模式下获取。样品通过热铸法制备, 即滴一滴测试样品在直径为 12 mm 的钢盘上, 将盛有样品的钢盘放置在 140 °C 电热板上加热 2 min, 使表面平整。将形成的薄膜冷却至室温, 盖好防尘罩, 在成像前至少退火 24 h。该退火处理使沥青质结构有序排列。

2.3.4 接触角测量

借助高温量角器测量接触角, 并采用液滴法监测沥青在底盘上的扩散。液滴侧视图由 CCD 相机多次拍摄获取。通过带锥形尖端的直径 1.5 mm 的手动黄铜注射器在试验温度下将沥青液滴沉积在热底盘上。

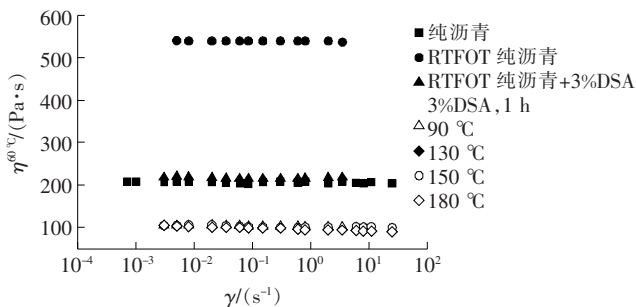
液滴侧面图采用轴对称液滴形状剖面分析技术。每个样品进行几次沉积试验, 以确保试验过程中沥青与集料间的热平衡。该矿料底盘是由 3 mm 厚的硅质矿物硬砂岩抛光片组成。

3 结果与讨论

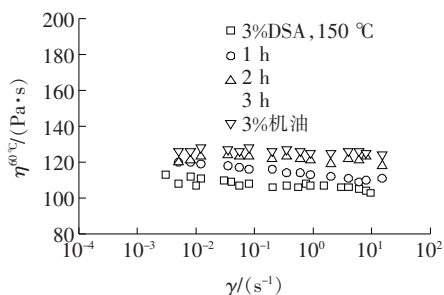
3.1 时间和温度对流变特性的影响

使用 3% 的 DSA 在 150 °C 条件下对针入度为 80~100 dmm 的软质沥青 (在 RTFOT 前后) 和针入度为 13~22 dmm 的硬质沥青改性处理 1 h, 然后在 60

℃条件下进行稳态剪切流变试验。此外,在不同时长(1~3 h)和温度(90~180 ℃)下处理 DSA 改性软质沥青。黏性函数结果见图 1、2。由图 1、2 可知:在低剪切率下所有样品的牛顿区域都较宽。



(a) 温度对不同沥青 60 ℃黏度的影响



(b) 时间对不同沥青 60 ℃黏度的影响

图 1 加热温度加热时长对各类沥青黏度的影响

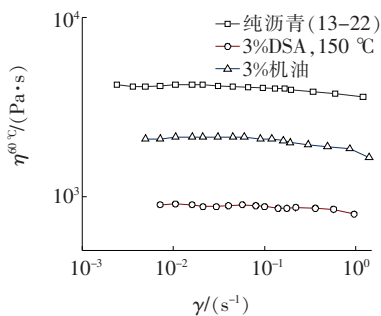


图 2 DSA 和机油对沥青 60 ℃黏度的影响

如图 1(a)所示,对软质沥青来说,150 ℃下加热 1 h 获得的 DSA 改性沥青黏性更小,但差异不大。相比之下,在 150 ℃下加热更长时间后黏性明显增大,很可能是沥青氧化反应造成的,如图 1(b)所示。因此,以 150 ℃的温度和 1 h 的处理时长作为最佳处理条件。

比较 DSA 改性沥青和 RTFOT 基质沥青,由图 1(a)和图 2 结果可知:无论沥青的硬度大小,DSA 都可起到软化作用。DSA 添加到任意基质沥青都能显著降低其在 60 ℃下的黏度值,且远远低于对照组机油改性沥青的黏度值。135 ℃下结合料的黏度也存在同样

趋势,如表 2 所示。因此,DSA 在较高温度下具有优异的软化性能。而且,鉴于报告中的黏度值在 135 ℃时明显低于 3 Pa·s 的限值,由 Superpave 规范可知,DSA 和油类改性沥青均满足沥青路面结构的高温黏度要求。

