DOI:10.19951/j.cnki.1672-9331.20240607001 文章编号:1672-9331(2024)05-0075-11
引用格式:李世海,丁海波.蜡基温拌剂对沥青微观特性的影响分析[J].长沙理工大学学报(自然科学版),2024,21(5):75-85.
Citation: LI Shihai, DING Haibo. Analysis of influence of wax-based warm mix agents on microscopic properties of asphalt [J]. J Changsha Univ Sci Tech (Nat Sci),2024,21(5):75-85.

蜡基温拌剂对沥青微观特性的影响分析

李世海[1],丁海波[2]
(1.中铁三局集团第三工程有限公司,山西 太原 030000;2.西南交通大学 土木工程学院,四川 成都 610000)

摘 要:【目的】探讨蜡基温拌剂对沥青微观特性及蜡析出过程的影响。**【方法】**选择两种常用的商业蜡基温拌剂——Sasobit和Asphaltan作为研究对象,通过红外光谱试验定性分析温拌剂与沥青的混合机理,通过变温偏光显微镜试验定量分析蜡析出过程中蜡晶体的变化规律,从而深入探讨温拌剂在沥青中的作用机理及其对沥青中蜡析出过程的影响。**【结果】**相比于Sasobit,Asphaltan温拌剂还具有碳氧双键。蜡基温拌剂与沥青之间未发生复杂的化学反应,仅发生物理共溶。随着温度的降低,沥青的析蜡速率逐渐减小并最终趋于稳定。同时,蜡晶体的数量、平均粒径和面积分数均随着温度降低而增大。在晶体生长过程中,蜡晶体相互连接形成网络结构。此外,温拌沥青蜡析出过程受温度和降温速率的影响,较小的降温速率有助于形成更为完整、有序的蜡晶体。**【结论】**蜡基温拌剂在沥青中主要通过物理共溶作用影响蜡晶体的析出过程。通过优化降温速率,可以显著改善蜡晶体的结构和性能,从而提高温拌沥青的整体性能。

关键词:蜡基温拌剂;蜡晶;微观特性;析蜡特性;定量分析
中图分类号:U414 **文献标志码:**A

Analysis of influence of wax-based warm mix agents on microscopic properties of asphalt

LI Shihai[1], DING Haibo[2]
(1. China Railway Third Bureau Group Third Engineering Co., Ltd., Taiyuan 030000, China; 2. School of Civil Engineering, Southwest Jiaotong University, Chengdu 610000, China)

Abstract: [**Purposes**] This study aims to explore the influence of wax-based warm mix agents on the microscopic characteristics of asphalt and wax precipitation. [**Methods**] Two commonly used commercial wax-based warm mix agents, Sasobit and Asphaltan, were selected as research objects. The mixing mechanism of warm mix agents and asphalt was qualitatively analyzed by infrared spectroscopy test, and the changes in wax crystals during wax precipitation were quantitatively analyzed by variable temperature polarizing microscope test. The mechanism of action of warm mix agents in asphalt and its influence on the process of wax precipitation in asphalt were deeply discussed. [**Findings**] Compared with Sasobit, the Asphaltan warm mix agent also has carbon-oxygen double bonds. There is no complex chemical reaction between wax-based warm mix agents and asphalt, and only physical co-solubility is observed. The wax precipitation rate of

投稿日期:2024-06-07;**修回日期:**2024-08-19;**接受日期:**2024-08-21
基金项目:重庆交通大学交通土建工程材料国家地方联合工程研究中心开放基金(TCEM-2023-03)
通信作者:丁海波(1990—)(ORCID:0000-0001-6288-230X),男,副教授,主要从事道路工程材料方面的研究。E-mail:haibo.ding@swjtu.edu.cn

asphalt decreases with the decrease in the temperature and finally tends to be stable. At the same time, the number, average size, and area fraction of wax crystals increase. The wax crystals are connected to form a network structure as they grow. Moreover, the wax precipitation process in warm mix asphalts is affected by temperature and cooling rate. A slower cooling rate helps to form more complete and orderly wax crystals. [**Conclusions**] Wax-based warm mix agents affect the precipitation process of wax crystals in asphalt mainly through the physical co-solubility effect. Optimizing the cooling rate can significantly improve the structure and properties of wax crystals, thereby improving the overall performance of warm mix asphalt.

Key words: wax-based warm-mix agent; wax crystal; microscopic property; wax precipitation characteristic; quantitative analysis

Foundation item: Project (TCEM-2023-03) supported by Open Fund of National and Local Joint Engineering Research Center of Transportation Civil Engineering Materials, Chongqing Jiaotong University

Corresponding author: DING Haibo (1990—) (ORCID: 0000-0001-6288-230X), male, associate professor, research interest: road engineering material. E-mail: haibo.ding@swjtu.edu.cn

0 引言

在环境保护和可持续发展的背景下,道路建设领域对降低能源消耗、减少环境污染的需求日益迫切[1-3]。蜡基温拌剂作为沥青添加剂,可以降低生产和施工温度,减少能源消耗,改善施工环境,提高沥青混合料质量和施工性能,从而延长道路使用寿命[4-6]。尽管已有学者广泛研究了蜡基温拌剂对沥青宏观流变性和力学特性的影响[7-9],但对其微观特性影响的研究仍不充分。蜡基温拌剂在沥青中的作用主要体现在对蜡晶体析出过程的影响上。沥青中蜡晶体析出行为直接关系到沥青的低温性能和流变性能。深入研究蜡基温拌剂对沥青中蜡析出过程微观特性的影响,有助于揭示温拌剂的改性机理,优化设计和应用[10],进而提高改性效果和沥青混合料性能。这不仅为温拌剂的发展提供了重要依据,而且能够推动更环保、更高效的道路建设,提高沥青混合料的耐久性和抗老化性能,从而促进可持续发展。

观察沥青微观特性常用的试验手段包括傅里叶变换红外光谱[11-12](Fourier transform infrared spectrum ,FTIR)和偏光显微镜[12-13](polarizing microscope,PLM)。SMITH是首位成功运用红外光谱技术,为沥青中晶相存在提供证据的研究者,他观察到蜡质沥青的谱带在720 cm^{-1}处分裂成双峰,并将这一现象归因于晶蜡在沥青中的形成[14]。723 cm^{-1}处的峰具有4个或更多个亚甲基碳链的特征,这一特征通常用来表示沥青中蜡晶体的存在[15-16]。WEI等[17]研究了商品蜡(Sasobit)对两种基础沥青黏结性能的影响,通过FTIR试验对比了沥青化学成分在加入蜡前后的变化,并指出蜡与沥青之间无相互作用关系。但是,该研究仅比较了沥青在680~750 cm^{-1}、1 030 cm^{-1}和1 075 cm^{-1}处的峰值面积。

