

氯盐冻融对疏水性纳米白炭黑改性沥青性能的影响

郭学东¹, 郭威¹, 孙明志², 戴文亭¹

(1. 吉林大学 交通学院, 吉林 长春 130000; 2. 交通运输部公路科学研究院, 北京 100088)

摘要: 基于基础性能试验、动态剪切流变(DSR)试验、热重分析(TGA)试验和红外光谱(FTIR)试验,对疏水性纳米白炭黑改性沥青在氯盐冻融环境下的劣化进程进行了系统研究。试验结果表明,疏水性纳米白炭黑的掺入可以有效抑制沥青在氯盐冻融环境下的劣化进程。基础性能试验和 DSR 试验表明经过 30 次氯盐冻融循环后,疏水性纳米白炭黑改性沥青的针入度增加了 17.46%,软化点提高了 5.82%,黏度增加了 7.76%,车辙因子提升了 17%~54%,其增长幅度远小于基质沥青,说明疏水性纳米白炭黑的掺入可以有效降低沥青对氯盐冻融环境的敏感度。TGA 试验数据表明了疏水性纳米白炭黑可以提高沥青的热稳定性,但是疏水性纳米白炭黑改性沥青的热稳定性受氯盐冻融环境影响较为明显,这是由于疏水性纳米白炭黑在改性沥青过程中键合作用形成的连接键在氯盐冻融环境下更容易被破坏。通过 FTIR 试验可以发现在氯盐冻融环境下沥青发生了化学反应,但无新官能团出现。其中游离烃基($3\ 676\ \text{cm}^{-1}$)变化最为明显,可以更为有效地描述 2 种沥青在氯盐冻融环境下的劣化进程。在氯盐冻融环境下,疏水性纳米白炭黑改性沥青各官能团无明显变化,分布较为稳定,具有较高的性能稳定性。

关键词: 道路材料;氯盐冻融循环;表面改性;疏水性纳米白炭黑;性能衰减

中图分类号: U414

文献标志码: A

Influence of Chlorine Salt F-T Cycles on Properties of Hydrophobic Nano-Silica Modified Asphalt

GUO Xuedong¹, GUO Wei¹, SUN Mingzhi², DAI Wenting¹

(1. Transportation College, Jilin University, Changchun 130000, China; 2. Research Institute of Highway of the Ministry of Transport, Beijing 100088, China)

Abstract: Based on the basic performance test, i.e., the dynamic shear rheological test (DSR test), the thermogravimetric analysis test (TGA test), and the

Fourier transform infrared spectrometer (FTIR test), the deterioration characteristics of hydrophobic nano-silica modified asphalt in chlorine salt F-T cycles were systematically studied. The experimental results show that the incorporation of hydrophobic nano-silica can effectively inhibit the deterioration process of asphalt in chlorine salt F-T cycles. The basic performance test and DSR test indicate that the penetration, softening point and viscosity of hydrophobic nano-silica modified asphalt increases by 17.46%, 5.82%, and 7.76%, respectively, and the rut factor increases by 17% to 54%. Besides, the growth rate of hydrophobic nano-silica modified asphalt is much smaller than that of base asphalt, which indicates that the incorporation of hydrophobic nano-silica could effectively reduce the sensitivity of asphalt to the chlorine salt F-T cycle. The TGA test suggests that hydrophobic nano-silica could improve the thermal stability of asphalt, but the thermal properties of hydrophobic nano-silica modified asphalt is significantly affected by chlorine salt F-T cycles, which may be due to the chemical bond formed between the hydrophobic nano-silica and asphalt is more easily destroyed in chlorine salt F-T cycles. The FTIR test indicates that the chemical reaction of asphalt occurs in chlorine salt F-T cycles, but no new functional groups appear. The free hydrocarbon group ($3\ 676\ \text{cm}^{-1}$) has the most significant change, which could effectively describe the damage process of two asphalt samples in chlorine salt F-T cycles. There is no obvious change in the functional groups of hydrophobic nano-silica modified asphalt in chlorine salt F-T cycles, and the distribution is relatively stable, with a high performance stability.