最后,考虑到软化的目的是恢复老化路面性能,所以软质沥青需要在经过短期老化(RTFOT)后再用 3% DSA 改性。得到的流变曲线如图 1(a)所示,表明沥青在老化阶段发生了显著硬化。但在加入 DSA 后,经过 RTFOT 老化的沥青黏度降低,弥补了老化的不利影响,比对照组有效。因此,可认为 DSA 是一种可行的老化沥青再生剂。

表 2 软质沥青样品黏度值

沥青种类	C_1	C_2/K	$T_g^{\max(G'')}/$ ℃	$\eta^{135\text{ }^\circ\text{C}}/$ (mPa·s)
纯沥青	16.58	163.2	-16.6	413.8
纯沥青+3%机油	14.60	155.8	-21.9	331.4
纯沥青+3% DSA	12.91	142.6	-22.1	298.4

注: C_1 为 WLF 方程经验参数,与参照温度有关; C_2 为 WLF 方程经验参数,与参考温度和热膨胀系数有关; $T_g^{\max(G'')}$ 为玻璃态转变温度; $\eta^{135\text{ }^\circ\text{C}}$ 为 135 ℃下黏度。

3.2 线性黏弹特性

对 RTFOT 老化基质沥青和改性沥青样品进行等温频率扫描和等时温度测试,表征其线性黏弹特性。

用不带垂直位移的水平位移影响因子 α_T 将它们叠加,形成一条主曲线如图 3 所示。参照温度(T_{ref})为 30 ℃,为试验所选温度范围(-30~90 ℃)的中间值。在该温度范围内,使用 WLF 方程能够很好地描述位移因子和温度的依赖关系。影响因子按照式(1)计算:

$$\log \alpha_T = \frac{-C_1(T - T_{ref})}{C_2 + (T - T_{ref})} \quad (1)$$

式中:参数 C_1 和 C_2 的值见表 2。

叠加产生线性黏弹性材料函数的平滑连续曲线,得到的主曲线可用来反映受测材料的特性。

当时间-温度等效时,可将等温频率扫描试验转化为固定频率的温度扫描曲线。通过式(2)将已叠加的主曲线转换为等时曲线,如图 4 所示。

$$T = T_0 - \frac{\log\left(\frac{\omega}{\omega_0}\right)}{\log\left(\frac{\omega}{\omega_0}\right) + C_1} \quad (2)$$

式中: C_1 、 C_2 为 WLF 方程的参数; ω 为减少的频率,

通过不同温度下的试验频率扫描曲线获得; ω_0 为温度扫描试验的固定频率(选择 10 rad/s 以便于与试验曲线作对比)。

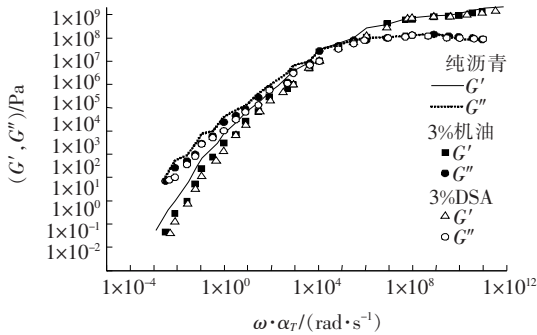


图 3 储存与损耗模量主曲线

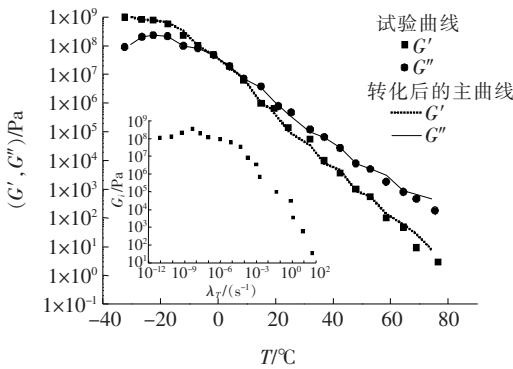


图 4 储存与损耗模量对比和离散弛豫谱

由图 4 可知:纯沥青的频率和温度相关性转换可有效进行,因为在整个温度区间上,温度扫描曲线能够叠加在储存和损耗模量的试验曲线上。

另外,根据式(3)、(4)的关系,可以使用广义麦克斯韦模型描述动态线性黏弹性函数,其中每一个松弛时间 λ_i 都与松弛系数 G_i 有关; G_e 是弹性模数; N 是松弛模式的数量(图 4 插图)。