PLM作为一种常用的显微仪器,能够提供沥青中蜡晶体的高分辨率图像,从而帮助研究人员观察和分析蜡晶体的形态、大小及分布等微观特征[18-19]。变温偏光显微镜是控温系统和PLM的结合。通过对样品进行控温观察,研究人员可以得到沥青中蜡晶体在不同变温速率和不同温度下的熔融和结晶情况,直观地掌握蜡晶体的变化规律。LU等[20]通过研究表明不同产地的蜡质沥青表现出较大的结构差异,且蜡晶体的形貌高度依赖结晶温度和温度历史。BACON等[21]通过研究表明交叉偏光显微镜是确定原油中蜡晶体类型的有效工具,同时指出微晶蜡比粗晶蜡在统计学上显示出更小、更圆的结构。然而,这些研究仅仅是对蜡晶体的外观形貌和结构进行定性分析,并未对蜡晶体的微观参数进行分析。DING等[13]采用变温偏光显微镜直接观察沥青中的结晶蜡,发现纯蜡的形状先由圆形变为多态,然后随着纯蜡碳数的增加转变为团聚体。但是,该研究所用的沥青样品是由基质沥青和纯蜡调和而成的,并且所用冷

热台不能控制降温速率。

综上所述，目前相关研究存在如下问题：其一，对于蜡晶体的观察和研究大多集中在原油领域，而对于沥青中蜡析出的微观过程，特别是对蜡基温拌剂的研究较少，尽管蜡基温拌剂同样属于蜡类物质，但相较于沥青中的天然蜡其组成更为复杂；其二，研究的手段局限于常规偏光显微镜，只能在特定温度下进行观察，难以实现变温观察；其三，大多数关于蜡晶体的偏光研究侧重于定性分析，而从定量角度进行深入分析的研究相对较少。因此，从定性和定量两方面深入研究蜡基温拌剂对沥青微观特性的影响具有重要意义。

本研究选择了两种常用的商业蜡基温拌剂作为研究对象，并设置了不同掺量的温拌沥青样品。通过FTIR试验，本文研究了温拌剂的官能团组成，以及蜡基温拌剂与基质沥青的混合作用机理，并利用变温偏光显微镜研究了沥青中蜡析出的具体过程及降温速率对蜡析出的影响，同时采用图像处理软件对PLM图像进行了定量分析。通过定性分析和定量分析相结合，本研究对温拌沥青的微观机理进行了深入分析，为温拌沥青的宏观特性提供机理支撑。

1　试验材料与试验方法

1.1　试验材料

1.1.1　基质沥青

基质沥青由中国海洋石油集团有限公司提供，针入度等级为60/80。该基质沥青是我国西南地区一种主要的基质沥青，其各项性能指标见表1。依据《公路工程沥青及沥青混合料试验规程》(JTG E20—2011)的相关要求，本研究对该基质沥青进行了性能测试，结果显示，该沥青的各项性能指标满足相关规范要求。

表1　基质沥青性能指标

Table 1　Matrix asphalt performance indicators

测试指标	规范要求	实测值
针入度(25 ℃、100 g、5 s)/0.1 mm	60~80	65.4
延度(10 ℃)/cm	≥20	49.3
软化点/℃	≥46	48.7
动力黏度(60 ℃)/(Pa·s)	≥180	243.85

1.1.2　蜡基温拌剂

本研究选择了两种常用的商业蜡基温拌剂——Sasobit和Asphaltan。Sasobit是德国Sasol-Wax公司于1997年研发的有机降黏剂，由煤化气采用“费一托工艺”加工而成，在常温下为白色固体颗粒。在高温条件下，Sasobit融化并能够降低沥青的黏度，且仅需要简单的机械搅拌即可实现在沥青中的稳定分散[22]。Asphaltan是蒙坦蜡的一种，一般从富含蜡的褐煤中提取，常温下为片状的黑色固体。两种蜡基温拌剂性质和外观分别如表2和图1所示。

表2　蜡基温拌剂的性质

Table 2　Properties of wax-based warm mix agents

名称	类型	化学简式
Sasobit	费托合成蜡	$\left[(CH_2)\right]_n$
Asphaltan	褐煤蜡衍生物	$\left[(CH_2)_x—COO\right]_n$

(a) Sasobit　　(b) Asphaltan

图1　商业蜡基温拌剂外观图

Fig. 1　Appearance of commercial wax-based warm mix agents

1.1.3　蜡基温拌沥青制备

试验对Sasobit和Asphaltan两种温拌剂均设置了4种不同的掺量(质量分数)，分别为1%、3%、5%和10%。首先，将这两种蜡基温拌剂分别按设定的4种掺量加入基质沥青中；接着，将混合物放入165 ℃烘箱保温10 min；然后，待温拌剂和沥青均完全融化，用玻璃棒连续高速搅拌10 min后，再放入165 ℃烘箱中加热。保温和搅拌步骤重复3次，以确保温拌剂与沥青充分融合。

1.2　试验方法

1.2.1　红外光谱试验

本次试验采用Nicolet TM iS20 FTIR光谱仪，其波数范围为500~4 000 cm^{-1}。该光谱仪具有非迁移热点的单点源，可以实现数据的重现性。

试验前，首先进行背景扫描，设置分辨率为4 cm^{-1}，扫描次数为64次，然后将样品放入指定位

置,旋转按钮至盖板完全下压样品,随后开始试验。每次采集完成后,用汽油将表面的沥青残留物清洁干净,然后用吸水纸吸干表面汽油。

1.2.2 变温偏光显微镜试验

偏光显微镜是直接观察沥青中蜡晶体的有效工具。本试验采用P27L型偏光显微镜,该仪器支持反射和透射两种模式,如图2所示。显微镜配备工业冷水机、温度控制台、半导体冷热台和真空泵。工业冷水机和温度控制台可以控制冷热台的温度,使其在-30~150 ℃变化,同时控温速率可达0~10 ℃/min。冷热台温度精确度为±0.1 ℃,温度分辨率为0.1 ℃。

