

DOI: 10.19951/j.cnki.1672-9331.20220406003

文章编号: 1672-9331(2023)05-0084-10

引用格式: 刘璐, 崔亚楠, 崔树宇. 再生剂在老化沥青中扩散行为的多尺度研究[J]. 长沙理工大学学报(自然科学版), 2023, 20(5): 84-93.

Citation: LIU Lu, CUI Ya'nan, CUI Shuyu. Multi-scale study on the diffusion behavior of regenerant in aged asphalt [J]. J Changsha Univ Sci Tech (Nat Sci), 2023, 20(5): 84-93.

再生剂在老化沥青中扩散行为的多尺度研究

刘璐^{1,2}, 崔亚楠^{1,2}, 崔树宇³

(1. 内蒙古工业大学 内蒙古自治区土木工程结构与力学重点实验室, 内蒙古自治区 呼和浩特 010051; 2. 内蒙古工业大学 土木工程学院, 内蒙古自治区 呼和浩特 010051; 3. 呼和浩特市市政工程设计研究院有限公司, 内蒙古自治区 呼和浩特 010010)

摘要:【目的】深入了解再生剂在老化沥青中的扩散行为及影响因素。【方法】以紫外老化和热氧老化沥青为研究对象, 通过动态剪切流变(dynamic shear rheological, DSR)试验研究了再生剂在老化沥青中的扩散规律, 从而得到表征扩散程度的相对指标——复数模量恢复率, 并分析了老化方式、扩散温度、扩散时间对扩散程度的影响。在微观层面通过原子力显微镜(atomic force microscope, AFM)和傅里叶变换红外光谱(Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR)及热重(thermogravimetric, TG)试验对再生剂-老化沥青扩散体系进行测试, 并对宏微观指标进行皮尔逊相关性分析。【结果】DSR试验结果表明, 再生剂在老化沥青中存在扩散梯度; 在相同的扩散条件下, 再生剂在紫外老化沥青中的扩散程度比在热氧老化沥青中的大; 扩散温度越高, 扩散时间越长, 再生剂的扩散现象越明显。微观试验结果表明, 随着扩散进程的持续, 再生剂对老化沥青黏弹性能有较好的恢复, 使老化沥青内部的轻质组分得到补充, 从而恢复沥青性能。皮尔逊相关性分析结果表明, 宏微观指标具有良好的相关性。【结论】采用宏微观相结合的试验方法来研究再生剂在老化沥青中的扩散行为是一种可行的方法。

关键词: 再生剂; 再生沥青; 扩散行为; 原子力显微镜(AFM); 傅里叶红外光谱(FTIR)试验; 热重(TG)试验
中图分类号: U414 **文献标志码:** A

0 引言

近年来, 我国大多数沥青路面已经进入了养护和维修阶段, 沥青路面在翻修过程中会产生大量的废旧沥青混合料, 若不对这些废料加以循环再处理, 不仅会造成资源浪费, 而且将严重污染环境。因此, 为了节约资源、节省费用、保护生态环境, 废旧沥青混合料的再生变得十分有意义。回收沥青路面材料(reclaimed asphalt pavement, RAP)再生技术的关键是恢复老化沥青的性能。在评价再生剂对老化沥青的恢复效果时, 通常对再生沥青的性能进行评价, 然而这种做法忽视了再生剂-老化沥青界面的扩散行为。研究结果表

明, 再生剂一般通过搅拌作用分散在旧沥青混合料中, 并吸附在RAP颗粒表面, 然后通过扩散逐步向老化沥青内部转移, 进而使老化沥青性能得到改善^[1]。因此, 再生剂的扩散行为对老化沥青的再生效果起着关键性作用^[2], 再生剂在老化沥青中的扩散特性被广泛关注和研究。

目前, 关于再生剂扩散行为的研究分为两类: 一类是基于传质模型和扩散模型, 依据老化沥青的黏度变化、针入度变化及质量变化等对再生剂的扩散效果进行评价。祁文洋等^[3]基于菲克定律利用软化点试验结果得到的扩散系数来评价再生剂的扩散程度, 发现再生剂在老化沥青内的扩散程度随沥青老化程度的增大而降低, 此外, 温度和时间可以增加提升再生剂的扩散程度。詹从明

收稿日期: 2022-04-06; 修回日期: 2022-05-31; 接受日期: 2022-05-31

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(52168063); 内蒙古自治区高等学校“青年科技英才计划”资助项目(NJYT-19-A19)

通信作者: 崔亚楠(1974—)(ORCID: 0009-0004-6304-6142), 女, 教授, 主要从事道路工程材料方面的研究。

E-mail: nmgcuiyanan@163.com

等^[4]通过25℃针入度试验研究了再生剂在老化沥青中的扩散性能,发现在100℃扩散温度下养护4h可较好地恢复沥青性能。另一类是从微观角度进行分析的方法,如傅里叶变换红外光谱(Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR)试验、原子力显微镜(atomic force microscope, AFM)观测以及分子动力学模拟等。XIAO等^[5]利用分子动力学模拟手段建立了再生剂模型,研究结果表明,再生剂对在压力老化试验仪(pressure aging vessel, PAV)老化的沥青的性能恢复较为明显,而对旋转薄膜烘箱试验(rolling thin-film oven test, RTFOT)老化的沥青的性能恢复有限。沈凡等^[6]通过微观手段(AFM等)评价了不同再生剂在老化沥青内的扩散规律,研究结果表明,再生剂的再生效果随着扩散深度的增大而逐渐减弱,并且油溶性的分散组分可提升改性再生剂的扩散效果。KARLSSON等^[7-8]通过FTIR试验研究了温度、再生剂黏度对再生剂扩散现象的影响,研究结果表明,再生剂的黏度越大,扩散速率越低,另外,温度和沥青膜厚度对再生剂的扩散速率也有显著影响。