$$G' = G_e + \sum_{i=1}^N G_i \frac{(\omega\lambda_i)^2}{1 + (\omega\lambda_i)^2} \quad (3)$$

$$G'' = \sum_{i=1}^N G_i \frac{\omega\lambda_i}{1 + (\omega\lambda_i)^2} \quad (4)$$

松弛时间谱可以确定一些能有效评估每种添加剂效果的参数。表 3 中列出的参数通过方程(5)~(8)来确定:参照 30 °C 下材料的零剪切极限黏度 η_0 ,材料最终松弛时间 λ_i ,玻璃态模数 G_g ,基于 η_0 的改性指数 ($M. I.$)。

$$\eta_0 = \sum_{i=1}^N G_i \lambda_i \quad (5)$$

$$G_g = \sum_{i=1}^N G_i + G_e \quad (6)$$

$$\lambda_i = \eta_0 \frac{\sum_{i=1}^N G_i \lambda_i^2}{\left(\sum_{i=1}^N G_i \lambda_i\right)^2} \quad (7)$$

$$M. I. = \frac{\eta_0^{Modified} - \eta_0^{Neat}}{\eta_0^{Neat}} \quad (8)$$

表 3 沥青松弛时间谱相关参数

沥青	$\eta_0 / (\text{kPa} \cdot \text{s})$	G_g / GPa	λ_i / t	$M. I.$
纯沥青(80/100)	48.8	1.257	5.61	—
3wt% 机油	19.4	1.095	1.97	-0.60
3wt% DSA	14.5	1.093	1.51	-0.70

可以看出:经 RTFOT 后的纯沥青和改性沥青黏弹性函数的变化十分相似,如图 3、4 所示。在高频或低温下,出现一个发育良好的玻璃态区域,其特点是损耗模量最大,且存储成分值恒定。随着频率的降低或温度增加,会发现 G' 和 G'' 会呈稳定下降趋势,同时两者有一处相交。可以观察到,随着频率降低(或温度增加),会出现一个从玻璃态到牛顿区域的连续过渡。

3.3 DSA 在高温下的效果

软化剂的效果如图 3 所示,两种添加剂都使黏弹性模量显著下降,尤其是在从中温到高温范围内。所以,DSA 和机油改性剂在整个温度范围内使结合料的硬度降低,这是保证再生剂能弥补沥青结合料力学性能损失的必要条件,从而避免沥青路面发生失效破坏。

在参考温度 30 °C 下,通过 η_0 和最终松弛时间 λ_i 来量化软化效果。可得出被软化沥青的 λ_i 值越低,过渡到流动区域的频率越高,同时 η_0 值越低,该区域的黏度越低。最后,得出改性指数为负值,可证明这些添加剂的软化能力。

如表 4 所示,由高温下的 AASHTO 车辙因子 ($|G^*| / \sin\delta$) 可知,添加了机油和 DSA 的沥青在较低的温度下达到车辙因子临界值,表明在高温下改性沥青样品的硬度在降低。

表 4 部分 AASHTO 参数值

沥青种类	$T \left(\frac{G^*}{\sin\delta} = 1 \text{ kPa} \right)$ (原油)/°C	$T [S(t) = 300 \text{ MPa}]$ (PAV)/°C
纯沥青	65.4	-17.9
3% 机油	61.9	-22.7
3% DSA	62.0	-19.3