Key words: pavement material; chlorine salt F-T cycles; surface modification; hydrophobic nano silica; deteriorating performance

收稿日期: 2019-12-31

基金项目: 国家自然科学基金(51178204);吉林省科技发展计划(20190303033SF)

第一作者: 郭学东(1955—),男,教授,工学博士,主要研究方向道路材料研发及水损害防治。

E-mail: guoxd@jlu.edu.cn

通信作者: 戴文亭(1964—),男,教授,工学博士,主要研究方向道路材料研发。E-mail: daiwt@jlu.edu.cn



论文
拓展
介绍

沥青是最常用的路面黏合剂,目前大约94%以上的路面均采用沥青材料建造。近年来,日益增长的交通荷载和严峻的气候变化导致各种路面病害的发生,进而缩短了道路的服役寿命,增加了维护成本^[1-3]。在各种路面病害中,水损害是沥青路面早期病害中最常见的一种病害,其会加速或引起一些典型的路面病害,如:开裂沉降、坑洞、唧泥和辙槽等^[4-5]。尤其是在季冻区,沥青路面在反复冻融以及融雪剂侵蚀的综合作用下,沥青膜性能劣化,促使沥青与集料之间粘结失效现象的发生,进而引起路面水损的逐步发展^[6-7]。

由于季冻区路面在氯盐环境下的冻融水损是一个非常复杂的过程,目前普遍采用添加改性剂来增强沥青与集料之间的粘聚力,缓解氯盐环境下的冻融水损,延长路面的使用寿命^[8]。Nian等研究发现SBS改性剂的加入可以减缓冻融循环对沥青性能的劣化^[9]。Dong等通过室内试验证实了废橡胶粉改性沥青混合料具有突出的抗冻融性能^[10]。Hamedi等指出纳米CaCO₃改性剂可以增加沥青对集料的浸润性,有效缓解沥青混合料的冻融劣化^[11]。在众多改性剂中,纳米白炭黑凭借较强的吸附性、抗撕裂性和耐热老化性,被广泛应用于沥青路面的强化。然而,纳米白炭黑作为一种无机非金属纳米材料,内部的聚硅烷和外表面存在的活性硅烷醇基团,使得纳米白炭黑表现出较强的亲水性,极易团聚^[12]。其次,沥青是一种有机胶凝材料,使得纳米白炭黑在沥青中具有较差的分散性和相容性。为了改善纳米白炭黑在有机溶剂中的分散性,并增强其与介质之间的交互作用,普遍采用表面改性剂对纳米白炭黑进行表

面修饰实现从亲水性到疏水性的转变。硅烷偶联剂表面改性法是一种最常用的改性方法,其通过将硅烷偶联剂接枝到纳米白炭黑的表面实现表面改性。硅烷偶联剂具有2组性质不同的基团,化学式为R-Si-X。其中X为甲氧基或乙氧基等可以水解的基团,可以与纳米白炭黑表面的羟基通过缩合反应产生硅氧烷键与R基团链接,而R基团则代表可以与不同基体树脂或有机材料进行较强反应的乙烯基、环氧基和氨基等。经过硅烷偶联剂将有机基团接枝到纳米白炭黑表面后,其晶体形式不变,吸油值增加,结合能力增强,团聚现象显著减小^[13]。目前疏水性纳米白炭黑主要应用在橡胶、新型塑料添加剂、涂料工业及纺织工业等领域,在道路领域中的应用较少。结合纳米白炭黑的补强作用和硅烷偶联剂的改性作用,选用硅烷白炭黑作为改性材料,对其在氯盐冻融环境下的劣化进程进行了系统研究。

选用硅烷偶联剂表面修饰后得到的疏水性纳米白炭黑作为沥青改性剂,设计了氯盐冻融循环试验对疏水性纳米白炭黑改性沥青进行环境处理。通过对氯盐冻融后的沥青试件进行基础性能试验、动态剪切流变试验(DSR)、热重分析试验(TGA)及红外光谱试验(FTIR),进而系统地评价氯盐冻融环境下疏水性纳米白炭黑改性沥青性能的衰减特性。