以上研究均集中于采用常规性能指标的变化或利用微观试验手段来评价再生剂的扩散行为,但这些方法往往只是从单一的角度进行了分析,具有一定的片面性和局限性,不能全面评价再生剂的扩散特性。本研究通过宏微观相结合的试验手段,针对在紫外线老化箱(ultraviolet aging oven, UV)老化的紫外老化沥青和在PAV老化的热氧老化沥青,通过自行设计的扩散试验制备再生沥青,采用动态剪切流变(dynamic shear rheological, DSR)试验方法测试再生沥青在不同老化方式、扩散温度、扩散时间下的流变学指标,以此研究老化沥青中再生剂的扩散规律。利用AFM、FTIR试验对不同扩散条件下再生沥青的微观力学特性及官能团变化进行观测,进一步探讨再生剂的扩散机理,通过热重(thermogravimetric, TG)试验评价不同扩散条件下再生沥青的热稳定性,以此用多尺度来评价再生剂在老化沥青中的扩散行为。该研究对正确认识实际工程中再生剂在老化沥青中的扩散过程、再生剂与老化沥青的微观作用机理以及更加准确预测再生沥青的路用性能,改善再生沥青品质具有重要的理论与实际意义。

1 试验

1.1 原材料

本研究选用盘锦90#基质沥青作为原材料,其基本技术指标见表1。

表1 沥青的基本技术指标

Table 1 Basic technical indicators of asphalt

沥青技术指标	结果	技术要求
针入度(25℃, 5 s, 100 g)/0.1 mm	85	80 ~ 100
针入度指数	-0.082	-1.8 ~ +1.0
软化点/℃	48.3	>42
延度(5℃, 5 cm/min)/cm	>100	>20
动力黏度(60℃)/(Pa·s)	175	>140

本研究选用的再生剂为常州信拓路面改性材料有限公司生产的XT-1型沥青再生剂,其主要性能指标见表2。

表2 沥青再生剂的基本性能指标

Table 2 Basic performance indicators of asphalt regenerant

测试项目	XT-1性能指标	实测值
60℃黏度/cSt	50 ~ 200	195
饱和分质量分数/%	≤30	28.5
芳香分质量分数/%	>60	70
闪点/℃	>160	226
15℃密度/(g·cm ⁻³)	0.95 ~ 1.10	0.97

1.2 试样制备

1.2.1 老化沥青的制备

1) 热氧老化沥青制备步骤如下:按照《公路工程沥青及沥青混合料试验规程》(JTG E20—2011)中沥青薄膜加热试验制备短期老化沥青试样,具体如下:将(50.0±0.5)g的沥青注入盛样皿形成均匀薄膜,转盘的旋转速度设置为(5.5±1.0) r/min,并在(163±1)℃的温度下保持5h。随后,将短期老化沥青试样置于室内密闭压力老化容器内,待仪器升温至95℃后,将仪器空气压力设置为(21.0±0.1) MPa,并在100℃的条件下运行20h。

2) 紫外老化沥青的制备步骤如下:将短期老化后的沥青试样放在RGT-UVAH-365F型紫外老化试验箱进行紫外老化。具体参数设定如下:沥青试样质量为(50.0±0.5)g,光源为1000W的汞灯,汞灯表面与沥青试样表面间隔35cm,平均照射强度为500W/m²,老化时间为233h(内蒙古地

区一年辐射量为 420 MJ/m^2 。根据能量等效原则,即室内紫外光辐射强度 \times 室内照射时间=自然紫外光辐射强度 \times 室外照射时间,最终得到老化时间为 $233 \text{ h}^{[9]}$,试验温度选取与路面温度接近的 $50 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

1.2.2 扩散试样的制备

以直径为 10 mm 、高度为 150 mm 的试管为扩散容器,首先,在其底部倒入 4 cm 厚的老化沥青,竖直放置,自然冷却 30 min ,然后在上半部分倒入 4 cm 厚的 XT-1 再生剂样品,试管口采用耐高温硅胶瓶塞密封,于室温下静置 1 h 。然后,将试管分别放入温度为 105 、 135 、 $165 \text{ }^\circ\text{C}$ 的烘箱中,在每个烘箱中分别烘烤 2 、 4 、 8 h 进行扩散试验,取出后自然冷却 20 min ,最后置入 $-10 \text{ }^\circ\text{C}$ 冰箱内冷却 30 min 。在再生剂与老化沥青界面以下每隔 1 cm 截取一段沥青试样,共截取两段(上层及下层)再生沥青,扩散示意图如图 1 所示。

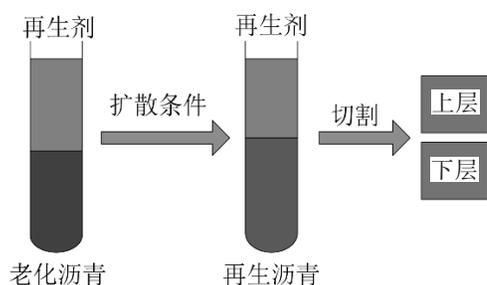


图1 再生剂-老化沥青扩散示意图

Fig. 1 Schematic drawing of regenerant-aging asphalt diffusion

1.3 试验方法

1.3.1 动态剪切流变(DSR)试验

本研究以原样沥青、老化沥青及不同扩散条件下获得的上、下两层再生沥青为研究对象,采用 DHR-1 动态流变剪切仪对各沥青的中温流变性能进行测试,试验按照《公路工程沥青及沥青混合料试验规程》(JTG E20—2011)中的 DSR 试验要求,在 16 、 22 、 28 和 $34 \text{ }^\circ\text{C}$ 下进行温度扫描,角频率选为 10 rad/s ,试验施加的应变设定为 1% 。

1.3.2 微观分析试验

以原样沥青、老化沥青及不同扩散条件下获得的上、下两层再生沥青为研究对象,利用 AFM 对各沥青的微观力学特性进行研究;通过 FTIR 试验对各沥青的化学官能团变化情况进行分析;利用 TG 分析仪对各沥青的热稳定性进行探讨。AFM 观测采用热熔法制备沥青试样,探针选用