3.4 DSA 在低温下的效果

为了探索低温效应,图 5 为由 -30 °C 频率扫描得

到的复数模量和损耗正切值。

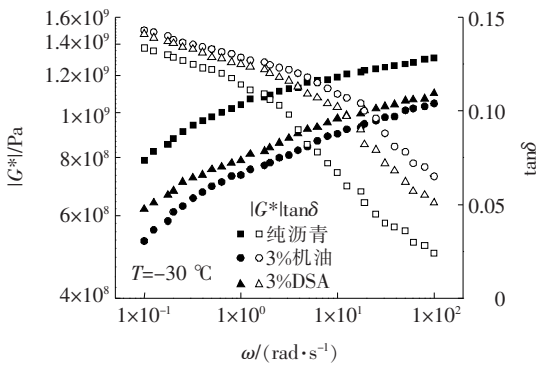


图5 -30 °C复数剪切模量和损耗正切值

由图5可知:在该温度下,两者呈明显的相反趋势。添加3%DSA获得了最小的 G^* 和最大的 $\tan\delta$,表明改性沥青材料具有更好的低温柔韧性以及热力学性能。

此外,根据AASHTO M320标准,使用BBR蠕变试验来确定PAV老化沥青结合料的低温性能。如表5所示,在-12 °C时,弯曲蠕变刚度随着软化剂的增加而减少,但蠕变率(m 值)略有增加。两种趋势都表明老化硬质沥青结合料的软化程度较高,导致低温条件下收缩性能的提高,这也能由较低的BBR通过温度值得出。根据这个结果,可以认为沥青结合料获得了更好的抵抗低温开裂的能力,因为较低的刚度可以减少改性样品路面热应力的积累,并伴有更高的蠕变率,从而有助于释放这些应力。

表5 BBR试验结果

沥青种类(PAV)	$S(t)/\text{MPa}$	m 值	$T(S=300 \text{ MPa})/^\circ\text{C}$
纯沥青(80/100)	304	0.318	-17.9
3% 机油	173	0.340	-19.3
3% DSA	257	0.319	-19.3

然而,柔性路面的温度裂缝是由线性黏弹性范围外应力(或变形)引起的,与上述结果不一致,这是应力(或应变)受限于线性响应体系的结果。因此,为了揭示体系超出线性黏弹性极限的力学响应,该文在低温下进行了应变扫描试验。图6为在最低试验温度-30 °C和10 rad/s的频率下基质沥青和改性沥青的复数剪切模量(矩形扭杆)随变形的演化过程。可以得出,在线性黏弹性区域的最后,复数剪切模量值并非连续减小,而是陡然降低,表明试样发生了断裂。在此条件下,玻璃态区域内的样品在承受足够大的应力后发生断裂,缺乏弹性导致脆性破坏。可以得出,DSA和机

油改性沥青的断裂应变明显高于纯沥青,证明对应的沥青路面可获得更高的抵抗温度裂缝发展的能力。

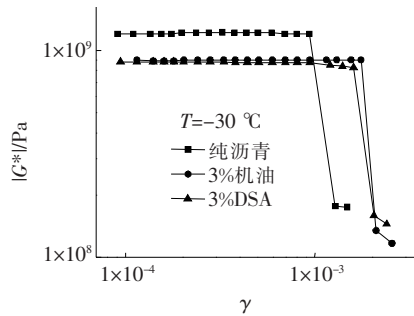


图6 应变复数剪切模量的变化

3.5 化学作用和微观结构

表1中的SARA分析法可以解释RTFOT造成的硬化作用,如图1(a)所示。老化过程中的化学变化是源于氧化反应和部分轻质组分的蒸发,从而形成了从芳香分到树脂再到沥青质的转变顺序。

一般来说,由DSA引起的软化是烯基琥珀酸酐的化学作用和沥青胶体稳定性改变共同作用的结果。所以,表1指出DSA对纯沥青和RTFOT沥青的改性会对氧化作用产生相反的影响效果,有助于还原老化产生的化学变化。

采用红外光谱法对DSA、纯沥青和软化沥青(3%D SA)的化学反应进行评估,如图7所示。为了便于对比和评价,还准备了一组采用低温THF共溶法制备、含3%D SA的未加热沥青的数据。并利用 1376 cm^{-1} 位置的峰值对光谱进行标准化处理。