1 试验材料

1.1 沥青

选用的基质沥青为季冻区公路建设中常用的AH-90重交沥青,其基础性能指标如表1所示。

表1 AH-90重交沥青的基础性能指标

Tab.1 Technical parameters of AH-90 asphalt

技术指标	25°C针入度/mm	软化点/mm	25°C延度/mm	密度/(g·cm ⁻³)	含蜡量/%	闪点/°C
试验方法	T0604—2011	T0606—2011	T0605—2011	T0603—2011	T0615—2011	T0612—2011
试验结果	86.9	44.6	>130	1.003	18	340

1.2 疏水性纳米白炭黑

选用的疏水性纳米白炭黑为长泰微纳化工有限公司(中国山东寿光)生产的纳米材料,其为硅烷偶

联剂表面修饰工艺得到的。疏水性纳米白炭黑的技术参数如表2所示。

表2 疏水性纳米白炭黑技术参数

Tab.2 Technical parameters of hydrophobic nano-silica

技术指标	与水特性	比表面积/(m ² ·g ⁻¹)	平均原生粒径/ mm	SiO ₂ 质量分数/%	PH值/%	105°C干燥2h失重质 量分数/%
试验结果	疏水性	125 ± 201	12	≥ 99.8	5.0~8.0	≤ 0.5
标准值	疏水性	130 ± 20	≤ 20	≥ 99.8	3.7~6.5	≤ 3.0

1.3 疏水性纳米白炭黑改性沥青的制备

根据前期研究^[14],总结出疏水性纳米白炭黑改性沥青的最佳制备工艺,具体如下所示。

(1)称取基质沥青放置在烘箱中加热至150℃,大约4h,待烧杯中的沥青呈完全融化且表现流动性。

(2)按照沥青的质量,计算并称取沥青质量2%的疏水性纳米白炭黑,将其分3次加入装有沥青的烧杯中,并用玻璃棒搅拌,直至粉末状的疏水性纳米白炭黑完全溶解到沥青中,成黏稠状。

(3)将改性沥青放入160℃剪切仪搅拌锅中,设定频率为3 800r·min⁻¹,搅拌60min,疏水性纳米白炭黑改性沥青制备完成。

用BA和HNSMA代表基质沥青和疏水性纳米白炭黑改性沥青。

2 试验方法

2.1 氯盐冻融循环试验

在季冻区,沥青路面在每个春季都要随温度的变化经历数个冻融循环。在融雪剂侵蚀作用下,路面处于加速的温度循环过程,导致沥青路面出现各种病害,如裂缝,坑槽和唧泥等,缩短了沥青路面的服役寿命,增加了维护的频率和成本。

以《公路工程沥青及沥青混合料试验规程》中沥青混合料冻融劈裂为基础,根据长春春季的气候特点(图1),设计了沥青的氯盐冻融循环试验,具体如下:

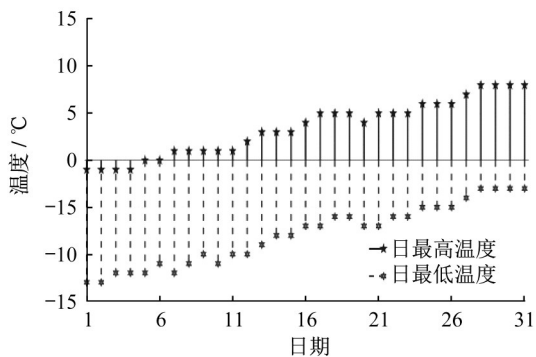


图1 长春地区近10年三月份平均气温变化

Fig.1 Averagetemperature change in March in Changchun in recent ten years

(1)将BA和HNSMA沥青加热至流动状态并倒入固定托盘中以确保沥青试样的尺寸为6 mm×250 mm×250 mm。这样做的目的是确保水分能够完全渗入沥青,并且确保所有试样养生条件的一