RTESPA-150,扫描模式为德国 BRUKE 公司推出的 PeakForce QNM 模式,扫描区域为 $15 \text{ } \mu\text{m} \times 15 \text{ } \mu\text{m}$,分辨率为 512×512 ,在室温下进行观测。FTIR 试验采用 HF-03 沥青快速分析仪进行检测,对沥青试样进行 32 次扫描,仪器分辨率设定为 4 cm^{-1} ,扫描范围控制在 $650 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$,仪器的预热温度为 $60 \text{ }^\circ\text{C}$,且保持测试环境干燥。TG 试验的加热速率设定为 $10 \text{ }^\circ\text{C/min}$,升温范围设定为 $40 \sim 900 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

2 结果

2.1 DSR 试验结果分析

考虑到沥青材料具有显著的黏弹特性,其流变学黏弹性参数复数模量 G^* 易于测量且试验敏感性较强,因此采用 G^* 作为再生剂-老化沥青扩散体系性能变化规律的表征参数。

表 3 为沥青老化前后的温度扫描试验结果。由表 3 可知,复数模量 G^* 随扫描温度的升高而逐渐降低。相比于原样沥青,相同温度下老化沥青的 G^* 明显要大,原因在于老化导致了沥青复数模量中的弹性成分增大,黏性成分减少,且热氧老化沥青的 G^* 比紫外老化沥青的大,这表明紫外老化对沥青的老化作用弱于热氧老化的作用。对比各扫描温度下的 G^* 可以发现, $16 \text{ }^\circ\text{C}$ 下沥青更容易产生疲劳,因此为便于分析,本试验选用不同扩散条件下再生沥青在 $16 \text{ }^\circ\text{C}$ 下的 G^* 来分析各因素对再生剂-老化沥青扩散体系性能的影响。

表3 沥青老化前后的复数模量

Table 3 Complex modulus of asphalt before and after aging

沥青类型	各扫描温度下的 G^*/kPa			
	$16 \text{ }^\circ\text{C}$	$22 \text{ }^\circ\text{C}$	$28 \text{ }^\circ\text{C}$	$34 \text{ }^\circ\text{C}$
原样沥青	2 638.51	928.12	319.38	111.48
热氧老化沥青	7 461.56	3 189.24	1 294.30	505.91
紫外老化沥青	3 333.98	1 188.40	415.06	145.54

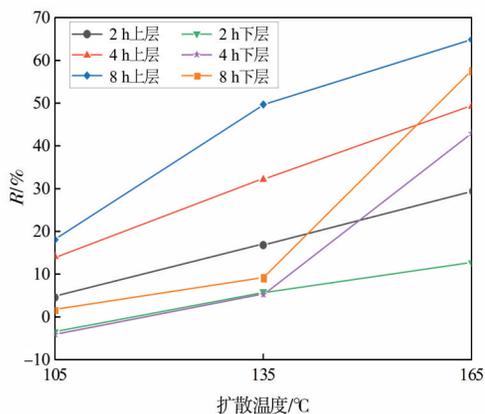
2.2 再生剂在老化沥青中扩散行为的影响因素分析

为了更直观地分析再生剂在老化沥青中的扩散规律,以再生剂未发生扩散时老化沥青的复数模量 G_0 作为基准值,然后根据式(1)计算不同扩散条件下再生沥青的复数模量恢复率 R ,并用其表征

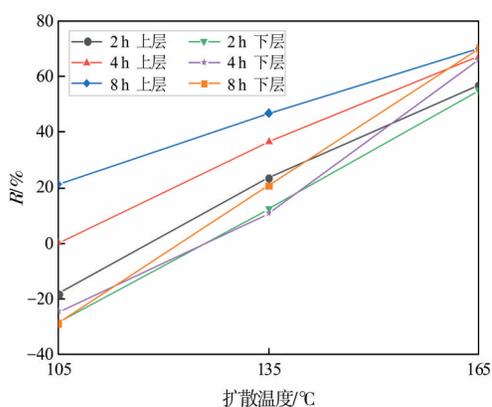
扩散程度。再生剂在热氧老化和紫外老化两种老化沥青中的扩散程度如图2所示。

$$R = \frac{G_0 - G_i}{G_0} \quad (1)$$

式中: G_i 为不同扩散条件下再生沥青的复数模量。



(a) 再生热氧老化沥青



(b) 再生紫外老化沥青

图2 不同扩散条件下再生沥青的复数模量恢复率

Fig. 2 Complex modulus recovery ratio of regenerated asphalt under different diffusion conditions

2.2.1 老化方式对扩散程度的影响

由图2可以看出,再生热氧老化沥青的复数模量恢复率 R 普遍比再生紫外老化沥青的低,这表明再生剂在紫外老化沥青中的扩散能力比在热氧老化沥青中的强,这是由于与紫外老化沥青相比,热氧老化沥青的老化程度更高,沥青内部的轻质组分损失较多,重质组分含量显著增加,导致沥青的温度敏感性变差且内部黏性较高,不利于再生剂的扩散。对比再生沥青的上、下层可以发现,下层沥青的 R 偏小,这是因为在扩散过程中,上层老化沥青中的沥青质吸附了再生剂内的极性组分,导致再生剂从上层扩散到下层的通道变小,进而

大幅度降低了再生剂的扩散通量^[10]。

2.2.2 扩散温度对扩散程度的影响

由图2可以看出,在同一扩散时间下,当扩散温度较低时,再生沥青的 R 偏小,表明再生剂在较低温度下的扩散现象不显著,对沥青性能的恢复效果较差,但随着温度的不断升高,再生剂的扩散程度逐渐增大。以图2(a)中的上层沥青为例,在8 h的扩散时间下,上层沥青在105 °C的 R 值为18.4%,而当温度升至165 °C时, R 值增加至63.8%。分析其原因为再生剂向老化沥青中的扩散可看作布朗运动,当扩散温度逐渐升高时,分子间的运动更为剧烈,因此加强了扩散作用^[11]。此外,温度对再生剂和沥青的黏度会产生影响,高温条件下黏度偏低,分子间的作用力逐渐减小,有利于扩散行为的进行^[10]。