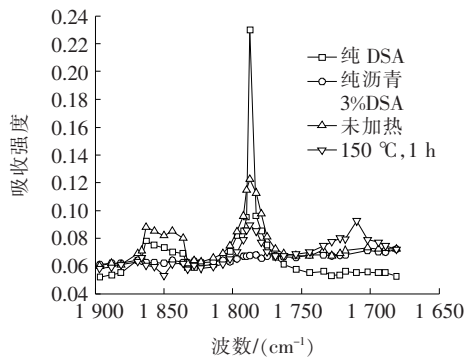


图7 不同沥青的FTIR光谱

如图7所示,纯DSA和未加热DSA改性沥青样品的光谱在羰基区域呈现出两条易分辨的拉伸带,集中在 1785 cm^{-1} 和 1863 cm^{-1} 位置,是典型的环酐羰基的特征峰。相比之下,纯沥青在这个区域没有出现峰值。未加热DSA改性沥青样品出现这样的光谱是因为纯沥青和DSA的简单混合,在室温下两者并未发

生化学作用。相比之下,150 ℃加热 1 h 的 DSA 改性沥青的数据显示上述羰基区域峰值明显减小,并在 1 700~1 750 cm^{-1} 区域出现了一个明显的吸收带,证明有关酸酐基团的化学反应产生了新化学物质。考虑到这些基团出现在沥青的极性分子中,则可能发生取代反应,如图 8 所示。每一个 DSA 分子在沥青中与羰基或氨基反应生成一个支链羧酸基,并通过共价酯键或酰胺键附着于相应的极性沥青分子上。在 1 700~1 750 cm^{-1} 发现的强带是羰基(即羧酸)的吸收重叠,形成原因是游离氢键和羧酸基团以及酯中的羰基官能团。

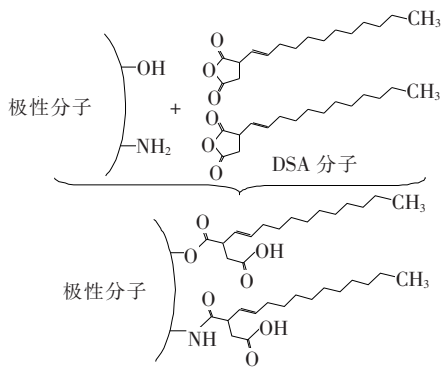


图 8 DSA 和沥青极性分子之间的化学反应

另一方面,在 1 785 cm^{-1} 和 1 863 cm^{-1} 处出现的环酞羰基峰值可以表明未反应(或附着)的 DSA 分子与氨基基团反应形成琥珀酰亚胺基团。同时,琥珀酰酞和氨基基团在极性化合物中反应形成新的琥珀酰亚胺交联剂,促进在 1 700~1 750 cm^{-1} 范围内形成琥珀酰亚胺强吸收带。

因此,反应性 DSA 和沥青极性化合物(主要是树脂和沥青质)之间的化学作用和随之形成的共价键共同产生新物质,同时也形成了一种非极性烷基长链,如图 8 所示。这些新结构,尤其是方向向外的非极性脂肪族尾部,会影响极性化合物反应生成更大结构的方式,这些结构是沥青胶体模型的基础。沥青中极性分子的结合程度和分散状态对沥青的热力学和热流变性能有重大影响。

由上述反应过程可知,两性表面活性剂的头部极性基团为沥青质提供反应场所,但其疏水性尾部会作为空间屏障,阻止其他沥青分子或沥青质—表面活性剂聚合体进一步结合。附着的长链有助于增强烃类延展性介质的混溶性,以及为进一步反应提供空间屏障。因此,DSA 会使沥青质缔合和聚合过程受到抑制,将显著降低微观结构复杂程度,使材料发生软化,这与流

变学结果所证明的软化效果相吻合。

为验证这个假设,使用 AFM 进行观测沥青,该技术可同时记录悬臂震荡的形貌和相移,提供不均匀样品的表面作用特性的映射。此外,这种相位成像技术也被用来探究沥青的黏附力和黏弹性能,其响应与表面硬度的变化有关。为获取可靠数据,样品的制备和保存至关重要,试验采用热铸法,保证样品以固态保存。