将制备的样品放置在冷热台上,盖上盖板并抽出多余空气,设置初始温度为120 ℃,结束温度为10 ℃,降温速率设置1和10 ℃/min两种。试验开始时,在120 ℃下保温5 min,此时观察视野内一片漆黑,这表明此时沥青中不存在蜡晶体。随后,按规定的降温速率进行降温,每隔2~3 min对沥青进行一次拍照,记录沥青的PLM图像。

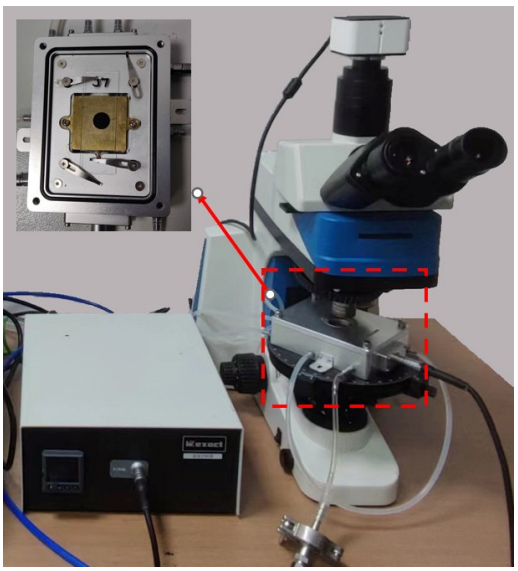


图2 变温偏光显微镜

Fig. 2 Variable temperature polarizing microscope

1.2.3 变温偏光显微镜试验样品制备

考虑到沥青的不透光性会阻碍光的传输,为保证样品的厚度适当,本研究采用流平法制备沥青试验样品。首先,将沥青加热至160 ℃,保温5 min后再搅拌均匀;接着,用细棒蘸取少量沥青并滴在玻片上;然后,将玻片保持60°倾斜,放入烘箱并在140 ℃下保温10 min,使沥青流平至足够小的厚度;最后盖上盖玻片,再放入烘箱保温几分钟,以确保沥青充分扩散并形成薄而平坦的表面。

1.2.4 图像处理技术

本研究采用Image J软件对PLM图像进行处理,提取蜡晶体的微观参数并进行定量分析。图3所示为蜡晶体图像处理流程。具体的操作步骤如下:

1)将拍摄的PLM图像导入Image J软件,并将其转化为8-bit图像。此时,每个像素仅有一个通道,灰度级为256级,这有助于对图像进行灰度处理,进而提取与蜡晶体相关的信息。

2)在图像中调整阈值以去除背景并选中蜡晶体。由于蜡晶体与周围沥青的界限较为模糊,需要调整阈值来实现图像的二值化处理。这一步骤的关键在于选取适当的阈值,以确保蜡晶体与周围沥青能够被清晰地分割。本研究选用软件的默认阈值进行处理。

3)对二值化后的图像进行分析,从中提取蜡晶体的微观特征参数,包括蜡晶体个数、平均粒径、面积分数和蜡晶圆度。这些参数有助于深入理解蜡晶体在析出过程中其微观参数的变化。

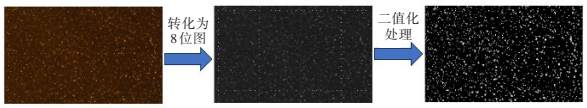


图3 蜡晶体图像处理流程

Fig. 3 Wax crystal image processing process

2 结果

2.1 红外光谱分析

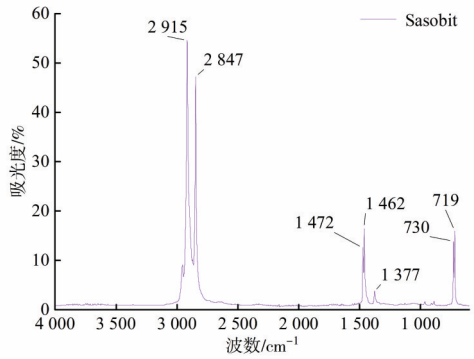
2.1.1 蜡基温拌剂红外光谱分析

为研究温拌剂自身性质及蜡基温拌剂与沥青混合的作用机理,本研究分别对温拌剂和温拌沥青进行红外光谱试验。其中,温拌剂红外光谱如图4所示。

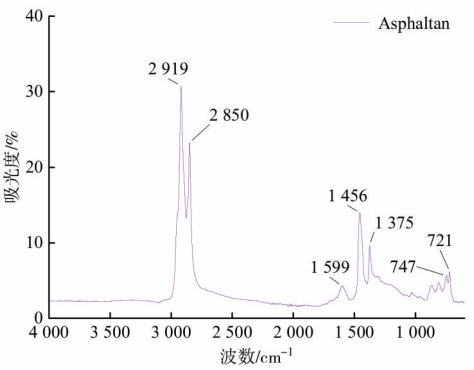
从图4可以看出,Sasobit、Asphaltan两种温拌剂具有共同的显著峰,Sasobit的显著峰位于2 915、2 847、1 462、730、719 cm^{-1}处,而相对应的Asphaltan的显著峰位于2 919、2 850、1 456、747、721 cm^{-1}处。其中,2 915 cm^{-1}(Sasobit)和2 919 cm^{-1}(Asphaltan)对应CH_2的反对称伸缩振动;

2 847 cm^{-1}（Sasobit）和2 850 cm^{-1}（Asphaltan）对应CH_2的对称伸缩振动；1 462 cm^{-1}（Sasobit）和1 456 cm^{-1}（Asphaltan）是CH_2变角振动导致的双峰；730 cm^{-1}（Sasobit）和747 cm^{-1}（Asphaltan）、719 cm^{-1}（Sasobit）和721 cm^{-1}（Asphaltan）的峰表示长链亚甲基CH_2链段的协同振动，对应于结晶峰，从而表明两种蜡基温拌剂中都存在晶态结构。

相比于Sasobit，Asphaltan的红外光谱更加复杂，除上述特征峰外，Asphaltan还存在1 734和1 170 cm^{-1}两个吸收峰。这两个吸收峰是由碳氧双键（C═O）伸缩振动和C—C键的反对称伸缩振动引起的。此外，两种温拌剂的主要官能团大多由碳氢键组成，温拌剂的主要组成为长链烷烃。