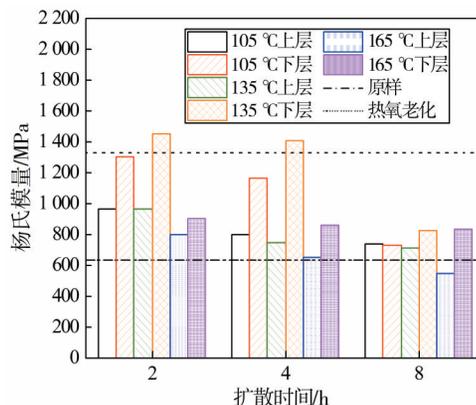
2.2.3 扩散时间对扩散程度的影响

由图2可以看出,在同一扩散温度下,当扩散时间不断增加时,再生沥青的 R 值逐渐增大,表明增加扩散时间有利于再生剂在老化沥青中进行扩散。图2中部分 R 值为负数,这是因为再生剂在较低温度下或扩散初期并未出现明显的扩散现象,而加热造成沥青试样短时间内进一步老化,此时沥青的复数模量比未发生扩散时的高。

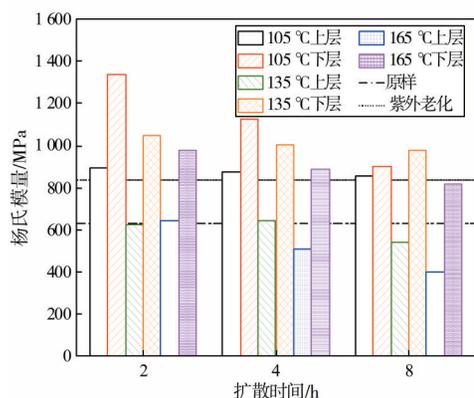
2.3 微观测试结果分析

2.3.1 杨氏模量

对原样沥青、老化沥青及不同扩散条件下上、下两层再生沥青的杨氏模量进行计算,取平均值进行分析,如图3所示。由图3可以看出,老化沥青的杨氏模量比原样沥青的大,这表明老化作用促使沥青内的黏性成分转化成弹性成分,沥青的弹性得以提高^[12]。其中,热氧老化沥青的杨氏模



(a) 再生热氧老化沥青



(b) 再生紫外老化沥青

图3 不同扩散条件下再生沥青的杨氏模量

Fig. 3 Young's modulus of regenerated asphalt under different diffusion conditions

量上升幅度较大,紫外老化沥青的杨氏模量变化相对较小,这说明紫外老化对沥青造成的损伤程度偏小,这与宏观结论是一致的。随着再生剂向老化沥青内扩散,再生沥青的杨氏模量逐渐降低,表明再生剂对老化沥青的黏性有较好的恢复作用,对沥青中的沥青质有较好的分散溶解能力^[13],从而使得再生沥青的杨氏模量变小。结合图3(a)和图3(b)可以看出,再生紫外老化沥青的杨氏模量变化更为明显,原因在于紫外老化程度较低,该沥青内部的轻质组分损失较少,沥青质和胶质含量比热氧老化沥青的少,沥青分子间作用力较弱,流动性较强,有利于再生剂的扩散。此外,下层沥青的杨氏模量恢复效果比上层沥青的弱,这也证实了宏观试验中再生剂存在扩散梯度这一结论。

2.3.2 红外光谱特征分析

对原样沥青、老化沥青及不同扩散条件下上、下两层再生沥青进行红外光谱(FTIR)测试,进而分析老化沥青再生前后其内部化学官能团的组成特征,并对再生剂的扩散机理进行探讨。

图4为基质沥青老化前后及再生剂的红外光谱图。由图4可以看出,沥青老化前后在波数为 2918 cm^{-1} 及 2850 cm^{-1} 附近出现了较大的峰值,此处的强吸收峰为饱和烷烃C—H伸缩振动特征峰, 1599 cm^{-1} 波数附近是烯烃C=C和C=O的伸缩振动峰, 1455 cm^{-1} 波数处的特征峰为C—H键的变形振动峰, 1373 cm^{-1} 波数处的吸收峰是脂肪族—CH₃和—CH₂—面内C—H弯曲振动的吸收峰。从XT-1再生剂的红外光谱图可以看出,再生剂的

红外吸收峰位置与原样沥青和老化沥青的几乎一致,这表明它们在组成成分上基本相同。为定量分析再生剂在老化沥青中扩散前后化学结构的变化,采用羰基指数 I_{Cl} 、芳香族指数 I_{Al} 来表征扩散过程中特定官能团的相对含量,并根据官能团指数的变化来探讨再生剂在老化沥青中的扩散机理。计算公式如下^[14]:

$$I_{\text{Cl}} = \frac{A_{\text{C=O}}}{A_{\text{C-H}}} \quad (2)$$

$$I_{\text{Al}} = \frac{A_{743}}{A_{\text{C-H}}} \quad (3)$$

式中: $A_{\text{C=O}}$ 为羰基的吸收峰面积; A_{743} 为 743 cm^{-1} 波数附近芳香族分子的特征峰面积; $A_{\text{C-H}}$ 为饱和C—H的弯曲振动吸收峰面积。对原样沥青、老化沥青及扩散后再生沥青的羰基指数 I_{Cl} 、芳香族指数 I_{Al} 进行计算,结果见表4~6。

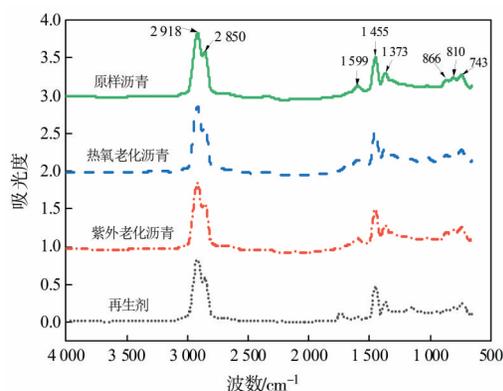


图4 沥青的FTIR图谱

Fig. 4 FTIR spectra of asphalt

表4 沥青老化前后的羰基指数和芳香族指数

Table 4 Carbonyl index and aromaticity index of asphalt before and after aging

沥青类型	I_{Cl}	I_{Al}
原样沥青	0.189	0.334
热氧老化沥青	0.241	0.313
紫外老化沥青	0.192	0.314

由表4可知,沥青经过热氧或紫外老化后羰基指数增大,芳香族指数降低。原因在于沥青经过热氧老化后,生成了羰基等使得沥青分子间相互缔合的极性基团,进而导致沥青变硬,模量增大^[15];紫外光的照射会使沥青内部的部分化学键发生断裂,提升了沥青的氧化活性,即更易被氧化成酮类、亚砷基等组分^[16]。与原样沥青相比,老化沥青的芳香族指数降低,主要是因为老化环境

