

文章编号:1007-9629(2021)06-1255-10

木焦油基再生沥青低温性能评价及其作用机理分析

刘崇麟¹, 蒋 康², 吴超凡³, 刘克非¹

(1.中南林业科技大学 南方绿色道路研究所,湖南 长沙 410004; 2.湖南省交通科学研究院有限公司,湖南 长沙 410015; 3.湖南省建筑固废资源化利用工程技术研究中心,湖南 长沙 410205)

摘要:为探究木焦油基再生沥青的低温抗裂性能,采用室内试验,比较分析了基质沥青、木焦油基再生沥青和 RA-102 再生沥青的低温抗裂性能及其作用机理;采用灰色关联度分析方法,评价了沥青各性能指标与其低温抗裂性能间的相关性.结果表明:再生剂的加入可有效恢复老化沥青的低温变形能力及应力松弛能力,较大程度地抵抗低温对老化沥青产生的不利影响,但难以完全恢复至原样沥青水平;木焦油基再生剂可显著降低老化沥青的脆性和结晶度,且可在低温下抑制沥青结晶并提高分子链的柔韧性,进而改善应力松弛效应,提高延度;木焦油基再生剂可调和老化沥青组分并调节其胶体结构,有效改善沥青相对分子质量的集中程度,减弱分子间的作用力,降低大分子物质的相对含量.再生沥青各性能参数与其低温性能间的关联度差异较大,未来需建立再生剂类型与性能、再生沥青配比与再生沥青低温性能恢复间的多参数综合评价体系及指标,以实现针对不同再生沥青低温抗裂性能的定向调控.

关键词:木焦油基再生沥青;低温抗裂性能;生物质材料;组分分析;红外光谱

中图分类号:U414

文献标志码:A

doi:10.3969/j.issn.1007-9629.2021.06.018

Low Temperature Performance Evaluation and Mechanism Analysis of Wood Tar-Based Rejuvenated Asphalt

LIU Chonglin¹, JIANG Kang², WU Chaofan³, LIU Keifei¹

(1. Institute of Southern Green Road, Central South University of Forestry and Technology, Changsha 410004, China; 2. Hunan Communications Research Institute Co., Ltd., Changsha 410015, China; 3. Hunan Provincial Engineering Research Center for Construction Solid Wastes Recycling, Changsha 410205, China)

Abstract : To explore the low-temperature cracking resistance of wood tar-based rejuvenated asphalt, the low-temperature cracking resistance and its mechanism of base asphalt, wood tar-based rejuvenated asphalt and RA-102 rejuvenated asphalt were tested and compared . The correlation between performance indexes and low-temperature cracking resistance of asphalt was evaluated by grey relational degree analysis. Research results show that the addition of rejuvenator can effectively restore the low-temperature deformation ability and stress relaxation ability of the aged asphalt, and resist the adverse effects of low temperature on the aged asphalt to a large extent, but it is difficult to completely recover to the level of original asphalt. Wood tar-based rejuvenator can significantly decrease the brittleness and crystallinity of the aged asphalt, inhibit the crystallization of asphalt

收稿日期:2020-08-12; 修订日期:2020-09-13

基金项目:湖南省重点领域研发计划项目(2019GK2244);湖南省科技创新计划资助(2020RC4049);湖南省交通运输科技进步与创新计划项目(201731)

第一作者:刘崇麟(1997—),男,湖南娄底人,中南林业科技大学硕士生.E-mail: 1542263310@qq.com

通讯作者:刘克非(1982—),女,辽宁昌图人,中南林业科技大学教授,硕士生导师,博士.E-mail: liukefei92013@163.com

at low temperature and improve the flexibility of the molecular chain, thus improving the stress relaxation effect and increasing the ductility. Wood tar-based rejuvenator can blend the components of aged asphalt and adjust its colloidal structure, effectively improve the concentration of asphalt relative molecular mass, weaken the intermolecular force, and reduce the relative content of macromolecular substances. The correlation degree between various performance parameters of rejuvenated asphalt and its low-temperature performance is quite different. In the future, a multi-parameter comprehensive evaluation system and index between the type and performance of rejuvenator, the ratio of rejuvenated asphalt and the recovery of low-temperature performance of rejuvenated asphalt should be established to realize the directional control of low-temperature crack resistance of different rejuvenated asphalt.

Key words: wood tar-based rejuvenated asphalt; low-temperature cracking resistance; biomass material; component analysis; infrared spectrum

将废旧沥青混合料(RAP)循环再生后应用于道路基础设施建设与养护,可降低经济成本,避免废料堆放对土地的占用并减少对环境的污染.然而,由于沥青在使用过程中的老化与硬化作用,老化沥青产生了组分重组及分子结构的变化,需使用再生剂恢复其使用性能^[1].已有研究表明,再生剂可显著恢复老化沥青结合料的3大指标至原样沥青水平,但其低温抗裂性能随着再生剂种类和掺量的不同而具有显著差异^[2].

低温抗裂性能是影响再生沥青推广应用(尤其是寒冷地区和高掺量RAP工况下)的核心问题之一.然而,当前的再生沥青低温性能研究大多停留在宏观性能或混合料层面上,对再生沥青结合料低温抗裂性能的微观尺度分析和评价指标研究还不够完善,特别是对于老化沥青再生过程中低温性能恢复机制尚未有系统的深入研究.马涛等^[3]基于材料复合理论,分析了再生剂与老化沥青间的材料复合效应,发现再生剂对老化沥青低温延度具有明显的改善作用.谭忆秋等^[4]采用弯曲梁蠕变劲度试验方法进行研究,发现采用单一指标评价沥青低温性能存在片面性,强调应采用综合指标或者多种方式相结合来衡量沥青的低温性能.Mokhtari等^[5]采用 cryo-SEM 技术评价了再生沥青的低温抗裂性,发现再生剂未改变沥青原有物理化学性质.丁海波等^[6-7]研究了废基底油渣再生沥青的低温性能,发现蜡晶粒的低温结晶及其相界造成的应力集中是导致再生沥青长期低

温性能降低的原因.Zaumanis等^[8-9]研究了6种再生剂对老化沥青低温性能的影响,结果表明再生剂种类对老化沥青结(混)合料低温性能的影响差异显著.