（a）Sasobit



（b）Asphaltan

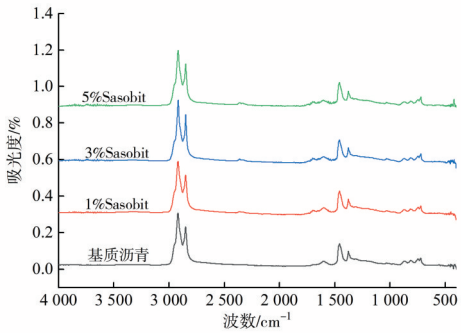
图4　蜡基温拌剂的红外光谱

Fig. 4　Infrared spectra of wax-based warm mix agents

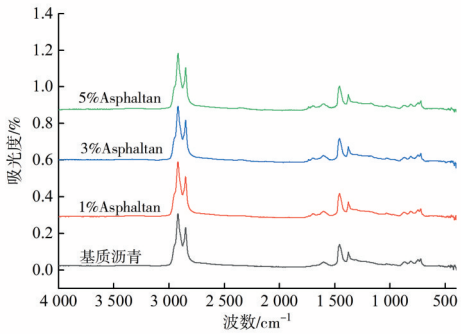
2.1.2　蜡基温拌沥青红外光谱分析

图5所示为不同掺量的不同蜡基温拌沥青的红外光谱图。从图5可以看出，不同掺量的蜡基温拌沥青与基质沥青具有相同的吸收峰。也就是说加入蜡基温拌剂后，沥青的红外光谱图变化不大，且没有产生的新的吸收峰。这表明温拌剂与沥青之间没有发生复杂的化学反应，因此没有引起基质沥青官能团的显著改变。

在720~730 cm^{-1}波数范围内的温拌沥青吸收峰，通常被用来指示具有4个或更多亚甲基碳链的特征。在不同掺量的蜡基温拌沥青中，都可以在720~730 cm^{-1}处观察到明显的特征峰，这说明这两种蜡基温拌沥青在常温下都存在蜡晶体。虽然两种温拌剂都包含蜡的典型官能团，但未观察到吸收峰强度与掺量成正比的关系。这可能是在常温下测试时，沥青中蜡基温拌剂的分布不均匀，导致测试结果受沥青试样的影响较大；另一种解释是，吸收峰强度不能单独用于判断沥青中添加剂的掺量，可能还需要结合其他分析方法进行综合说明。



（a）Sasobit温拌沥青



（b）Asphaltan温拌沥青

图5　不同掺量的温拌沥青红外光谱

Fig. 5　Infrared spectra of warm mix asphalt with different contents

2.2　变温偏光显微镜分析

2.2.1　温拌剂的PLM图像

图6展示了Sasobit、Asphaltan两种蜡基温拌剂在常温下的PLM图像。鉴于商业蜡基温拌剂的特殊性，本研究在试验前先将其置于载玻片上并进行预热处理，至150 ℃后再冷却至常温，然后进行偏光显微镜观察。观察结果显示，Sasobit温拌剂晶体结构主要为棒状或线状，而Asphaltan温拌剂晶体则呈现出以点为中心的扇状结构。值得注

意的是,在同样100倍的放大倍数下,Asphaltan温拌剂晶体的聚集态更大。

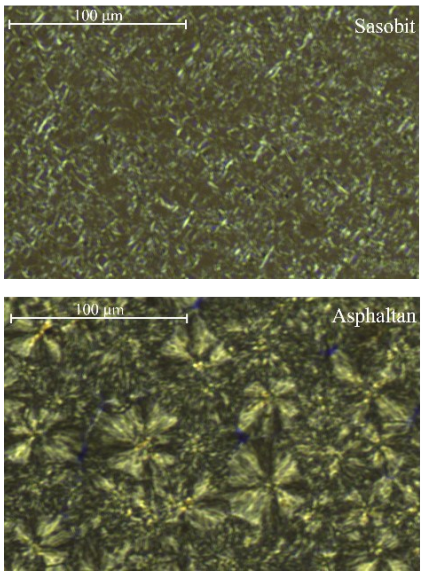


图6 常温下温拌剂的PLM图像

Fig. 6 PLM images of warm mix agents at room temperature

2.2.2 温拌沥青中蜡析出过程

为了从微观方面研究沥青中蜡析出过程,本研究分析了降温过程中不同温度下的PLM图像。同时,为了更好地定性和定量分析这一过程,将温拌沥青中的温拌剂质量分数提高到10%。10%Sasobit温拌沥青未经处理的PLM图像如图7所示。

由图7可以看出,当温度为70 ℃时,视野范围内不存在白色晶体,这表明此时沥青温度位于析蜡点温度之上,沥青中的蜡以液体形式存在。随着温度持续降低,蜡分子按照分子量大小依次析出,高温时沥青析蜡量很少,如在60、50 ℃下,仅有少量晶体析出。随着温度进一步降低,蜡晶体明显增多和变大,且晶体之间相互聚集的趋势加强,晶体形状开始显现。当温度下降至10 ℃时,可以看到蜡晶体均匀分布在沥青中,大晶体相互连接,形成了空间结构。

从图7还可以观察到蜡晶颗粒的生长情况,它们从最初的细小颗粒逐渐增大,最终与相邻颗粒相互连接形成较大的颗粒。蜡晶体呈现出多种形状,包括圆形颗粒、不规则片状颗粒以及棒状颗粒。这些不规则晶体的晶棱和晶角为晶体连接的触点,触点越多,蜡晶体间的连接点就越多,从而更容易形成网络结构。同时,小颗粒也可能进入网络中的空隙,与外部的蜡晶体相连,进而使沥青形成致密坚实的结构。这一观察结果揭示了沥青结构形成的实质,即蜡晶体之间的相互连接,这对于深入理解沥青的结构特性具有重要意义。

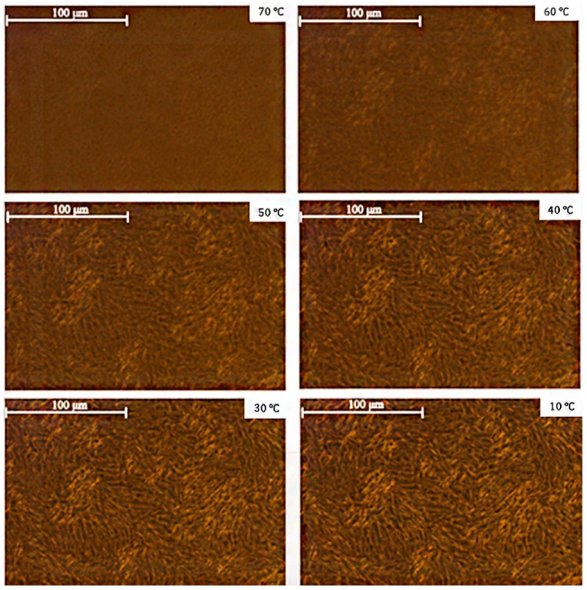


图7 不同温度下10%Sasobit温拌沥青PLM图像

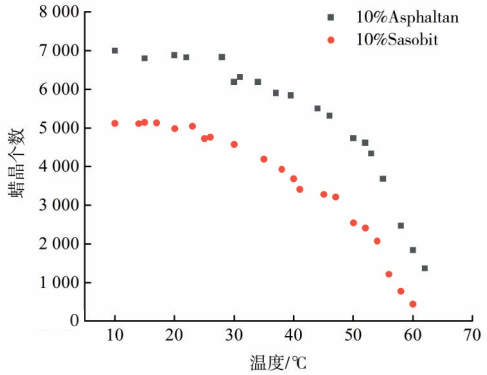
Fig. 7 PLM images of 10%Sasobit warm mix asphalt at different temperatures