致性。

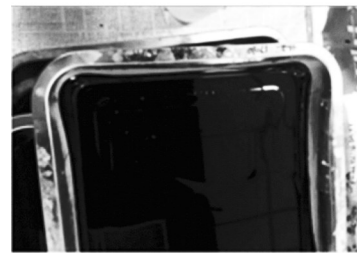
(2)选用沧州群意化工有限公司生产的融雪剂,配制0.2g·ml⁻¹浓度的融雪剂溶液。将融雪剂溶液倾注在装有BA和NHSMA沥青试样的托盘上,确保沥青被融雪剂溶液浸没。

(3)将装有沥青试样的托盘放置于高低温交变湿热试验箱中,先在15℃的环境中浸泡试样14h,再调整至-15℃环境中冰冻10h。

如上所述为一次氯盐冻融循环,如此反复进行10、20、30次循环后,收集样品进行物理和化学性能试验,对氯盐冻融环境下疏水性纳米白炭黑改性沥青性能衰减特性进行深入探讨。氯盐冻融前后的沥青试样如图2所示。



a 冻融前



b 20次冻融循环下

图2 氯盐冻融前后的沥青试样

Fig.2 Asphalt samples before and after chlorine salt F-T cycles

2.2 基础性能试验

为了定量评价疏水性纳米白炭黑改性沥青在氯盐冻融环境下宏观物理性能的衰减规律,对不同循环次数后的基质沥青和改性沥青进行基础指标试验:①针入度试验(GB/T0606—2011);②10℃延度试验(GB/T0605—2011);③软化点试验(GB/T0604—2011);④135℃布氏旋转黏度试验(GB/T0625—2011)。基于135℃布氏旋转黏度,采用老化指数来评价沥青的抗老化性能,其计算公式如下所示。

$$C = \lg \lg (10^3 \eta_a) - \lg \lg (10^3 \eta_0) \quad (1)$$

式中:C为沥青的老化指数; η_a 为沥青氯盐冻融前黏度; η_0 为沥青氯盐冻融循环后的黏度。老化指数反映了沥青老化后黏度曲线向上的偏离程度,其数值

越大,说明沥青在氯盐冻融作用下劣化越为明显。

2.3 动态剪切流变试验(DSR)

采用Bolin自动剪切流变仪对疏水性纳米白炭黑改性沥青在氯盐冻融环境下的流变性能衰减特性进行探讨。试验采用应变控制模式,在12%应变且1.59Hz频率下对沥青试样进行温度扫描试验,该震荡频率对应的是 $100\text{km}\cdot\text{h}^{-1}$ 荷载速度下的剪切应力。震荡板直径为25mm,间距为1mm,试验温度为 $58^{\circ}\text{C}\sim 76^{\circ}\text{C}$ 。

2.4 热重分析试验(TGA)和红外光谱试验(FTIR)

采用德国Netzsch TG209F3热分析仪对疏水性纳米白炭黑改性沥青在氯盐冻融环境下热性能的变化规律进行探讨。试验温度为室温至 900°C ,加热速率控制在 $20^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 。采用Vertex 70傅里叶变换红外光谱仪对疏水性纳米白炭黑改性沥青在氯盐冻融环境下的性能衰减机理进行深入探讨。试验于 $400\text{cm}^{-1}\sim 4\,000\text{cm}^{-1}$ 波数范围内进行,波长精度为 0.01cm^{-1} ,分辨率为 4cm^{-1} ,速率为 $0.16\text{cm}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$,并进行了32次扫描。

3 试验结果分析

3.1 基础性能试验结果与分析

采用针入度指数来表征沥青的感温性能,试验结果如表3所示。

表3 基质沥青和改性沥青的针入度试验结果

Tab.3 Penetration test results of base asphalt and modified asphalt

沥青	循环次数	针入度			PI
		15°C	25°C	30°C	
BA	0	25.3	86.9	142.4	-1.493
	10	19.3	55.5	109	-1.369
	20	18.4	53.3	97	-1.157
	30	18	51	93	-1.074
HNSMA	0	20.8	64.1	115	-1.357
	10	15.4	50.5	78.7	-1.157
	20	14.6	48.6	74.1	-1.147
	30	13.1	46.2	65	-1.120