基质沥青和 DSA 改性沥青的相变 AFM 相变图像如图 9 所示,两者形态相似,特点是区域分散比较细,平均直径小于 0.4 μm ,而且被连续基质包围。根据经验,该结构是沥青的一种典型结构。虽然 DSA 对热力学响应有明显改善,但对体系的表面形态改变很小。因此,尽管沥青经 DSA 改性后出现了较少的区域差异,但差异不大,不足以建立一个可靠结论。

3.6 接触角测量

沥青再生剂的润湿能力也十分重要,可通过测量沥青液滴轮廓的切线与固体基质表面之间的接触角来评估。

在目前的研究中,接触角是直接由液滴轮廓表面的切线与固体基质表面形成的角度来测定的,其顶点位于液滴轮廓的三相接触点。该试验采用动态试验。

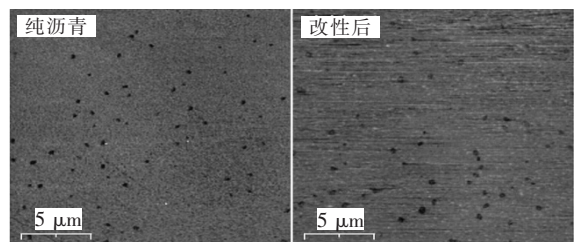


图 9 不同沥青 AFM 图像

如图 10 所示,加入 DSA 使测得的接触角数值变小,且随时间增加差异变大。由于沥青与矿物集料之间的黏附能取决于接触角的平均值,这一结果说明添加了 DSA 后,沥青结合料的表面自由能减小。同时,该结果也解释了结合料对集料表面更好的裹覆和整体界面黏聚性的增强,其中界面黏聚性与路面混合物的整体抗断裂性的增强间接相关。

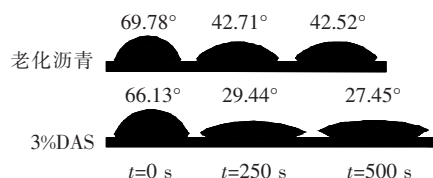


图 10 110 ℃ 不同沥青液滴侧视图

样品润湿能力源自发生在集料极性表面和非极性

沥青之间的物理化学作用。在硅质杂砂岩的特殊条件下,由于酸的表面与沥青环烷酸具有反作用,妨碍了矿物集料与沥青之间的黏结过程,所以成膜过程会受到限制。然而,DSA分子和沥青极性酸基团结合,提供了空间屏障,防止沥青中的官能团与硅质集料表面物质相互作用,并在硅质集料表面留下活性区域,如图8所示,这些区域和沥青中的氮基团形成强耐水键,促进沥青与集料的黏附。

4 结语

根据试验记录的主曲线和黏性流动试验,DSA具有再生能力,在整个作用温度范围内可作为一种有效的沥青软化剂,比对照组的机油效果更优。加入DSA后,沥青低温性能显著增强,表现为力学谱中的玻璃态区域往低温移动,并伴随弯曲蠕变劲度降低和蠕变率增加,因此可在开裂失效前抵抗更高的应力。

DSA产生了真正的物理化学再生过程,DSA在沥青中与极性化合物发生了化学反应,并相互结合。这些新的化学物质影响了这些极性化合物结合形成长结构的方式,从而改变了沥青结合料的胶体稳定性,使其软化。

此外,试验显示DSA改性沥青在干燥硅质集料界面上形成的接触角有所减小,证明DSA能提高结合料的黏附力和润湿能力。

参考文献:

- [1] Florian Handle, Josef Füssl, Susanna Neudl, Daniel Grossegger, Lukas Eberhardsteiner, Bernhard Hofko, Markus Hospodka, Ronald Blab, Hinrich Grothe. The Bitumen Microstructure: A Fluorescent Approach [J]. *Materials and Structures*, 2016, 49(1).
- [2] Per Redelius, Hilde Soenen. Relation between Bitumen Chemistry and Performance [J]. *Fuel*, 2015, 140(1): 34—43.
- [3] Ortega—Rodríguez A, Cruz S A, Gil—Villegas A, et al. Molecular View of the Asphaltene Aggregation Behavior in Asphaltene—Resin Mixtures [J]. *Energy & Fuels*, 2003, 17(4): 1 100—1 108.
- [4] Didier Lesueur. The Colloidal Structure of Bitumen: Consequences on the Rheology and on the Mechanisms of Bitumen Modification [J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2008, 145(1).
- [5] Albert M. Hung, Ellie H. Fini. Absorption Spectroscopy to Determine the Extent and Mechanisms of Aging in Bitumen and Asphaltenes [J]. *Fuel*, 2019, 242(1): 408—415.
- [6] Wang Y, Su J, Schlangen E, et al. Fabrication and Characterization of Self—Healing Microcapsules Containing Bituminous Rejuvenator by a Nano—Inorganic/Organic Hybrid Method [J]. *Construction and Building Materials*, 2016, 121: 471—482.
- [7] R. Micaelo, T. Al—Mansoori, A. Garcia. Study of the Mechanical Properties and Self—Healing Ability of Asphalt Mixture Containing Calcium—Alginate Capsules [J]. *Construction and Building Materials*, 2016, 123: 734—744.
- [8] Martins Zaumanis, Rajib B. Mallick, Lily Poulikakos, Robert Frank. Influence of Six Rejuvenators on the Performance Properties of Reclaimed Asphalt Pavement (RAP) Binder and 100% Recycled Asphalt Mixtures [J]. *Construction and Building Materials*, 2014, 71: 538—550.
- [9] 程培峰, 李炬辉, 寇洪源. 轻质油分再生剂掺量对冷再生沥青混合料性能改善研究 [J]. *中外公路*, 2019(1).
- [10] 高雪池, 曹卫东, 韩冰, 等. 沥青再生剂配制的试验研究 [J]. *中外公路*, 2019(4).
- [11] Majid Zargar, Esmail Ahmadiania, Hallizza Asli, Mohamed Rehan Karim. Investigation of the Possibility of Using Waste Cooking Oil as a Rejuvenating Agent for Aged Bitumen [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012: 233—234.
- [12] Asli H, Ahmadiania E, Zargar M, et al. Investigation on Physical Properties of Waste Cooking Oil—Rejuvenated Bitumen Binder [J]. *Construction & Building Materials*, 2012, 37: 398—405.
- [13] Planche J P. Insights into Binder Chemistry, Microstructure, Properties Relationships—Usage in the Real World [M], 2014.
- [14] Martins Zaumanis, Rajib B. Mallick, Robert Frank. 100% Recycled Hot Mix Asphalt: A Review and Analysis [J]. *Resources, Conservation & Recycling*, 2014, 92: 230—245.
- [15] S. N. Nahar, M. Mohajeri, A. J. M. Schmetts, A. Scarpas, et al. First Observation of Blending—Zone Morphology at Interface of Reclaimed Asphalt Binder and Virgin Bitumen [J]. *Transportation Research Record*, 2013, 2 370(1).
- [16] Polacco G, Otakar J, Vacin, et al. Dynamic Master Curves of Polymer Modified Asphalt from Three Different Geometries [J]. *Applied Rheology*, 2003, 13(3): 118—124.
- [17] AASHTO T 315: Standard Method of Test for Determining the Rheological Properties of Asphalt Binder U-