采用Image J软件对不同温度下的蜡晶图像进行处理,得到蜡晶个数、面积分数、圆度和平均粒径等微观参数随温度变化的散点图,如图8所示。由图8可以看出,除圆度外,其余三种蜡晶参数有着相同的变化趋势,即随着温度的降低呈增长趋势。此外,由于两种温拌剂自身组成不同,它们的蜡晶参数也存在细微的差别。

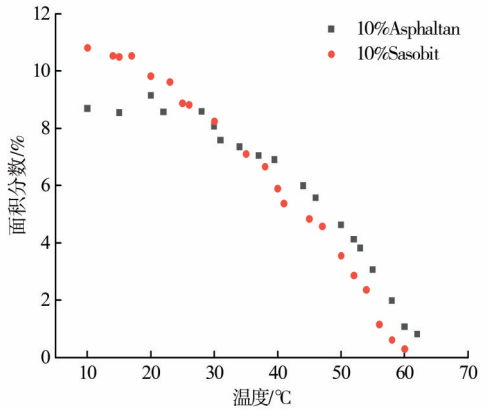
对于蜡晶个数,当温度为50~65 ℃时,10%Asphaltan温拌沥青的蜡晶个数增长最快。在65 ℃左右,沥青中刚开始出现蜡晶体,此时晶体还未生长连接在一起,因此晶体数量较多。随着温度的降低,晶体数量持续增多。然而,当温度为30~50 ℃时,蜡晶数量的增长速度开始放缓,但晶体数量仍在增加。究其原因如下:一方面,沥青中结晶蜡的含量减少,导致晶体数量增加较少;另一方面,部分晶体连接生长组成一个大晶体,也使得晶体数量减少。在这两方面原因的综合作用下,晶体数量增加缓慢。而当温度为10~30 ℃时,晶体数量基本趋于稳定。10%Sasobit温拌沥青表现出相似的变化规律,但在相同温度下,其晶体数量比10%Asphaltan温拌沥青的少。

对于平均粒径，当温度为40~65 ℃时，10%Asphaltan温拌沥青随着温度的降低逐渐增大，当温度降至40 ℃以下，其值基本稳定在0.5左右。面积分数的变化趋势与平均粒径的相似：当温度为40~65 ℃时，面积分数随温度降低增长速率较快；而当温度为25~40 ℃时，其增长速率则明显放缓；当温度降至25 ℃以下，面积分数基本保持不变。

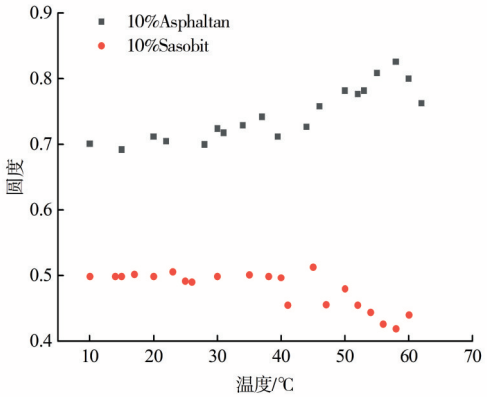
对于圆度参数，两种温拌沥青展现出不同的变化趋势。10%Sasobit温拌沥青的蜡晶圆度比10%Asphaltan温拌沥青的小，这是因为Sasobit形成的蜡晶体多为棒状，形状不规则，所以圆度较小；10%Asphaltan温拌沥青形成的蜡晶体为圆状或线状，故其圆度较大。



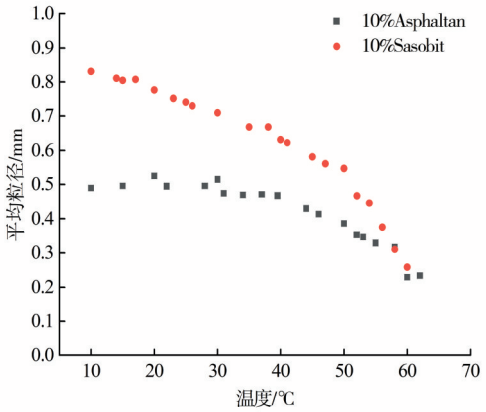
(a) 蜡晶个数与温度的关系



(b) 面积分数与温度的关系



(c) 圆度与温度的关系



(d) 平均粒径与温度的关系

图8　蜡晶参数随温度的变化图

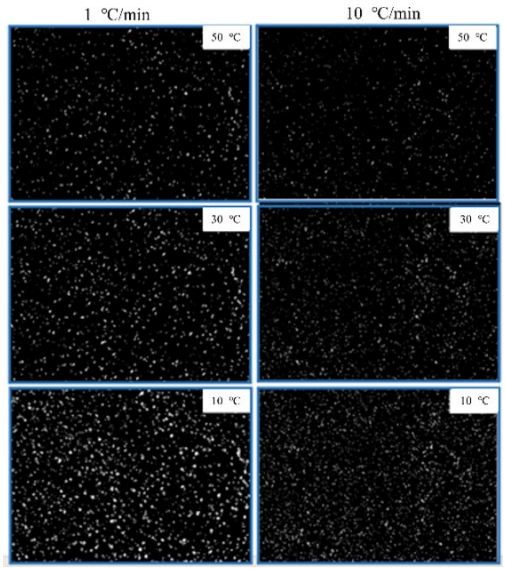
Fig. 8　Variation of wax crystal parameters with temperature