由表3可以看出,2种沥青的针入度随着氯盐冻融循环次数的增加而逐渐减小,并且衰减速率逐渐趋于平缓。这是由于在氯盐冻融循环作用下沥青逐渐从溶胶型结构向凝胶型结构转变,沥青逐渐变得脆硬。氯盐冻融循环对沥青的针入度指数影响较大,其中,BA经过30次氯盐冻融循环后,其针入度指数增加了28.06%,HNSMA经过30次循环后,针

入度增加了17.46%。这说明疏水性纳米白炭黑可以有效提高沥青在氯盐冻融环境下的温度稳定性。

根据试验总结,选取环球法测得软化点作为评价沥青高温性能的指标,试验数据如图3所示。

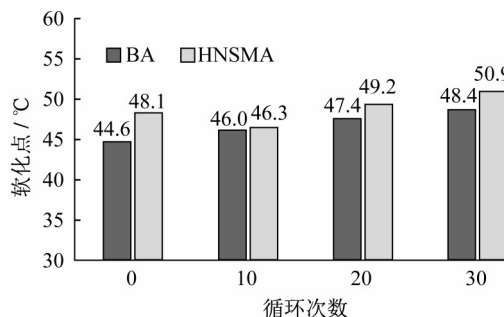


图3 氯盐冻融环境下沥青软化点变化

Fig.3 Softening point of asphalt in chlorine salt F-T cycles

基质沥青和改性沥青的软化点随着循环次数的延长,呈不断增加的趋势。一方面是由于沥青老化,沥青质和胶质比重相对提高所引起热稳定性的提高,另一方面是由于融雪剂溶液中的氯离子渗入沥青,分担吸收了部分热量。经过30次循环后,BA和HNSMA的软化点分别提高了 3.8°C 和 2.8°C ,这说明疏水性纳米白炭黑可以有效提高沥青在氯盐冻融环境下的高温稳定性。

2种沥青的低温延度试验结果如图4所示。由图4可以看出,2种沥青的延度随着循环次数的增加逐渐下降,这是由于沥青老化导致沥青延展性显著下降。其次,氯离子入侵沥青内部后,也会阻断沥青的连接,引起延度进一步减小。在未进行循环前,改性沥青的延度小于基质沥青,这可能是由于改性剂的掺入破坏了沥青单质材料的均一性。经过30次循环后,BA和HNSMA的延度分别降低了79.45%和42.06%,这说明疏水性纳米白炭黑增强沥青之间的连接,缓解氯离子对沥青内部结构的破坏。

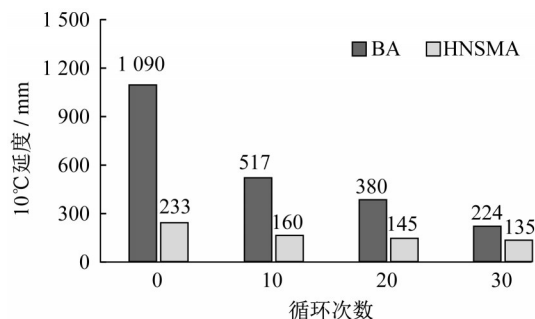


图4 氯盐冻融环境下沥青延度变化

Fig.4 Ductility of asphalt in chlorine salt F-T cycles

2种沥青的布氏旋转黏度试验数据以及经计算得到的老化指数如图5所示。从图5中可以看出,疏水性纳米白炭黑的掺入增大了沥青的稠度,增强了油石界面的固结强度。Superpave规定沥青135℃动力黏度应在3Pa·s以下^[15]。经过30次循环后,2种沥青仍满足规范,且变化幅度较小,说明氯盐冻融循环对沥青的黏度影响较小。基质沥青经过20次循环后,老化指数迅速提高;而疏水性纳米白炭黑改性沥青的老化指数变化相对稳定,这表明疏水性纳米白炭黑的掺入可以有效改善沥青在氯盐冻融环境下的抗老化性能。