木焦油作为木质生物质材料的高温裂解产物,主要以废家具木屑和生产活动中的废木材为主,具有来源广泛、废物利用、环保可再生的特点^[10].已有研究证明,木焦油作为沥青改性剂可有效改善沥青的低温性能和抗疲劳性能^[11].在作为老化沥青再生剂使用时,木焦油可降低老化沥青的黏度并提高其针入度,木焦油基再生沥青的使用性能满足规范要求,其高温抗变形性能优于基质原样沥青^[12].为了更全面地评价再生沥青的性能,促进木焦油基再生沥青的实际应用,本文采用分布和应用广泛的毛竹裂解物——木焦油作为基础原料,将不同比例的木焦油、生物质纤维、增塑剂与固定比例的增容剂、稳定剂混合制备复合再生剂,并且以基质沥青和商用RA-102再生沥青作为对照组,采用宏微观试验相结合的方法研究再生剂对老化沥青低温抗裂性能的影响,分析其性能恢复机理.

1 材料与试验

1.1 原材料

1.1.1 沥青

原样沥青为70#基质石油沥青,其主要技术指标见表1.参照JTGE20—2011《公路工程沥青及沥青混合料试验规程》,分别制备短期老化(RTFOT)和

表1 各沥青主要技术指标
Table 1 Main technical specifications of each asphalt

Asphalt type	Penetration (25 °C)/(0.1 mm)	Penetration index	Ductility (15 °C)/cm	Viscosity (135 °C)/(Pa·s)	Softening point/°C
Original asphalt	64.5	-1.136	117	0.34	48
Wood tar-based rejuvenated asphalt	63.8	-0.768	108	0.42	56
RA-102 rejuvenated asphalt	63.1	-0.870	113	0.48	55

长期老化(PAV)沥青(下文所述老化沥青均为PAV老化沥青)。

1.1.2 再生剂

采用木焦油、生物质纤维、增塑剂、稳定剂和增容剂为基本组分制备木焦油基沥青再生剂.其中:木焦油产自湖南省攸县某环保木炭厂,其原料为毛竹;生物质纤维为实验室自制的由毛竹和木材的茎杆或

树皮制成的改性絮状纤维;增塑剂(邻苯二甲酸二辛酯)、稳定剂(月桂基丙撑二胺)和增容剂(顺丁烯二酸酐)均购自长沙吉瑞化玻仪器设备有限公司,分析纯。

为进行对比研究,采用江苏苏博特新材料有限公司提供的RA-102再生剂(其主要成分为抽出油)作为对照组.2种再生剂的基本性能见表2。

表2 再生剂基本性能
Table 2 Basic properties of rejuvenators

Technical index	RA-102 rejuvenator	Wood tar-based rejuvenator	Specification value
Viscosity (60 °C)/(Pa·s)	5 370	4 202	50—60 000
Flash point/°C	241	213	≥220
Saturates content(by mass)/%	20.3	21.4	≤30
Aromatics content(by mass)/%	64.2	54.7	
Viscosity ratio before and after RTFOT	1.3	1.4	≤3.0
Mass change before and after RTFOT/%	0.5	0.3	[−3.0, 3.0]

原样沥青、木焦油基再生剂及RA-102再生剂的

红外光谱测试结果如图1所示。

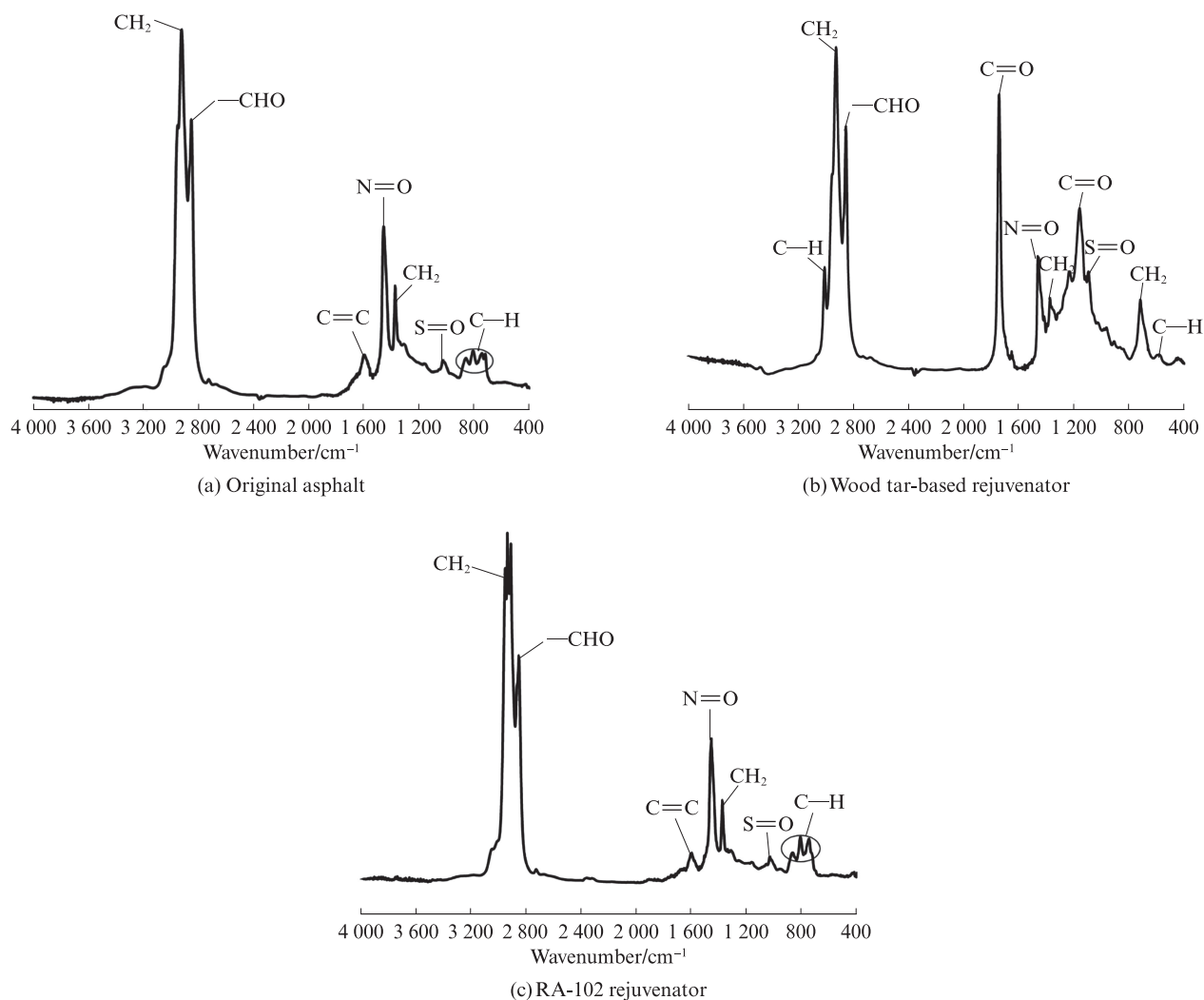


图1 各原材料红外光谱图

Fig. 1 Infrared spectrum of each raw material

1.2 再生沥青的制备

将PAV老化沥青按图2所示流程图进行处理,分别制得木焦油基再生沥青和RA-102再生沥青.其

中,木焦油基再生剂和RA-102再生剂的掺量分别为老化沥青质量的15%和10%.各再生沥青基本技术指标也列于表1.