中,沥青存在轻质组分挥发的情况,导致芳香分等轻质组分减少。

由表5可知,随着扩散进程的持续,再生沥青的羰基指数升高,这主要是因为XT-1再生剂中含有脂肪酸酮C=O,使再生沥青的羰基指数随着扩散的进行而逐渐增大,这表明沥青的再生技术并非发生了氧化反应的逆反应使C=O还原成C-H,而是增加了沥青中的轻质成分^[16],故羰基指数

不适合作为扩散过程中老化沥青再生程度的评价指标。由表6可知,芳香族指数的变化规律和羰基指数的一致,即随着再生剂的扩散呈递增趋势,这表明再生剂的扩散行为使其内部组分发生转移,进而补充了老化沥青内部缺失的轻质组分,使组分浓度得到调和,结构组分逐步恢复,再生效果逐步显现^[17]。

表5 不同扩散条件下再生沥青的羰基指数

Table 5 Carbonyl index of regenerated asphalt with different diffusion conditions

再生沥青类型	扩散时间/h	上层 I_{Cl}			下层 I_{Cl}		
		105 °C	135 °C	165 °C	105 °C	135 °C	165 °C
再生热氧老化沥青	2	0.239	0.243	0.267	0.243	0.239	0.262
	4	0.231	0.250	0.279	0.238	0.250	0.250
	8	0.233	0.278	0.306	0.235	0.252	0.288
再生紫外老化沥青	2	0.180	0.189	0.192	0.183	0.178	0.191
	4	0.184	0.199	0.198	0.179	0.187	0.186
	8	0.192	0.202	0.213	0.191	0.186	0.201

表6 不同扩散条件下再生沥青的芳香族指数

Table 6 Aromaticity index of regenerated asphalt with different diffusion conditions

再生沥青类型	扩散时间/h	上层 I_{AI}			下层 I_{AI}		
		105 °C	135 °C	165 °C	105 °C	135 °C	165 °C
再生热氧老化沥青	2	0.331	0.342	0.350	0.332	0.330	0.351
	4	0.339	0.358	0.386	0.342	0.342	0.361
	8	0.340	0.398	0.427	0.325	0.419	0.361
再生紫外老化沥青	2	0.312	0.328	0.330	0.317	0.314	0.320
	4	0.333	0.325	0.337	0.320	0.326	0.325
	8	0.328	0.355	0.350	0.321	0.328	0.339

2.3.3 热重(TG)试验分析

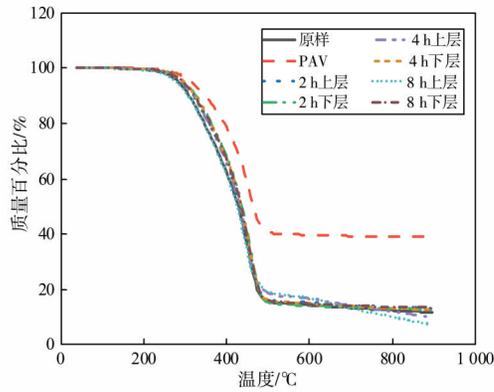
本试验以原样沥青、老化沥青及扩散现象较为明显的165 °C下扩散后的上、下两层再生沥青为研究对象,分析再生剂扩散前后沥青热稳定性的变化,各沥青的热重曲线如图5所示。

从图5可以看出,老化前后基质沥青及再生沥青的热重曲线变化规律基本一致。对于原样沥青而言,从190~490 °C,沥青质量开始呈减小趋势,主要是因为沥青中的轻质组分随着温度的升高逐渐挥发,而490 °C以后的热重曲线趋于稳定,表明沥青试样基本分解完毕。与原样沥青不同的是,老化沥青的起始热分解温度更高、热稳定性更好,且热氧老化沥青的略高于紫外老化沥青的,原因在于老化作用导致大分子沥青质含量增多,需要更高的温度对大分子进行分解^[18-20]。再生沥青的

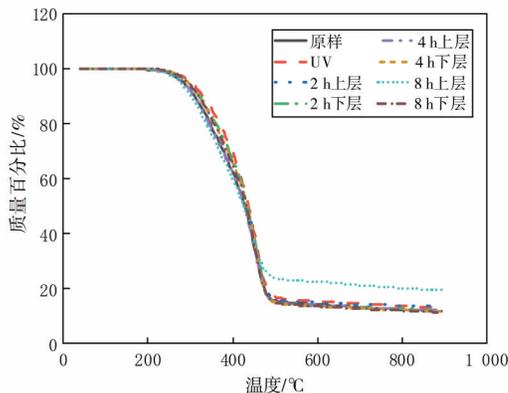
起始热分解温度比老化沥青的低且接近原样沥青的,有些甚至比原样沥青的温度还要低,这表明再生剂的掺入调节了老化对沥青组分的影响,沥青的热稳定性不断降低,原因在于再生剂是以轻质组分为主要成分的小分子物质,受热易发生分解^[21]。为了更直观地了解再生剂扩散前后沥青热稳定性的变化,选取各沥青质量损失为5%及10%时的温度 $T_{5\%}$ 、 $T_{10\%}$ 来判断各沥青热稳定性的差异,结果见表7。