Sasobit和Asphaltan两种温拌剂在沥青中引起蜡析出过程存在差异，这与其官能团分析结果密切相关。Sasobit主要由长链烷烃组成，缺乏碳氧双键等活性官能团。在基质沥青中，Sasobit主要通过物理共溶的方式与沥青发生相互作用，改善沥青的温拌性能，从而实现对沥青有效改性。由于这种作用机制简单，所以Sasobit在沥青中的结晶过程也简单，形成的蜡晶体结构均匀且规整。

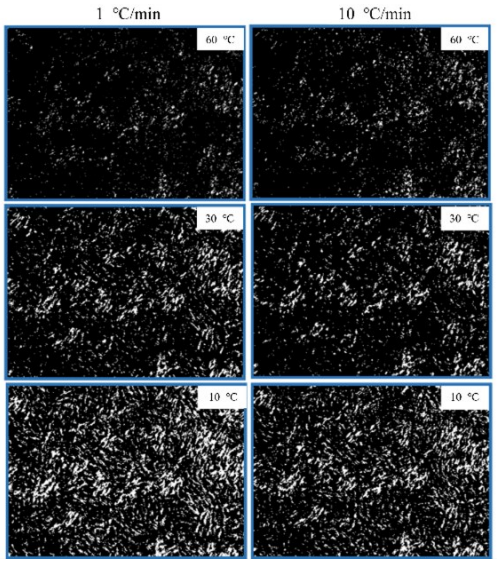
相比之下，Asphaltan不仅含有长链烷烃，还包含碳氧双键等活性官能团。这些官能团能够与基质沥青发生更为复杂的相互作用，进而可能形成更为复杂多样的蜡晶体结构。碳氧双键的存在可以促使Asphaltan在沥青中形成更紧密的物理共溶网络，这可能会使蜡晶体的形成方式更为复杂，其形状和分布也更为多样化。

2.2.3　降温速率的影响

降温速率是影响沥青中蜡析出行为的重要因素之一。本研究通过变温偏光显微镜设置了两种不同的降温速率——1和10 ℃/min，并获得了在这两种降温速率下形成的蜡晶图像，如图9所示。由图9可以看出，在较慢降温速率下，蜡晶体的数量较少，晶体的粒径较大。然而，对于其他微观参数，很难直接通过变温偏光显微镜图像进行比较。因此，本研究利用Image J软件对图像进行处理，并定量分析了降温速率对蜡析出行为的影响，结果如图10所示。



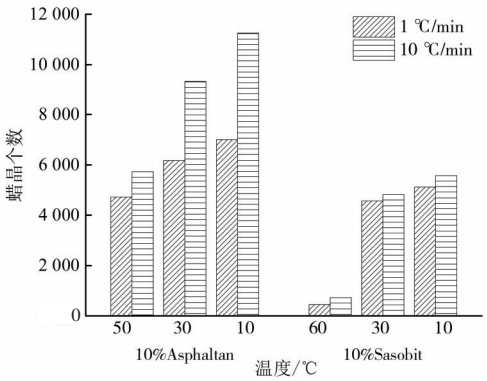
(a) 10%Asphaltan温拌沥青



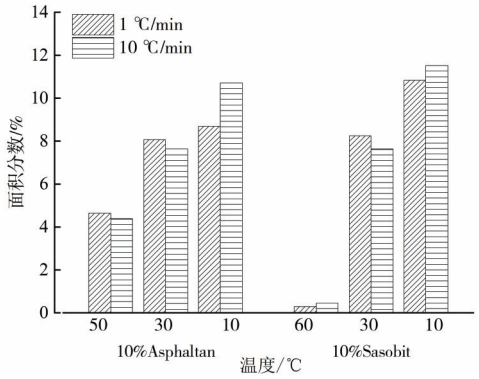
(b) 10%Sasobit温拌沥青

图9 蜡基温拌沥青在不同降温速率下的PLM图像

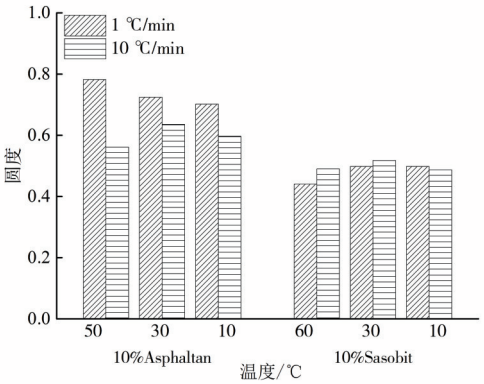
Fig. 9 PLM images of wax-based warm mix asphalt at different cooling rates



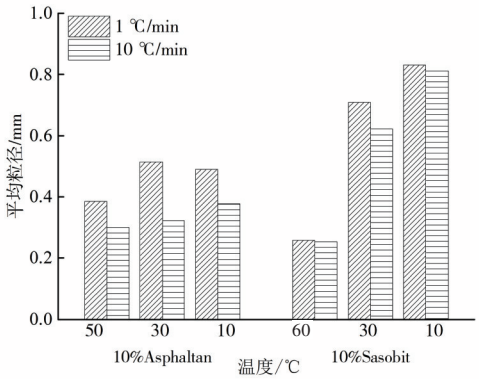
(a) 蜡晶个数



(b) 面积分数



(c) 圆度



(d) 平均粒径

图10 不同降温速率下温拌沥青的微观参数

Fig. 10 Microscopic parameters of warm mix asphalt at different cooling rates

由图9可以看出,在较慢的降温速率下,沥青中的蜡分子有充分的时间来调整分子结构和排列方式,因此形成的蜡晶体形态更加完整,晶体之间的排列也更为紧密。在这种情况下,蜡的析出量可能会增加,晶体的尺寸也随之增大。相反,在较快降温速率下,由于沥青中的蜡分子缺乏足够的时间来充分排列和结晶,因此可能形成不完整或者非晶态的蜡晶体。该现象可以通过过冷现象来

解释，即随着降温速率的增大，沥青中溶解的蜡分子出现过饱和状态，导致蜡晶核迅速生成，而晶体的生长速度则相对较慢，这最终使得颗粒数量较多，粒度较小，形状较为规则，大部分呈圆点状或细小的丝状，且分布比较均匀。相比之下，慢速冷却则恰恰相反，晶核的生成速度要小于晶体的生长速度，这导致颗粒数量较少但粒径较大，形状差异显著，晶棱、晶角多，且容易相互连接。从图9中也可以看出，慢速冷却下的蜡晶有明显的聚集趋势，多成团簇状。由此可以推测，在快速冷却条件下，蜡晶形成的网络结构较为松散，强度较弱；而在慢速冷却条件下形成的结构则较为致密，强度较强[23]。