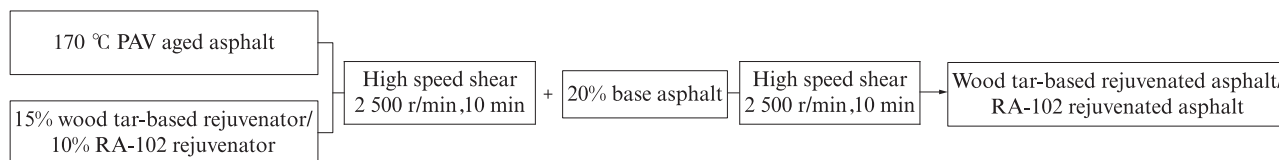


图2 再生沥青制备流程图

Fig. 2 Preparation process of rejuvenated asphalt

1.3 试验方法

(1) 延度试验:按照JTG E20—2011中T0605测试沥青延度,试验温度15℃,拉伸速率1 cm/min.

(2) 弯曲梁蠕变劲度(BBR)试验:按照JTG E20—2011中T0627测试沥青的60 s弯曲蠕变劲度模量S值和蠕变速率 m 值,以评价沥青的低温性能.试件尺寸为127.00 mm×6.35 mm×12.70 mm,测试温度:−6、−12、−18℃.

(3) 差示扫描量热(DSC)试验:采用NETZSCH公司生产的STA 449F3型同步热分析仪测试各沥青的低温热性能,升温速率为10℃/min,测温区间为−60~100℃.测试过程中采用20 mL/min的N₂作为氛围气体.

(4) 组分分析(SARA)试验:为明确沥青老化/再生前后的组分变化,根据JTG E20—2011中T0618—1993,将各状态下的沥青分离出饱和分、芳香分、沥青质和胶质4种组分.采用凝胶指数 I_c (I_c 为沥青质和饱和分的质量和与芳香分和胶质的质量和之比)来

评价沥青胶体状态.

(5) 凝胶渗透色谱(GPC)试验:为明确沥青老化/再生前后相对分子质量的变化情况,采用美国Waters公司生产的1515型凝胶渗透色谱仪测试沥青在不同状态下的相对分子质量.色谱柱温度为30℃,柱压2 268.455 kPa,采用四氢呋喃作为沥青试样的溶剂和流动相,流动相流速为1 mL/min.

(6) 红外光谱(FTIR)试验:采用IRAffinity-1S型光谱仪分析沥青老化/再生前后官能团的变化情况及可能产生的化学反应.测试波长400~4 000 cm^{−1},分辨率4 cm^{−1}.测试过程中先将沥青溶解于CS₂溶液中,然后用KBr粉末制作压片,用移液管滴取少量试样至压片上,直到溶剂完全挥发后放入光谱仪中分析.

2 结果与讨论

2.1 延度试验结果

各沥青15℃延度试验结果见表3.

表3 各沥青15℃延度试验结果

Table 3 Ductility(15℃) test result of each asphalt

					cm
Original asphalt	PAV aged asphalt	Wood tar-based rejuvenated asphalt	RA-102 rejuvenated asphalt	Specification value	
117	21	108	113	≥100	

老化会显著削弱沥青的低温抗裂性能.由表3可知:PAV老化使得原样沥青延度降低82%;再生剂可有效恢复老化沥青的延度,木焦油基再生剂及RA-102再生剂均可将老化沥青延度提升至接近原样沥青水平,表明2种再生剂可有效恢复老化沥青的低温性能.

2.2 BBR试验结果

采用蠕变速率 m 与蠕变劲度模量S作为评价沥青低温性能的指标,较大的 m 值或较小的S值表示沥青具有较好的低温性能.各沥青BBR试验结果见图3.由图3可知,再生剂的加入可有效恢复老化沥青的

蠕变劲度模量及蠕变速率.在−12℃条件下,木焦油基再生沥青和RA-102再生沥青的S值分别比原样沥青高6.7%和1.9%,两者的 m 值分别比原样沥青低10%和7.89%,说明RA-102再生剂对老化沥青低温性能的恢复效果略优于木焦油基再生剂.当温度降低、路面产生相同的收缩应变时,再生沥青内的温度应力较原样沥青大,应力松弛能力较低,故再生剂可以改善老化沥青的低温抗裂性能,但不能使其完全恢复至原样沥青的程度.但是,有研究者认为,单纯采用S值或 m 值来评价沥青的低温性能会产生矛盾或过于片面^[13],故采用Burgers模型推导出 $m(t)$ 与 $S(t)$ 间