由表7可知,老化沥青的 $T_{5\%}$ 、 $T_{10\%}$ 明显比原样沥青的大,其中热氧老化沥青的较紫外老化沥青的更大一些,这表明沥青老化后热稳定性得到提高,这与前面试验结论相一致。随着扩散时间的不断增加,沥青的 $T_{5\%}$ 、 $T_{10\%}$ 逐渐降低,且上层沥青的温度低于下层沥青的。结合红外光谱试验分析

可知,再生剂的掺入提高了沥青中轻质组分的含量,而轻质组分的含量对沥青前期的热稳定性能影响较大^[22],导致热分解温度降低。



(a) 再生热氧老化沥青



(b) 再生紫外老化沥青

图5 不同扩散条件下再生沥青的热重曲线

Fig. 5 Thermogravimetric curves of regenerated asphalt under different diffusion conditions

表8 两种再生沥青的皮尔逊相关性系数

Table 8 Pearson's correlation coefficient for two types of regenerated asphalt

R与杨氏模量的相关系数		R与芳香族指数的相关系数		R与 $T_{10\%}$ 的相关系数	
再生热氧老化沥青	再生紫外老化沥青	再生热氧老化沥青	再生紫外老化沥青	再生热氧老化沥青	再生紫外老化沥青
-0.999	-0.957	-0.993	-0.869	-0.841	-0.977

由表8可知,两种再生沥青的宏观指标和微观指标之间存在着极强的相关性。其中,再生热氧老化沥青的复数模量恢复率 R 与杨氏模量的相关系数达到了-0.999,而与芳香族指数及 $T_{10\%}$ 的相关系数略低一些,但也有较强的相关性, R 与再生紫外老化沥青微观尺度指标之间的相关性也表现出相同的规律。这表明可以通过微观尺度指标来预测宏观指标,采用宏微观相结合的试验方法研究再生剂在老化沥青中的扩散行为是一种可行的方法。

表7 不同扩散条件下再生沥青的 $T_{5\%}$ 、 $T_{10\%}$

Table 7 $T_{5\%}$ and $T_{10\%}$ of regenerated asphalt with different diffusion conditions

沥青类型	$T_{5\%}$	$T_{10\%}$
原样沥青	283.72	309.80
热氧老化沥青	315.57	348.18
紫外老化沥青	301.03	330.12
2 h 上层再生热氧老化沥青	292.25	320.09
2 h 下层再生热氧老化沥青	299.52	326.61
4 h 上层再生热氧老化沥青	291.75	319.84
4 h 下层再生热氧老化沥青	298.27	324.35
8 h 上层再生热氧老化沥青	279.96	307.55
8 h 下层再生热氧老化沥青	295.01	322.34
2 h 上层再生紫外老化沥青	292.25	319.33
2 h 下层再生紫外老化沥青	294.51	322.09
4 h 上层再生紫外老化沥青	280.96	308.05
4 h 下层再生紫外老化沥青	294.25	320.09
8 h 上层再生紫外老化沥青	275.44	301.03
8 h 下层再生紫外老化沥青	293.50	319.08

2.4 再生沥青宏微观指标的相关性分析

本节通过使用皮尔逊(Pearson)相关分析^[23]来建立再生沥青宏观指标与微观指标之间的联系,以165 °C下扩散时间为2、4、8 h的再生热氧老化沥青和再生紫外老化沥青的上层为研究对象,选取宏观尺度指标复数模量恢复率 R ,微观尺度指标杨氏模量、芳香族指数及质量损失为10%的温度 $T_{10\%}$ 进行皮尔逊相关性分析,结果见表8。

3 讨论

本研究从宏观角度通过DSR试验评价了再生剂在老化沥青中的扩散规律,并建立了基于复数模量的扩散程度的评价指标。从微观角度通过AFM、FTIR试验研究了不同扩散条件下再生沥青的微观力学特性及官能团变化情况,探讨了再生剂的扩散机理,并通过TG试验评价了不同扩散条

件下再生沥青的热稳定性。用宏微观相结合的试验方法研究了再生剂在老化沥青中的扩散行为,对正确认识实际工程中再生剂在老化沥青中的扩散过程、再生剂与老化沥青的微观作用机理具有重要的意义。通过研究可以得出,采用DSR试验研究再生剂在老化沥青中的扩散规律具有一定的适用性;采用AFM、FTIR及TG试验从微观尺度方面探讨了再生剂在扩散过程中沥青微观性能的变化规律,并解释了再生剂在老化沥青中的扩散机理及热稳定性的变化情况。最后,通过对再生沥青宏观指标与微观指标之间相关性分析可以得出,采用宏微观相结合的试验方法研究再生剂扩散行为是一种可行的方法。在后续工作中,也可以从分子尺度通过分子动力学模拟的方法对再生剂在老化沥青中的扩散行为进行深入研究。

4 结论

1) DSR试验结果表明,再生剂在热氧老化沥青中的扩散能力比在紫外老化沥青中的弱,适当提高扩散温度及延长扩散时间有利于再生剂的扩散。

2) 微观试验结果表明,再生剂的扩散会使其内部组分不断发生迁移,进而补充了老化沥青内部所缺失的轻质组分,使沥青的组分浓度得到调和。沥青中轻质组分的含量随着再生剂的扩散而不断升高,而轻质组分的含量对沥青前期的热稳定性能影响较大,导致沥青热分解温度降低。

3) 皮尔逊相关性分析结果表明,宏微观指标具有良好的相关性,因此,采用宏微观相结合的试验方法研究再生剂扩散行为是一种可行的方法。

[参考文献]