由图10可以看出，在两种降温速率下，两种温拌沥青析出的蜡晶体的微观参数存在较大差异，但两者均表现出相同的变化规律：快冷却速率下得到的蜡晶体数量明显多于慢冷却速率下得到的蜡晶体数量，然而前者的平均粒径却远小于后者的平均粒径。由于晶体数量和晶体大小共同决定了面积分数的大小，而两者的变化趋势相反，因此面积分数未表现出一定的规律性，且差异较大。从圆度上看，两种温拌沥青表现出不同的变化规律。对于10%Asphaltan温拌沥青，慢冷却速率下形成的蜡晶体圆度大于快冷却速率下形成的蜡晶体圆度，而10%Sasobit温拌沥青的则相反。这是因为：Asphaltan蜡晶多为粒状，慢冷却速率使得蜡晶有充分的生长时间，因此蜡晶外形更加规则，圆度较大；Sasobit蜡晶多为棒状或针状，本身圆度较小，更多的生长时间反而导致蜡晶形状差异更加明显，圆度进一步减小。同时还发现，10%Asphaltan温拌沥青在两种降温速率下的微观参数差异远比10%Sasobit温拌沥青的大，这表明10%Asphaltan温拌沥青对降温速率的敏感性更高。

总的来说，降温速率对沥青中蜡析出的影响显著，主要体现在晶体形态的完整性和结晶度上。较慢的降温速率有利于形成更为完整、有序的蜡晶体结构，而较快的降温速率则可能导致晶体形态不完整或呈非晶态结构。因此，在实际应用中，须根据具体情况选择合适的降温速率，以确保沥青中蜡的析出达到预期效果。

3　讨论

本研究通过开展红外光谱和变温偏光显微镜试验对蜡基温拌沥青进行了研究，同时结合定性和定量分析等手段深入探讨了Sasobit和Asphaltan两种温拌剂在沥青中的作用机理，以及沥青中蜡析出的过程。

1）本文利用变温偏光显微镜，研究了温拌沥青在较大温度范围内PLM图像的变化规律，明确了蜡基温拌剂的蜡晶图像特征，以及蜡从沥青中结晶析出的具体过程。研究结果间接表明，这两种温拌剂与沥青混合性较好，使得蜡晶体分布均匀。这也为蜡沉积的热力学平衡理论提供了依据。热力学相平衡理论认为：沥青在高温时为液相，处于流动状态；在低温时则为固态。而在某个特定温度点，沥青必然处于固液共存的两相体系中，即沥青处于热力学平衡状态。

2）值得注意的是，本研究中的试验并未在负温下进行。在负温条件下，沥青可能会经历热可逆老化，这会对蜡析出过程产生影响。因此，未来的研究可以考虑引入负温条件，以进一步探索温拌剂，特别是蜡基温拌剂在极端环境下的应用效果，从而更全面地评估其在道路材料中的应用潜力。

3）本研究的试验对象较少，仅针对常用的两种蜡基温拌剂。未来的研究可以进一步探究不同类型温拌剂的性能差异及其对沥青性能的影响，同时可以分析温拌沥青的流变性能，将宏观流变性与微观特性相结合，系统研究两者之间的关系。

4　结论

本文利用FTIR和PLM系统地研究了蜡基温拌沥青的微观特性，并结合定性和定量分析对温拌沥青的混合机理、蜡析出过程及影响因素进行了具体研究，得出如下结论：

1）相比于Sasobit，Asphaltan的组成更加复杂，其结构中含有碳氧双键。

2）掺入蜡基温拌剂后，沥青的红外光谱图未出现新的吸收峰，这表明温拌剂与沥青之间未发

生复杂的化学反应,两者的混合为物理共溶。结合温拌沥青的PLM图像,发现这两种温拌剂与沥青均具有良好的相容性。

3)在降温过程中,温拌沥青的蜡析出呈现不同的速率。随着温度降低,蜡晶体数量增多,尺寸逐渐增大,结晶度也随之提高。这些晶体之间相互连接趋势增强,形成了三维空间网络结构。此外,晶体的生长过程受温度、降温速率和温拌剂类型等多种因素的影响。

4)降温速率是影响沥青中蜡析出的重要因素之一。较慢的降温速率有助于形成更为完整、有序的蜡晶体,而较快的降温速率可能导致晶体形态不完整或者呈非晶态结构。

[参考文献]

[1] 王鹏,黄卫东.采用DAT添加剂的温拌沥青拌合温度[J].长沙理工大学学报(自然科学版),2010,7(2):12-18. DOI:10.3969/j.issn.1672-9331.2010.02.003.
WANG Peng, HUANG Weidong. Performance study of warm mix asphalt using DAT[J]. Journal of Changsha University of Science & Technology (Natural Science), 2010, 7(2): 12-18. DOI: 10.3969/j. issn. 1672-9331.2010.02.003.

[2] CAPITÃO S D, PICADO-SANTOS L G, MARTINHO F. Pavement engineering materials: review on the use of warm-mix asphalt [J]. Construction and Building Materials, 2012, 36: 1016-1024. DOI: 10.1016/j. conbuildmat.2012.06.038.

[3] 梁波,张海涛,梁缘,等.温拌沥青技术研究综述[J].交通运输工程学报,2023,23(2):24-46. DOI:10.19818/j.cnki.1671-1637.2023.02.002.
LIANG Bo, ZHANG Haitao, LIANG Yuan, et al. Review on warm mixing asphalt technology[J]. Journal of Traffic and Transportation Engineering, 2023, 23(2): 24-46. DOI: 10.19818/j. cnki. 1671-1637.2023.02.002.

[4] 秦永春,黄颂昌,徐剑,等.温拌沥青混合料节能减排效果的测试与分析[J].公路交通科技,2009,26(8):33-37. DOI: 10.3969/j. issn. 1002-0268.2009.08.007.
QIN Yongchun, HUANG Songchang, XU Jian, et al. Test and analysis of energy saving and emission reduction of warm mixed asphalt [J]. Journal of Highway and Transportation Research and Development, 2009, 26(8): 33-37. DOI: 10.3969/j. issn.1002-0268.2009.08.007.

[5] 石宜清,李文凯,邵景干,等.降黏温拌沥青混合料路用性能研究[J].交通科学与工程,2022,38(3):11-18. DOI: 10.16544/j. cnki. cn43-1494/u. 2022.03.002.
SHI Yiqing, LI Wenkai, SHAO Jinggan, et al. Study on road performance of viscosity reducing warm mix asphalt mixture[J]. Journal of Transport Science and Engineering, 2022, 38(3): 11-18. DOI: 10.16544/j. cnki.cn43-1494/u.2022.03.002.