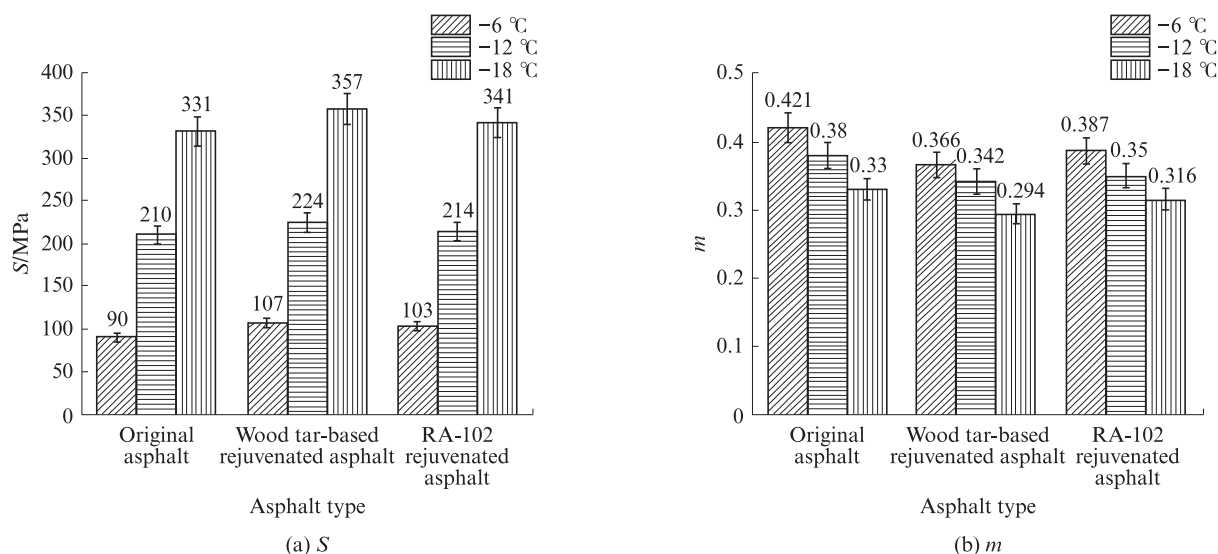


图3 各沥青BBR试验结果
Fig. 3 BBR test results of each asphalt

的物理关系,定义一个新的参数 $a=m/S$ 来评价沥青的低温性能。 a 值越大,沥青低温性能越好。

图4为3种测试温度下,不同沥青的 a 值。由图4可见: a 值在 $-6\sim-12\text{ }^{\circ}\text{C}$ 段的变化较 $-12\sim-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ 段剧烈,表明在 $-6\sim-12\text{ }^{\circ}\text{C}$ 区间内,随着温度的降低,沥青组分发生了物理变化,致使其低温抗裂性能大幅降低^[13];3种沥青的 a 值均随着温度降低而减小,即随着温度的降低,各沥青的低温抗裂性能随之减弱。以 $-12\text{ }^{\circ}\text{C}$ 为特征点,可见木焦油基再生沥青和RA-102再生沥青的 a 值分别比原样沥青降低15.63%和9.62%,表明木焦油基再生剂与RA-102再生剂虽然可显著提高老化沥青的低温抗裂性能,但难以使其完全恢复至原样沥青水平。

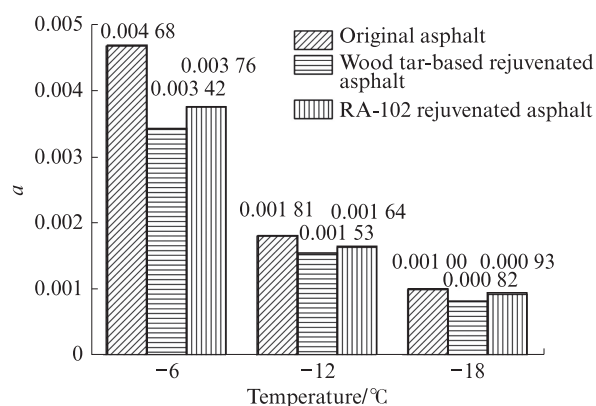


图4 各沥青 a 值随测试温度的变化
Fig. 4 Change of a value with temperature of each asphalt

为进一步探讨再生剂对沥青低温性能的影响,分别计算各沥青低温连续分级温度($S=300\text{ MPa}$ 或 $m=0.300$),计算结果见图5。低温连续分级温度越

低,沥青低温性能越好^[5]。如图5所示,3种沥青的低温连续分级温度由低到高依次为:原样沥青<RA-102再生沥青<木焦油基再生沥青,但三者间的最大差值不超过 $3\text{ }^{\circ}\text{C}$,说明再生剂的加入可有效恢复老化沥青的低温变形能力及应力松弛能力,较大程度地抵抗低温对老化沥青产生的不利影响,进一步验证了再生剂可以改善老化沥青的低温抗裂性能。

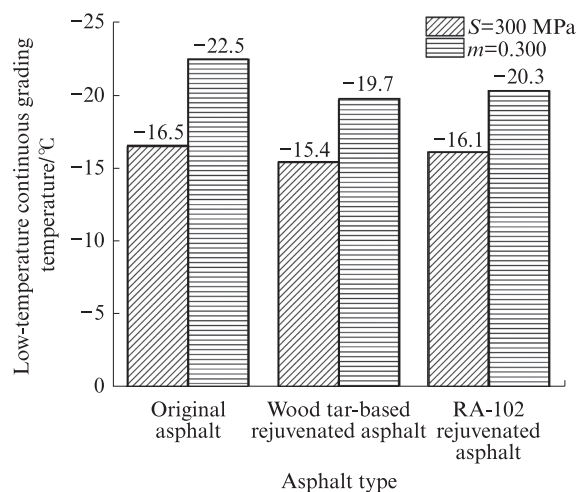


图5 各沥青低温连续分级温度
Fig. 5 Low-temperature continuous grading temperatures of each asphalt

2.3 DSC试验结果

采用DSC试验研究各沥青的低温热性能,测试沥青在不同温度下的聚集状态及其随温度的变化情况,获取结晶度 F_c 和玻璃化转变温度 T_g ,进而评价沥青的低温性能。

结晶度 F_c 表征沥青分子链从高温向低温转变时折叠形成片晶的量值^[14], F_c 值越大, 沥青脆性越大. F_c 值可按式(1)确定.

$$F_c = \frac{\Delta H_f}{\Delta H} \times 100\% \quad (1)$$

式中: ΔH_f 为共混物的熔合焓, J/g; ΔH 为 100% 结晶

聚合物的熔合焓(固定值), J/g.

玻璃化转变温度 T_g 表征沥青从橡胶态转化为玻璃态时的温度, 这一温度意味着沥青分子链的运动减慢或冻结. 在 T_g 以下, 沥青的松弛能力很低, 脆性很大. 所以在实际应用中沥青的 T_g 值越低, 低温性能越好. 各沥青的低温热性能测试结果见表 4.

表 4 各沥青低温热性能试验结果

Table 4 Test results of low-temperature thermal performance of each asphalt

Technical index	Original asphalt	PAV aged asphalt	Wood tar-based rejuvenated asphalt	RA-102 rejuvenated asphalt
$T_g / ^\circ\text{C}$	-16.17	-10.31	-15.32	-15.80
$\Delta H_f / (\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$	4.01	8.25	5.36	4.89
$F_c / \%$	55.27	91.10	71.60	68.30

再生剂的加入使沥青的脆性减小. 由表 4 可知, 老化沥青的结晶度较高, 而结晶会使沥青的微观结构变得规整、致密, 分子链排列紧密, 分子间运动受阻, 从而导致沥青的脆性增大. 与老化沥青相比, 木焦油基再生沥青和 RA-102 再生沥青的结晶度显著降低, 表明再生剂可在低温下抑制沥青结晶, 减小脆性, 从而改善沥青的低温性能.