- [1] 况栋梁, 刘文昌, 张阳, 等. 基于表面润湿理论的再生剂-老化沥青界面扩散行为评价[J]. 中国公路学报, 2020, 33(7): 58-67. DOI: 10.19721/j.cnki.1001-7372.2020.07.006.
- KUANG Dongliang, LIU Wenchang, ZHANG Yang, et al. Evaluation of interface diffusion behavior between rejuvenator and aged asphalt based on surface wettability theory [J]. China Journal of Highway and Transport, 2020, 33 (7) : 58-67. DOI: 10.19721/j.cnki.1001-7372.2020.07.006.
- [2] MCKINNEY J L. An investigation of recycling bituminous pavements [D]. Indiana: Purdue University, 1983.
- [3] 祁文洋, 李立寒, 黄毅. 沥青再生剂扩散程度评价与影响因素研究[J]. 建筑材料学报, 2014, 17(6): 1020-1024. DOI: 10.3969/j.issn.1007-9629.2014.06.014.
- QI Wenyang, LI Lihan, HUANG Yi. Study on the evaluation of regenerant diffusion in aged bitumen and its influencing factors [J]. Journal of Building Materials, 2014, 17(6): 1020-1024. DOI: 10.3969/j.issn.1007-9629.2014.06.014.
- [4] 詹从明, 陈香, 关永胜, 等. 高效再生剂的扩散行为研究及性能评价[J]. 黑龙江科学, 2018, 9(22): 16-18. DOI: 10.3969/j.issn.1674-8646.2018.22.006.
- ZHAN Congming, CHEN Xiang, GUAN Yongsheng, et al. Study on the diffusion behavior of high efficiency regenerator and its performance evaluation [J]. Heilongjiang Science, 2018, 9 (22) : 16-18. DOI: 10.3969/j.issn.1674-8646.2018.22.006.
- [5] XIAO Y E, LI C, WAN M A, et al. Study of the diffusion of rejuvenators and its effect on aged bitumen binder[J]. Applied Sciences, 2017, 7(4): 397. DOI: 10.3390/app7040397.
- [6] 沈凡, 赵明宇, 卢吉, 等. 改性再生剂在老化沥青中的扩散规律研究[J]. 功能材料, 2014, 45(21): 21064-21067. DOI: 10.3969/j.issn.1001-9731.2014.21.014.
- SHEN Fan, ZHAO Mingyu, LU Ji, et al. Diffusion of modifying rejuvenator on aged asphalt binder [J]. Journal of Functional Materials, 2014, 45 (21) : 21064-21067. DOI: 10.3969/j.issn.1001-9731.2014.21.014.
- [7] KARLSSON R, ISACSSON U. Investigations on bitumen rejuvenator diffusion and structural stability [C]// Asphalt Paving Technology. Kentucky: Association of Asphalt Paving Technologists Technical Sessions, 2003, 72: 463-501.
- [8] KARLSSON R, ISACSSON U. Application of FTIR-ATR to characterization of bitumen rejuvenator diffusion [J]. Journal of Materials in Civil Engineering, 2003, 15 (2) : 157-165. DOI: 10.1061/(asce) 0899-1561(2003)15: 2(157).
- [9] 崔亚楠, 李雪杉, 张淑艳. 基于分子动力学模拟的再生剂-老化沥青扩散机理[J]. 建筑材料学报, 2021, 24(5): 1105-1109. DOI: 10.3969/j.issn.1007-9629.2021.05.028.
- CUI Yanan, LI Xueshan, ZHANG Shuyan. Diffusion mechanism of regenerant aged asphalt based on molecular dynamics simulation [J]. Journal of Building Materials, 2021, 24(5): 1105-1109. DOI: 10.3969/j.issn.1007-9629.2021.05.028.