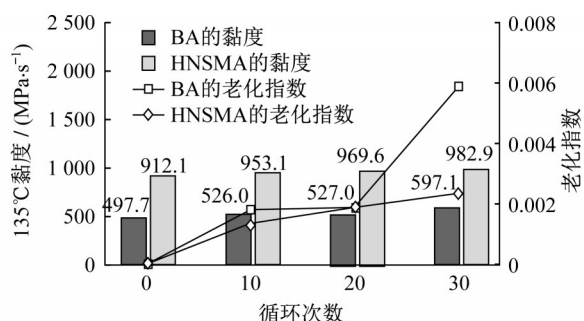


图5 氯盐冻融环境下沥青布什旋转黏度及老化指数

Fig.5 Rotational viscosity and aging index of asphalt in chlorine salt F-T cycles

3.2 剪切流变试验结果分析

未进行氯盐冻融循环前,基质沥青和改性沥青的剪切复数模量和车辙因子如图6和图7所示。由图6和图7可以看出,随着温度的升高,2种沥青的复数剪切模量逐渐降低,这与沥青内部结构形态有着直接关系。沥青从低温高弹态向高温粘流态转变过程中,最大剪应变增大,最大剪应力减小,从而表现出复数剪切模量降低。HNSMA的复数剪切模量和车辙因子相较BA均有不同程度的提高,说明疏水性纳米白炭黑与沥青形成的共混体系具有更好的高温稳定性,可以有效提高沥青在高温下抵抗永久变形的能力。

2种沥青在的车辙因子在氯盐冻融环境下的变化规律如图8和图9所示。由图8和图9可以看出,无论基质沥青还是疏水性纳米白炭黑改性沥青,在经过多次氯盐冻融循环后,沥青变得脆硬,流动性降低,相同温度下,车辙因子会出现不同程度的提高。经过10、20和30次循环后,BA车辙因子提升幅度范围分别为26%~31%、33%~37%和42%~49%,而HNSMA车辙因子提升幅度范围分别为0%~10%、16%~34%和17%~54%,HNSMA车辙因子提升

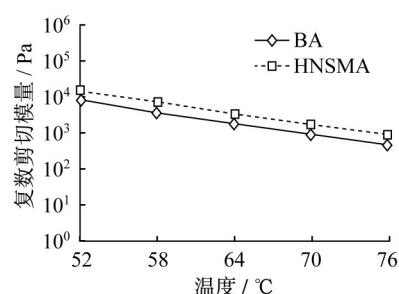


图6 氯盐冻融循环前2种沥青的复数剪切模量

Fig.6 Complex shear modulus of asphalt and modified asphalt before F-T cycle

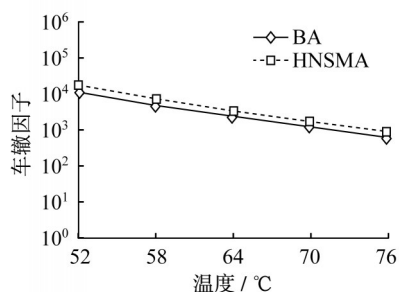


图7 氯盐冻融循环前2种沥青的车辙因子

Fig.7 Rutting factor of asphalt and modified asphalt before F-T cycle

幅度明显低于BA,说明疏水性纳米白炭黑的掺入能够有效抑制氯盐冻融循环对沥青造成的劣化效果。

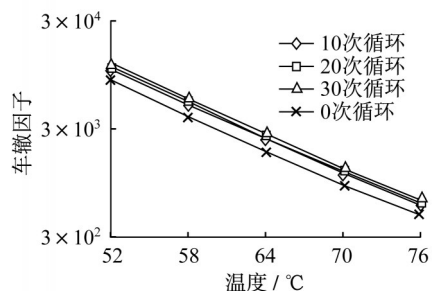


图8 基质沥青的车辙因子在氯盐冻融环境下的变化规律

Fig.8 Rutting factor of base asphalt in chlorine salt F-T cycles

3.3 热重分析试验结果分析

为了定量评价在氯盐冻融环境下疏水性纳米白炭黑对沥青热性能的影响,根据沥青的TGA曲线,计算出以下参数:①分解起始温度(热重损失量20%与50%两点的连线的延长线和基线的交点, T_s ,°C);②热重损失量20%时的温度($T_{20\%}$,°C);③热重损失峰值温度(热重损失量50%时的温度, T_p ,°C);④分解中止温度(烧失终止区域曲线斜率等于-0.1的温度, T_c ,°C);⑤最终剩余量(M_c ,°C),详见表4。