根据分子结构理论, 沥青分子间的作用力及分子链间的柔韧性是影响 T_g 值的主要因素, 分子间相互运动越弱, 分子链间柔韧性越高, 沥青的 T_g 值越低^[9]. 由表 4 可知, 老化作用使沥青的 T_g 值显著升高,

即老化限制了沥青分子间的相互作用, 降低了分子链间的柔韧性. 与老化沥青相比, 木焦油基再生沥青和 RA-102 再生沥青的 T_g 值分别降低了 5.01 $^\circ\text{C}$ 和 5.49 $^\circ\text{C}$, 表明再生剂的加入提高了沥青分子链在低温下的柔韧性, 减弱了分子间作用力, 使沥青的应力松弛增大, 延度提高, 从而使其低温性能得到改善, 这与延度和 BBR 测试结果一致.

2.4 SARA 试验结果

沥青的胶体稳定性可用凝胶指数 I_c 表征, I_c 值越高, 沥青胶体越不稳定. 表 5 为沥青老化/再生前后的组分含量(质量分数, 下同)分析结果.

表 5 各沥青 SARA 试验结果

Table 5 SARA test results of each asphalt

Asphalt type	$w(\text{asphaltene}) / \%$	$w(\text{colloid}) / \%$	$w(\text{saturates}) / \%$	$w(\text{aromatics}) / \%$	I_c
Original asphalt	11.01	25.37	14.31	48.35	0.34
PAV aged asphalt	16.30	31.28	14.25	38.14	0.44
Wood tar-based rejuvenated asphalt	12.79	26.71	15.18	43.25	0.38
RA-102 rejuvenated asphalt	12.40	24.37	14.30	44.87	0.37

由表 5 可知: 与原样沥青相比, 老化沥青的胶质和沥青质含量分别提高了 23.30% 和 48.05%, 芳香分含量则减少了 21.12%, 饱和分含量变化不大. 表明老化作用使烷烃芳香分部分转化为了极性芳香分, 进而转化为胶质, 并最终转化为沥青质^[15]; 经木焦油基再生剂再生后, 老化沥青的沥青质和胶质含量分别降低了 21.53% 和 14.61%, 芳香分含量则提高了 13.40%; 经 RA-102 再生剂再生后, 老化沥青的沥青质和胶质含量分别降低了 23.93% 和 22.09%, 芳香分含量提高了 17.65%. 由此可知, 2 类再生剂都起到了再生效果, 调和了老化沥青各组分间的比例, 使得再生沥青的组成更接近原样沥青. 相比之下, RA-102 再生剂的组分调和效果略优于木焦油基再生剂.

此外, 由表中数据可知, 与原样沥青相比, PAC 老化沥青的凝胶指数 I_c 值增大, 从而使得沥青胶体变得不稳定. 加入再生剂后, 沥青 I_c 值降低, 沥青胶体重新趋于稳定, 胶体类型由凝胶型向溶-凝胶型转变. 木焦油基再生剂对老化沥青胶体结构的调节作用与 RA-102 再生剂大致相当.

2.5 GPC 试验结果

已有研究表明, 沥青的相对分子质量分布与其性能密切相关, 故采用 GPC 分析各沥青的数均相对分子质量 M_n 、重均相对分子质量 M_w 和分散系数 d . 各参数计算公式如下^[16]:

$$M_n = \frac{\sum N_i \times M_i}{\sum N_i} \quad (2)$$

$$M_w = \frac{\sum W_i \times M_i}{\sum W_i} \tag{3}$$

$$d = \frac{M_w}{M_n} \tag{4}$$

式中: M_i 为*i*组分的相对分子质量; N_i 为*M_i*的分子数量; W_i 为*M_i*的组分质量.

沥青相对分子质量分布的分析结果如表6所示.沥青老化/再生前后的相对分子质量微分布曲线如图6所示.

表6 各沥青相对分子质量分布
Table 6 Relative molecular mass distribution of each asphalt

Parameter	Original asphalt	PAV aged asphalt	Wood tar-based rejuvenated asphalt	RA-102 rejuvenated asphalt
M_w	2 501	4 530	3 100	3 266
M_n	650	853	724	745
d	3.848	5.311	4.282	4.384

重均相对分子质量 M_w 表示沥青按质量统计的相对分子质量. 一般情况下, M_w 值越大, 分子间作用力越强^[17], 沥青的流动性越弱, 其低温抗裂性能也越弱. 由表6可知, 各沥青 M_w 值由大到小的排序为: 老化沥青 > RA-102 再生沥青 > 木焦油基再生沥青 > 原样沥青. 4 种沥青中, 老化沥青的分散系数 d 值最大, 表明老化沥青的相对分子质量分布范围最宽, 分布最为分散, 分子相变化最为平缓, 因而其黏度大, 流动性差^[17]. 与老化沥青相比, 木焦油基再生沥青和 RA-102 再生沥青的 M_w 值和 d 值显著降低, 即再生剂充当了“溶剂”, 产生了“润滑”作用, 从而有效增强了沥青分子的运动能力, 增强了其低温抗裂性能.

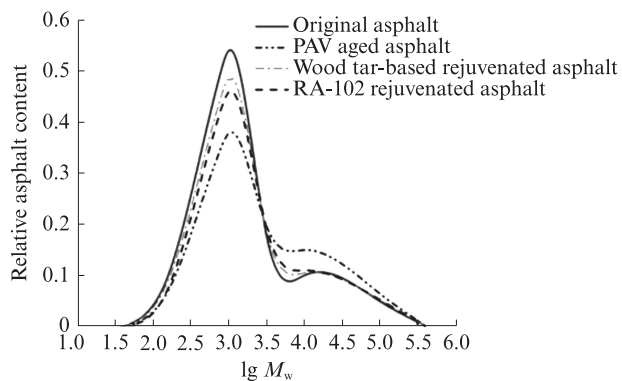


图6 沥青老化/再生前后重均相对分子质量微分布曲线
Fig. 6 Differential distribution curves of average relative molecular mass of asphalt before and after aged/rejuvenated