- [10] 李进. 沥青再生剂扩散行为及其影响因素研究[D]. 青岛: 中国石油大学, 2010.
LI Jin. Study on the diffusion behavior of asphalt rejuvenator and influence factors [D]. Qingdao: China University of Petroleum, 2010.
- [11] 胡光胜, 王笑风, 杨博, 等. 基于针入度指标的新旧沥青扩散特性研究[J]. 中外公路, 2020, 40(2): 262-267. DOI: 10.14048/j. issn. 1671-2579.2020.02.056.
HU Guangsheng, WANG Xiaofeng, YANG Bo, et al. Study of dispersion characteristics of old and new asphalt based on penetration index[J]. Journal of China & Foreign Highway, 2020, 40(2): 262-267. DOI: 10.14048/j.issn.1671-2579.2020.02.056.
- [12] 杨震, 张肖宁, 虞将苗. 沥青老化前后微观与宏观力学性能的对比研究[J]. 建筑材料学报, 2018, 21(2): 335-339. DOI: 10.3969/j. issn. 1007-9629.2018.02.026.
YANG Zhen, ZHANG Xiaoning, YU Jiangmiao. Comparative study on micro-and macro-mechanical properties of asphalt before and after aging[J]. Journal of Building Materials, 2018, 21(2): 335-339. DOI: 10.3969/j.issn.1007-9629.2018.02.026.
- [13] 崔亚楠, 崔树宇, 郭立典. 废机油再生SBS改性沥青的性能及机理[J]. 建筑材料学报, 2022, 25(2): 164-170. DOI: 10.3969/j.issn.1007-9629.2022.02.008.
CUI Yanan, CUI Shuyu, GUO Lidian. Performance and mechanism of waste oil recycled SBS modified asphalt [J]. Journal of Building Materials, 2022, 25(2): 164-170. DOI: 10.3969/j. issn. 1007-9629.2022.02.008.
- [14] 赵永利, 顾凡, 黄晓明. 基于FTIR的SBS改性沥青老化特性分析[J]. 建筑材料学报, 2011, 14(5): 620-623. DOI: 10.3969/j.issn.1007-9629.2011.05.008.
ZHAO Yongli, GU Fan, HUANG Xiaoming. Analysis on SBS modified asphalt aging characterization based on Fourier transform infrared spectroscopy [J]. Journal of Building Materials, 2011, 14(5): 620-623. DOI: 10.3969/j.issn.1007-9629.2011.05.008.
- [15] 姚志杰. 再生剂与老化沥青微观作用机理研究[D]. 兰州: 兰州交通大学, 2018.
YAO Zhijie. Study on the microscopic mechanism action of rejuvenator and aged asphalt [D]. Lanzhou: Lanzhou Jiatong University, 2018.
- [16] 李美坚. 内蒙古东部区复合改性沥青紫外老化性能研究[D]. 呼和浩特: 内蒙古农业大学, 2020. DOI: 10.27229/d.cnki.gnmnu.2020.000480.
LI Meijian. Study on ultraviolet aging performance of composite modified asphalt in eastern Inner Mongolia [D]. Hohhot: Inner Mongolia Agricultural University, 2020. DOI: 10.27229/d.cnki.gnmnu.2020.000480.
- [17] 毛昱, 李萍, 念腾飞, 等. 再生剂在老化沥青中扩散行为的量化分析[J]. 华南理工大学学报(自然科学版), 2021, 49(2): 79-87. DOI: 10.12141/j. issn.1000-565X.200359.
MAO Yu, LI Ping, NIAN Tengfei, et al. Quantitative analysis of the diffusion behavior of rejuvenator in aged asphalt [J]. Journal of South China University of Technology (Natural Science Edition), 2021, 49(2): 79-87. DOI: 10.12141/j.issn.1000-565X.200359.
- [18] 张皓. SBS改性沥青再生性能研究[D]. 西安: 长安大学, 2019.
ZHANG Hao. Study on regeneration performance of SBS modified asphalt binder [D]. Xi'an: Chang'an University, 2019.
- [19] 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. DOI: 10.14048/j. issn. 1671-2579.2022.02.040.
ZHANG Qiang, GAO Xuekai, LIANG Chunyu. Creep behavior and viscoelastic analysis of hot recycled asphalt mixture at low temperature [J]. Journal of China & Foreign Highway, 2022, 42(2): 218-222. DOI: 10.14048/j.issn.1671-2579.2022.02.040.
- [20] 李雪莲, 郭甲林, 崔之靖, 等. 再生SBS改性沥青的蠕变与松弛性能研究[J]. 交通科学与工程, 2022, 38(2): 7-12, 53. DOI: 10.16544/j.cnki.cn43-1494/u.2022.02.001.
LI Xuelian, GUO Jialin, CUI Zhijing, et al. Creep and relaxation performance of reclaimed asphalt using SBS modified [J]. Journal of Transport Science and Engineering, 2022, 38(2): 7-12, 53. DOI: 10.16544/j.cnki.cn43-1494/u.2022.02.001.
- [21] 乌兰, 赵克宏, 张国宏. 基于微观分析的再生沥青特性表征[J]. 硅酸盐通报, 2018, 37(11): 3684-3689. DOI: 10.16552/j.cnki.issn1001-1625.2018.11.054.
WU Lan, ZHAO Kehong, ZHANG Guohong. Characterization of reclaimed asphalt based on microscopic analysis [J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2018, 37(11): 3684-3689. DOI: 10.16552/j.cnki.issn1001-1625.2018.11.054.
- [22] 李晓东. 沥青及各组分热重分析[J]. 山西建筑, 2019, 45(14): 80-82. DOI: 10.13719/j.cnki.cn14-1279/tu.2019.14.043.
LI Xiaodong. Thermogravimetric analysis of asphalt and its components [J]. Shanxi Architecture, 2019, 45(14): 80-82. DOI: 10.13719/j.cnki.cn14-1279/tu.2019.14.043.
- [23] 陈东升. 复杂环境下沥青老化及自愈合性能研究[D]. 呼和浩特: 内蒙古工业大学, 2018.
CHEN Dongsheng. Research on asphalt aging and self-healing properties under complex environment [D]. Hohhot: Inner Mongolia University of Tehcnology, 2018.

Multi-scale study on the diffusion behavior of regenerant in aged asphalt

LIU Lu^{1,2}, CUI Ya'nan^{1,2}, CUI Shuyu³

(1. Key Laboratory of Civil Engineering Structure and Mechanics of Inner Mongolia Autonomous Region, Inner Mongolia University of Technology, Hohhot 010051, China; 2. School of Civil Engineering, Inner Mongolia University of Technology, Hohhot 010051, China; 3. Hohhot Municipal Engineering Design and Research Institute Co., Ltd., Hohhot 010010, China)

Abstract: **[Purposes]** This study aims to understand the diffusion behavior and influencing factors of the regenerant in the aged asphalt. **[Methods]** Using the ultraviolet aged and thermal oxygen aged asphalt as the research objects, the dynamic shear rheological (DSR) test was used to study the diffusion pattern of rejuvenators in aged asphalt to obtain a relative index characterizing the degree of diffusion. Moreover, the complex modulus recovery, which is a measure of the degree of diffusion, and the influence of aged mode, diffusion temperature, and diffusion time on the degree of diffusion are analyzed. At the micro level, the regenerant-aged asphalt diffusion system was tested by atomic force microscopy (AFM), while Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and thermogravimetric (TG) test, and the Pearson correlation analysis was performed on the macro and micro indicators. **[Findings]** DSR results show that there is a diffusion gradient of the regenerant in the aged asphalt. Under the same diffusion conditions, the degree of diffusion of the regenerant in the ultraviolet aged asphalt is greater than that of the thermal oxygen aged asphalt. The higher diffusion temperature and the longer the diffusion time, the more obvious the diffusion phenomenon of the regenerant is. The microscopic test results show that with the continuation of the diffusion process, the regenerant can better restore the viscoelastic performance of the aged asphalt. Consequently, the light components inside the aged asphalt can be replenished, and the performance of the asphalt is restored. The results of Pearson correlation analysis show that the macro and micro indicators have good correlation. **[Conclusions]** It is a feasible method to study the diffusion behavior of regenerant in aged asphalt by combining macro and micro test methods.

Key words: regenerant; regenerated asphalt; diffusion behavior; atomic force microscope (AFM); Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) test; thermogravimetric (TG) test

Manuscript received: 2022-04-06; **revised:** 2022-05-31; **accepted:** 2022-05-31

Foundation item: Project (52168063) supported by the National Natural Science Foundation of China; Project (NJYT-19-A19) supported by "Youth Science and Technology Talents Program" of colleges and universities in Inner Mongolia Autonomous Region

Corresponding author: CUI Ya'nan (1974—)(ORCID: 0009-0004-6304-6142), female, professor, research interest: road engineering materials. E-mail: nmgcuiyanan@163.com

(责任编辑:刘平;校对:石月珍;英文编辑:栗淼)