[6] 张智,易为.蜡基温拌剂对橡胶沥青高温流变性能的影响[J].兰州工业学院学报,2022,29(5):104-107. DOI: 10.3969/j.issn.1009-2269.2022.05.020.
ZHANG Zhi, YI Wei. Influence of wax-based warm mix agent on high temperature rheological properties of rubber asphalt [J]. Journal of Lanzhou Institute of Technology, 2022, 29(5): 104-107. DOI: 10.3969/j. issn.1009-2269.2022.05.020.

[7] 徐加秋,阳恩慧,王世法,等.Sasobit温拌沥青的低温性能评价指标研究[J].公路交通科技,2020,37(2):8-14, 39. DOI: 10.3969/j. issn. 1002-0268. 2020.02.002.
XU Jiaqiu, YANG Enhui, WANG Shifa, et al. Study on low temperature performance evaluation indicator of sasobit warm mix asphalt[J]. Journal of Highway and Transportation Research and Development, 2020, 37(2): 8-14, 39. DOI: 10.3969/j. issn. 1002-0268. 2020.02.002.

[8] 李佳庆.蜡基温拌剂对废橡胶粉改性沥青车辙与疲劳性能的影响[J].中外公路,2023,43(5):230-235. DOI: 10.14048/j.issn.1671-2579.2023.05.039.
LI Jiaqing. Effect of wax-based warm mix additives on rutting and fatigue performance of waste crumb rubber modified asphalt [J]. Journal of China & Foreign Highway, 2023, 43(5): 230-235. DOI: 10.14048/j. issn.1671-2579.2023.05.039.

[9] 周志刚,凌永毅,俞文生,等.温拌阻燃SBS改性沥青性能试验分析[J].交通科学与工程,2018,34(1):1-7. DOI:10.3969/j.issn.1674-599X.2018.01.002.
ZHOU Zhigang, LING Yongyi, YU Wensheng, et al. Experiment alanalysis of the performance of warm mixed and flame retardant SBS modified asphalt [J]. Journal of Transport Science and Engineering, 2018, 34(1): 1-7. DOI: 10.3969/j.issn.1674-599X.2018.01.002.

[10] 牛建发,谢清山,丁海波.沥青中蜡含量预测理论模型初步研究[J].长沙理工大学学报(自然科学版),2023,20(6):58-68. DOI: 10.19951/j. cnki. 1672-9331.20230726003.
NIU Jianfa, XIE Qingshan, DING Haibo. Preliminary study on theoretical model for prediction of wax content in asphalt [J]. Journal of Changsha University of Science & Technology (Natural Science), 2023, 20(6): 58-68. DOI: 10.19951/j. cnki. 1672-9331.

20230726003.

[11] HOU X D, LYU S T, CHEN Z, et al. Applications of Fourier transform infrared spectroscopy technologies on asphalt materials[J]. Measurement, 2018, 121: 304-316. DOI: 10.1016/j.measurement.2018.03.001.

[12] QIU Y J, XIE Q S, DING H B, et al. A novel method for determining the wax precipitation temperature in wax-based warm mix asphalt[J]. International Journal of Pavement Engineering, 2023, 24(2): 2287143. DOI: 10.1080/10298436.2023.2287143.

[13] DING H B, ZHANG H P, ZHANG H, et al. Direct observation of crystalline wax in asphalt binders by variable-temperature polarizing microscope[J]. Journal of Materials in Civil Engineering, 2022, 34(10): 04022244. DOI: 10.1061/(ASCE) MT. 1943-5533. 0004404.

[14] SMITH C D, SCHUETZ C C, HODGSON R S. Relationship between chemical structures and weatherability of coating asphalts as shown by infrared absorption spectroscopy[J]. Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development, 1966, 5(2): 153-161. DOI: 10.1021/i360018a013.

[15] ROBERTSON R E, BRANTHAVER J F, HARNSBERGER P M, et al. Fundamental properties of asphalts and modified asphalts, volume 1: interpretive report[R]. United States: Federal Highway Administration, 2001.

[16] BRANTHAVER J F, THOMAS K P, DORRENCE S M, et al. An investigation of waxes isolated from heavy oils produced from northwest asphalt ridge tar sands [J]. Liquid Fuels Technology, 1983, 1(2): 127-146. DOI: 10.1080/07377268308915312.

[17] WEI J M, HUANG X S, ZHANG Y Z. Influence of commercial wax on performance of asphalt[J]. Journal of Materials in Civil Engineering, 2010, 22(8): 760-766. DOI: 10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0000016.

[18] MARINHO T, DE OLIVEIRA M C K, NELE M. Experimental investigation of the rheology and crystal morphology of model waxy oils under gelling conditions [J]. Energy & Fuels, 2019, 33(10): 9604-9618. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.9b01972.

[19] CLAUDY P, LETOFFE J M, RONDELEZ F, et al. A new interpretation of time-dependent physical hardening in asphalt based on DSC and optical thermoanalysis[C]// Proceedings of the Workshop on Asphalt Chemistry and Characterization. Washington, DC: American Chemical Society, 1992: 1408-1426.

[20] LU X H, LANGTON M, OLOFSSON P, et al. Wax morphology in bitumen [J]. Journal of Materials Science, 2005, 40(8): 1893-1900. DOI: 10.1007/s10853-005-1208-4.

[21] BACON M M, ROMERO-ZERÓN L B, CHONG K K. Using cross-polarized microscopy to optimize wax-treatment methods[C]// Proceedings of the SPE Annual Technical Conference and Exhibition. New Orleans, Louisiana: Society of Petroleum Engineers, 2009: SPE-124799-MS. DOI: 10.2118/124799-MS.

[22] JAMSHIDI A, HAMZAH M O, YOU Z P. Performance of warm mix asphalt containing Sasobit®: state-of-the-art [J]. Construction and Building Materials, 2013, 38: 530-553. DOI: 10.1016/j. conbuildmat. 2012. 08.015.

[23] KASUMU A S, ARUMUGAM S, MEHROTRA A K. Effect of cooling rate on the wax precipitation temperature of "waxy" mixtures[J]. Fuel, 2013, 103: 1144-1147. DOI: 10.1016/j.fuel.2012.09.036.

(责任编辑:刘平;校对:彭三军)