根据相关研究^[17], 图6可大致分为3部分: 相对分子质量较低($\lg M_w < 3.602$)、相对分子质量居中($3.602 < \lg M_w < 3.903$)、相对分子质量较高($\lg M_w > 3.903$). 在相对分子质量较低时, 4种沥青中的沥青相对含量由大到小排序为原样沥青 > 木焦油基再生沥青 > RA-102 再生沥青 > 老化沥青, 表明再生剂的加入可提高小分子物质的相对含量, 而小分子物质间的相互作用力较小, 其相对含量越多, 则沥青在低温

下越能更好地相对移动, 使其能在较低的温度下保持足够的流动性, 从而具有较好的低温延展性; 同时, 小分子物质间的内聚力较小, 使得沥青的延度较大^[17]. 在相对分子质量较高时, 4种沥青中的沥青相对含量由大到小排序为老化沥青 > RA-102 再生沥青 > 木焦油基再生沥青 > 原样沥青. 大分子物质在沥青中相对含量的增加意味着分子间的相互作用增强, 沥青分子间的黏聚力增强, 分子间相对运动减弱, 在宏观上即表现为延度和蠕变速率的下降、劲度模量的上升. 由图6可以看出, 木焦油基再生剂可降低老化沥青中大分子物质的相对含量, 使各物质相对含量趋于原样沥青, 从而恢复老化沥青的低温抗裂性能.

2.6 FTIR 试验结果

各沥青结合料 FTIR 试验结果如图7所示. 选取可表征沥青老化程度的羰基(C=O)和亚砷基(S=O)官能团作为评价指标, 验证再生剂对老化沥青低温性能的恢复作用. 由图7可见, 与原样沥青相比, 老化沥青在 760、1 028、1 650、2 850 cm^{-1} 附近存在明显的吸收峰. 其中: 760 cm^{-1} 附近为苯环三取代的吸收峰; 1 028 cm^{-1} 附近为亚砷的吸收峰; 1 650 cm^{-1} 附近为酮类的吸收峰; 2 850 cm^{-1} 附近的一 CH_2 —对称收缩和一 CH_3 对称收缩增强明显, 表明在老化过程中这几种基团的振动都有不同程度的增强. 因此, 沥青老

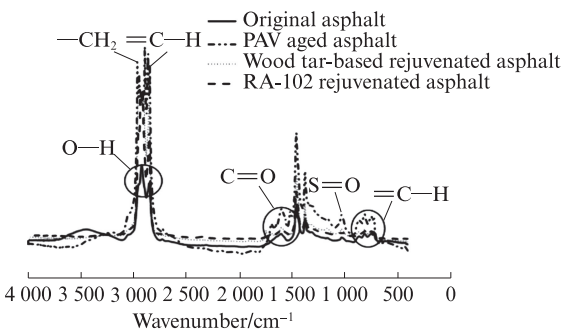


图7 各沥青 FTIR 试验结果
Fig. 7 FTIR test result of each asphalt

化过程中发生了化学反应,使分子链断裂或双键、三键发生加成反应,形成了一 CH_3 — CH_2 —峰强度的提高说明沥青在老化过程中有较多的短链碳氢化合物发生加成聚合反应,生成了长链化合物,即芳香族化合物向沥青质转变^[18]。

与老化沥青相比,再生沥青在 $720\sim 880\text{ cm}^{-1}$ 附近的C—H键振动强度减弱明显,代表亚砷基的S=O键($1\ 030\text{ cm}^{-1}$ 处)振动强度和代表羰基的C=O键($1\ 745\text{ cm}^{-1}$ 处)振动强度均减弱明显,表明2种再生剂均与老化沥青发生了化学反应。再生剂中的芳香类物质与沥青有很好的相容性,能充分溶解沥青质,起到再生老化沥青的作用。此外,再生沥青在 $2\ 850\sim 3\ 000\text{ cm}^{-1}$ 附近的O—H键振动强度也有明显变化,

这是因为再生剂中含有较多轻质油分,可补充老化沥青中缺失的小分子组分,因而起到降低黏度、提高黏附性的效果。

为进一步明确沥青老化/再生前后羰基(C=O)和亚砷基(S=O)峰强度的变化,根据下式计算特征官能团的峰强度^[19]:

$$I_{\text{C=O}} = \frac{\text{羰基峰值面积}(1\ 700\text{ cm}^{-1})}{\text{峰值面积}(\sum 600\sim 2\ 000\text{ cm}^{-1})} \quad (5)$$

$$I_{\text{S=O}} = \frac{\text{亚砷基峰值面积}(1\ 030\text{ cm}^{-1})}{\text{峰值面积}(\sum 600\sim 2\ 000\text{ cm}^{-1})} \quad (6)$$

式中: $I_{\text{S=O}}$ 为亚砷指数; $I_{\text{C=O}}$ 为羰基指数,其值越大,沥青老化程度越深。

各沥青特征官能团指数计算结果见表7。

表7 各沥青特征官能团指数计算结果

Table 7 Characteristic functional group index of each asphalt

Characteristic functional group index	Original asphalt	PAV aged asphalt	Wood tar-based rejuvenated asphalt	RA-102 rejuvenated asphalt
$I_{\text{C=O}}$	0.092 31	0.108 21	0.102 03	0.102 29
$I_{\text{S=O}}$	0.043 50	0.060 13	0.050 78	0.049 30

由表7可知,与原样沥青相比,老化沥青的 $I_{\text{C=O}}$ 值和 $I_{\text{S=O}}$ 值分别提高了17.22%和38.23%,表明老化作用可显著提高亚砷基和羰基峰强度。再生剂的加入可显著降低2种特征官能团的峰强度。与老化沥青相比,木焦油基再生沥青的 $I_{\text{C=O}}$ 值和 $I_{\text{S=O}}$ 值分别降低了5.71%和15.55%,RA-102再生沥青的对应值分别降低了5.47%和18.01%。因此,2种再生剂都可降低老化沥青的亚砷基和羰基峰强度,有效抑制碳键和硫键的氧化,进而恢复沥青的低温抗裂性能。

2.7 灰色关联度分析

为评价沥青各性能指标与低温抗裂性能间的相

关性,采用灰色关联度分析各指标间的关联程度。选取试验得到的 $-12\text{ }^{\circ}\text{C}$ 劲度模量 S 值、蠕变速率 m 值和延度作为向量的母序列,各沥青玻璃化转变温度 T_g 、结晶度 F_c 、凝胶指数 I_c 、沥青质含量、胶质含量、饱和分含量、芳香分含量、重均相对分子质量 M_w 、分散系数 d 、亚砷指数 $I_{\text{S=O}}$ 和羰基指数 $I_{\text{C=O}}$ 作为子序列进行关联度分析。分析结果见表8。