- sing a Dynamic Shear Rheometer(DSR)[S].
- [18] AASHTO T 313: Standard Method of Test for Determining the Flexural Creep Stiffness of Asphalt Binder Using the Bending Beam Rheometer (BBR)[S].
- [19] AASHTO M 320: Standard Specification for Performance—Graded Asphalt Binder[S].
- [20] Paul Marsac, Nathalie Piérard, Laurent Porot, Wim Van den Bergh, James Grenfell, Virginie Mouillet, Simon Pouget, Jeroen Besamusca, Fabienne Farcas, Thomas Gabet, Martin Hugener. Potential and Limits of FTIR Methods for Reclaimed Asphalt Characterisation [J]. *Materials and Structures*, 2014, 47(8).
- [21] J—F. MASSON, V. LEBLOND, J. MARGESON. Bitumen Morphologies by Phase—Detection Atomic Force Microscopy[J]. *Journal of Microscopy*, 2006, 221(1).
- [22] Guerrero—Barba I F, MA Cabrerizo—Vilchez. Bitumen Spreading on Calcareous Aggregates at High Temperature[J]. *Journal of Materials Science*, 2014, 49 (22): 7 723—7 729.
- [23] Gordon D. Airey. Use of Black Diagrams to Identify Inconsistencies in Rheological Data[J]. *Road Materials and Pavement Design*, 2002, 3(4).
- [24] F Martínez—Boza, Partal P, Conde B, et al. Influence of Temperature and Composition on the Linear Viscoelastic Properties of Synthetic Binders[J]. *Energy & Fuels*, 1999, 14(1): 131—137.
- [25] Ferry, John D. *Viscoelastic Properties of Polymers*[M]. Wiley, 1970.
- [26] Xiaokong Yu, Martins Zaumanis, Salomé dos Santos, Lily D. Poulidakos. Rheological, Microscopic, and Chemical Characterization of the Rejuvenating Effect on Asphalt Binders[J]. *Fuel*, 2014, 135.
- [27] Xiaohu, Lu, and, et al. Low—Temperature Properties of Styrene—Butadiene—Styrene Polymer Modified Bitumens[J]. *Construction & Building Materials*, 1998, 12 (8): 405—414.
- [28] Shen J, Amirkhanian S, Tang B. Effects of Rejuvenator on Performance—Based Properties of Rejuvenated Asphalt Binder and Mixtures[J]. *Construction & Building Materials*, 2007, 21(5): 958—964.
- [29] Herrington P R, Wu Y, Forbes M C. Rheological Modification of Bitumen with Maleic Anhydride and Dicarboxylic Acids[J]. *Fuel*, 1999, 78(1): 101—110.
- [30] Bahman J, Nasiri M, Sabeti M, et al. An Introduction to Asphaltene Chemistry[M]. 2017.
- [31] S Bräuer, Meister F, Ralf ce eter Gottlöber, et al. Preparation and Thermoplastic Processing of Modified Plant Proteins[J]. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2010, 292(2): 176—183.
- [32] Kamal Kumar, Raj K. Singh, Aruna Kukrety, et al. Synthesis of Succinimide Based Novel Additives for Viscosity Reduction of Bituminous Binder[J]. *Construction and Building Materials*, 2016, 126: 566—572.
- [33] Evdokimov I N, Fesan A A. Multi—Step Formation of Asphaltene Colloids in Dilute Solutions[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2016, 492: 170—180.
- [34] Gray M R, Tykwinski R R, Stryker J M, et al. Supramolecular Assembly Model for Aggregation of Petroleum Asphaltenes[J]. *Energy & Fuels*, 2011, 25(7): 3 125—3 134.
- [35] Mousavi M, Abdollahi T, Pahlavan F, et al. The Influence of Asphaltene—Resin Molecular Interactions on the Colloidal Stability of Crude Oil[J]. *Fuel*, 2016, 183(1): 262—271.
- [36] A M C, Raúl Hernández—Altamirano a, Eduardo Buenrostro—González a, et al. Development of Oxazolines Derived from Poly Iso Butylene Succinimides as Multifunctional Stabilizers of Asphaltenes in Oil Industry[J]. *Fuel*, 2013, 110(10): 293—301.
- [37] Hashmi S M, Zhong K X, Firozabadi A. Acid—Base Chemistry Enables Reversible Colloid—to—Solution Transition of Asphaltenes in Non—Polar Systems[J]. *Soft Matter*, 2012, 8(33): 8778—8785.
- [38] Magonov S, Alexander J, Surtchev M, et al. Compositional Mapping of Bitumen Using Local Electrostatic Force Interactions in Atomic Force Microscopy[J]. *Journal of Microscopy*, 2017, 265(2): 196—206.
- [39] Schramm L L, Stasiuk E N, Turner D. The Influence of Interfacial Tension in the Recovery of Bitumen by Water—Based Conditioning and Flotation of Athabasca Oil Sands[J]. *Fuel Processing Technology*, 2003, 80(2): 101—118.
- [40] Hefer A, Little D, Lytton R. A Synthesis of Theories and Mechanisms of Bitumen—Aggregate Adhesion Including Recent Advances in Quantifying the Effects of Water [C]. *Association of Asphalt Paving Technologists*, 2005.