由表8可知,与各沥青低温抗裂性能指标关联度最大的指标分别为芳香分含量、沥青质含量、 $I_{\text{C=O}}$ 值、 $I_{\text{S=O}}$ 值和 I_c 值,表明这些参数可较好地反映沥青低温抗裂性能。具体而言,蠕变速率 m 与芳香分含量的关

表8 沥青劲度模量、蠕变速率和延度的影响因素关联度分析结果

Table 8 Correlation analysis results of influence factors of stiffness modulus, creep rate and ductility of asphalt

Influencing factor of m	Gray correlation	Influencing factor of S	Gray correlation	Influencing factor of ductility	Gray correlation
Aromatics content	0.976 1	Asphaltene content	0.918 9	Aromatics content	0.918 5
$I_{\text{C=O}}$	0.671 3	I_c	0.916 6	$I_{\text{C=O}}$	0.711 9
$I_{\text{S=O}}$	0.649 9	Colloid content	0.900 2	$I_{\text{S=O}}$	0.673 0
F_c	0.620 5	F_c	0.897 7	Saturates content	0.672 0
I_c	0.614 5	T_g	0.896 4	F_c	0.643 4
M_w	0.601 9	d	0.873 4	I_c	0.632 3
d	0.600 8	M_w	0.868 7	M_w	0.627 0
Asphaltene content	0.599 0	$I_{\text{S=O}}$	0.862 3	d	0.626 1
Colloid content	0.587 0	$I_{\text{C=O}}$	0.824 3	Asphaltene content	0.623 3
Saturates content	0.571 7	Saturates content	0.660 6	Colloid content	0.621 0
T_g	0.565 7	Aromatics content	0.582 4	T_g	0.605 7

联度可达 0.976 1, 延度与芳香分含量的关联度为 0.918 5, 表明芳香分有利于改善沥青的蠕变速率和延度, 能很好地反映沥青的低温性能, 这一结论与已有的研究^[20]相一致. 结合 SARA 测试结果, 木焦油基再生沥青中含有较多的芳香分, 而芳香分有利于提升沥青的相容性, 且从溶解度参数的角度来看, 芳香分与沥青质有相似的溶解度参数和溶解其他组分的能力^[21], 可显著降低老化沥青中溶质与溶剂的溶解度参数差, 从而使沥青维持均匀稳定的状态.

碳基指数 $I_{C=O}$ 和亚砷指数 $I_{S=O}$ 与各低温指标间的关联度均在 0.64 以上, 表明这 2 个指标均可在一定程度上反映沥青的低温性能. 结合 FTIR 测试结果, 木焦油基再生剂可与老化沥青发生化学反应, 抑制碳键和硫键的氧化, 降低沥青的老化程度, 使得沥青在低温下的应力松弛能力和流动性得到恢复, 从而恢复沥青的低温性能.

劲度模量 S 与沥青质含量、胶质含量、凝胶指数 I_C 、结晶度 F_C 有较高的关联度, 表明沥青质和胶质含量的提高会影响沥青的劲度模量. 沥青质和胶质在低温下呈脆性, 其极性官能团对沥青分子间的排列起支配作用^[15]. 结合 SARA 测试结果可以判断, 沥青质和胶质含量的提高使得沥青分子间的作用力增强, 流动性减弱, 进而削弱沥青的低温抗裂性能. 综合 DSC 测试结果, 老化沥青中加入再生剂后, 其 T_g 值显著降低, 沥青分子在低温下“冻结”的温度也随之降低, 其变形能力增强, 从而降低了沥青在低温下开裂的风险. 而 S 值与 F_C 间较高的关联度验证了将 F_C 作为评价沥青低温性能指标的可行性, 且沥青分子在低温下因结晶导致分子间运动受阻, 温度应力不可分散, 导致温度应力较大, 沥青的劲度模量也随之增大.

综上, 木焦油再生剂可有效抵抗老化对沥青低温性能的影响. 从宏观角度来看, 再生剂的加入改善了沥青的流动性, 提高了沥青的应力松弛能力, 调和了沥青的组分^[22], 从而提高了沥青的低温抗裂性能. 从微观角度来看, 再生剂的加入可有效抵抗沥青的氧化反应, 增强沥青分子链间的柔韧性并降低分子间的作用力, 进而降低低温对沥青的不利影响. 另外, 木焦油基再生剂可在老化沥青中发挥增溶作用, 降低其表面张力, 提高二者的相容程度, 促使沥青中的分子团分散、流动、相容, 进而与老化沥青发生反应, 形成较为稳定的体系^[3]. 这种体系可有效抵抗低温对沥青的破坏作用, 防止沥青中轻质组分的挥发, 从而提高结构沥青含量, 增强沥青的低温抗裂性能.

3 结论

(1) 再生剂的加入可有效恢复老化沥青的低温变形能力及应力松弛能力, 较大程度地抵抗低温对老化沥青产生的不利影响, 但难以完全恢复至原样沥青水平.

(2) 木焦油基再生剂可显著降低老化沥青的脆性与结晶度, 且可在低温下抑制沥青结晶并提高分子链的柔韧性, 进而改善应力松弛效应, 提高沥青延度.

(3) 木焦油基再生剂可调和老化沥青组分并调节其胶体结构, 有效改善沥青相对分子质量的集中程度, 减弱分子间的作用力, 降低大分子物质的相对含量.

(4) 木焦油基再生剂可与老化沥青发生化学反应, 降低其亚砷指数和碳基指数, 并抑制碳键和硫键的氧化.

(5) 再生沥青各性能参数与其低温性能间的关联度差异较大, 因此, 未来需建立再生剂类型和性能、再生沥青配比和再生沥青低温性能恢复间的多参数综合评价体系和指标, 以实现针对不同再生沥青低温抗裂性能的定向调控.

参考文献:

- [1] MOGHADDAM T B, BAAJ H. The use of rejuvenating agents in production of recycled hot mix asphalt: A systematic review [J]. *Construction and Building Materials*, 2016, 114: 805-816.
- [2] 王杰, 秦永春, 曾蔚, 等. 多次再生沥青混合料沥青组分迁移及其性能[J]. *建筑材料学报*, 2020, 23(1): 77-84.
WANG Jie, QING Yongchun, ZENG Wei, et al. Asphalt component migration and mixture properties investigation for repeated recycled asphalt mixture [J]. *Journal of Building Materials*, 2020, 23(1): 77-84. (in Chinese)
- [3] 马涛, 黄晓明, 张久鹏. 基于材料复合理论的老化沥青再生规律[J]. *东南大学学报(自然科学版)*, 2008, 38(3): 520-524.
MA Tao, HUANG Xiaoming, ZHANG Jiupeng. Recycling law of aging asphalt based on material composite theory [J]. *Journal of Southeast University (Natural Science)*, 2008, 38(3): 520-524. (in Chinese)
- [4] 谭忆秋, 符永康, 纪伦, 等. 橡胶沥青低温评价指标[J]. *哈尔滨工业大学学报*, 2016, 48(3): 66-70.
TAN Yiqiu, FU Yongkang, JI Lun, et al. Low-temperature evaluation index of rubber asphalt [J]. *Journal of Harbin Institute of Technology*, 2016, 48(3): 66-70. (in Chinese)
- [5] MOKHTARI A, DAVID L H, WILLIAMS R C, et al. A

- novel approach to evaluate fracture surfaces of aged and rejuvenator-restored asphalt using cryo-SEM and image analysis techniques[J]. Construction and Building Materials, 2017, 133:301-313.
- [6] 丁海波, 邱延峻, 王文奇, 等. 废机油底渣对沥青的不利影响及机理初探[J]. 建筑材料学报, 2017, 20(4):646-650.
DING Haibo, QIU Yanjun, WANG Wenqi, et al. Adverse effect of waste engine oil bottom on asphalt and its mechanism [J]. Journal of Building Materials, 2017, 20(4):646-650. (in Chinese)
- [7] 李汝凯, 丁海波, 孙潜. 废机油底渣再生剂对老化沥青低温性能影响[J]. 建筑材料学报, 2020, 23(3):657-663.
LI Rukai, DING Haibo, SUN Qian. Effect of waste engine oil bottom on the performance of aged asphalt [J]. Journal of Building Materials, 2020, 23(3):657-663. (in Chinese)
- [8] ZAUMANIS M, MALLICK R B, POULIKAKOS L, et al. 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] ZAUMANIS M, MALLICK R B, FRANK R. Evaluation of different recycling agents for restoring aged asphalt binder and performance of 100% recycled asphalt [J]. Materials and Structures, 2015, 48(8):2475-2488.
- [10] 刘俊怀, 夏余平, 袁建, 等. 杨木剩余物功能化粉末工艺性能研究[J]. 中南林业科技大学学报, 2019, 39(10):139-144.
LIU Junhuai, XIA Yuping, YUAN Jian, et al. Technological properties of poplar residues functionalized powder [J]. Journal of Central South University of Forestry & Technology, 2019, 39(10):139-144. (in Chinese)
- [11] YANG X, YOU Z P, DAI Q L, et al. Mechanical performance of asphalt mixtures modified by bio-oils derived from waste wood resources [J]. Construction and Building Materials, 2014, 51:424-431.
- [12] ZHANG X F, ZHU J C, WU C F, et al. Preparation and properties of wood tar-based rejuvenated asphalt [J]. Materials, 2020, 13(5):1123.
- [13] 耿韩, 李立寒, 张磊. 高模量沥青低温抗裂性能的评价指标 [J]. 建筑材料学报, 2018, 21(1):98-103.
GENG Han, LI Lihan, ZHANG Lei. Indicators for low temperature cracking resistance of high modulus asphalt binders [J]. Journal of Building Materials, 2018, 21(1):98-103. (in Chinese)
- [14] NASKAR M, CHAKI T K, REDDY K S. Effect of waste plastic as modifier on thermal stability and degradation kinetics of bitumen/waste plastics blend [J]. Thermochimica Acta, 2010, 509(1/2):128-134.
- [15] PETERSEN J C, GLASER R. Asphalt oxidation mechanisms and the role of oxidation products on age hardening revisited [J]. Road Materials and Pavement Design, 2011, 12(4):795-819.
- [16] 董元彦, 路福绥, 唐树戈, 等. 物理化学[M]. 8版. 北京: 科学出版社, 2016.
DONG Yuanyan, LU Fusui, TANG Shuge, et al. Physical chemistry [M]. 8th ed. Beijing: Science Press, 2016. (in Chinese)
- [17] PENG C, GUO C, YOU Z, et al. The effect of waste engine oil and waste polyethylene on UV aging resistance of asphalt [J]. Polymers, 2020, 12(3):602-621.
- [18] 陈静云, 邱隆亮. SBS改性沥青老化与再生机理的红外光谱 [J]. 沈阳建筑大学学报(自然科学版), 2012, 28(5):859-864.
CHEN Jingyun, QIU Longliang. Analysis of the mechanism of aging and regeneration of SBS modified asphalt based on the infrared spectrum [J]. Journal of Shenyang Jianzhu University (Natural Science), 2012, 28(5):859-864. (in Chinese)
- [19] ZHANG D, CHEN M Z, WU S P, et al. Analysis of the relationships between waste cooking oil qualities and rejuvenated asphalt properties [J]. Materials, 2017, 10(5):508-524.
- [20] 马晓燕, 陈华鑫, 张星宇, 等. SBS改性沥青低温流变性与原材料性能相关性研究 [J]. 材料导报, 2018, 32(22):3885-3890.
MA Xiaoyan, CHEN Huaxin, ZHANG Xinyu, et al. An analysis over the correlation between low temperature rheological properties of SBS-modified asphalt and raw materials' performance parameters [J]. Materials Reports, 2018, 32(22):3885-3890.
- [21] 张永兴, 熊出华, 凌天清. 再生剂与老化沥青微观作用机理 [J]. 土木建筑与环境工程, 2010, 32(6):55-59.
ZHANG Yongxing, XIONG Chuhua, LING Tianqing. Micro-mechanism between recycling agent and aged asphalt [J]. Journal of Civil, Architectural & Environmental Engineering, 2010, 32(6):55-59. (in Chinese)
- [22] 曾凡奇, 黄晓明, 李海军. 沥青性能的DSC评价方法 [J]. 交通运输工程学报, 2005, 5(4):37-42.
ZENG Fanqi, HUANG Xiaoming, LI Haijun. Evaluation method of differential scanning calorimetry for asphalt performance [J]. Journal of Traffic and Transportation Engineering, 2005, 5(4):37-42. (in Chinese)