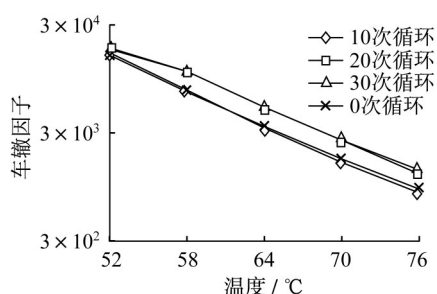


图9 HNSMA改性沥青的车辙因子在氯盐冻融环境下的变化规律

Fig.9 Rutting factor of HNSMA in chlorine salt F-T cycles

表4 热重试验特征值统计

Tab.4 Characteristic values of thermogravimetric test

沥青	循环次数	T_s	$T_{20\%}$	T_p	T_e	M_e
BA	0	296.8	350.5	431	494.5	11.87
	10	292.1	346.4	427.8	494.1	8.73
	20	278.3	336	422.6	493.9	7.77
	30	272.5	332.8	423.2	494.6	6.97
HNSMA	0	322.8	369.3	439	495	13.86
	10	290.3	346	429.6	494.2	11.59
	20	271.1	333	425.8	494.6	11.57
	30	268.5	331	424.7	494.7	8.82

未进行氯盐冻融前,HNSMA的分解起始温度和烧失峰温度较BA分别提高了 26°C 和 8°C ,这表明疏水性纳米白炭黑的掺入在一定程度上改善了沥青的高温稳定性,这也与基础性能试验的软化点试验结果一致。HNSMA和BA的最终剩余量分别为 13.86% 和 11.87% ,HNSMA的最终剩余量较BA提高了 1.68% ,大致等于改性沥青的掺入比例,这也间接说明试验数据的有效性。

沥青经过多次氯盐冻融循环后, T_s 、 $T_{20\%}$ 、 T_p 、 M_e 普遍下降,而 T_e 基本保持稳定。这是由于沥青4组分饱和分、芳香分、胶质、沥青质的分解温度分别为 300°C 、 412°C 、 438°C 和 472°C ,当温度达到热重损失终止温度时,除了沥青质外其他3种组分基本烧蚀殆尽,由于试验所用沥青为同一沥青,沥青的4组分比例基本一致,所以,氯盐冻融和疏水性纳米白炭黑的掺入不会对 T_e 产生影响。这也从侧面验证了疏水性纳米白炭黑的掺入会吸收沥青中的饱和分和芳香分,并不会改变沥青质的比例。HNSMA的TGA参数较BA变化较为明显,表明HNSMA沥青的热性能受氯盐冻融循环影响较为显著,这是由于疏水性纳

米白炭黑在改性沥青过程中键合作用形成的连接键在氯盐冻融环境下更容易被破坏。

3.4 红外光谱试验结果分析

为了探究氯盐冻融环境下疏水性纳米白炭黑改性沥青官能团的变化规律,对0,10,20,30次循环后的沥青进行了红外光谱试验,2种沥青未进行氯盐冻融循环的红外光谱如图10和图11所示。可以看出,2种沥青的整体趋势基本一致。HNSMA较BA在 3675cm^{-1} 和 2361cm^{-1} 处出现了2个特征峰,这表明在HNSMA中除了物理共混外,还存在一定的化学反应。 2361cm^{-1} 处的吸收峰为二氧化碳的不对称伸缩振动,这是由于改性沥青在剪切制备过程中大气中的 CO_2 侵入所引起的。 3675cm^{-1} 处的吸收峰为羧基 $\text{O}-\text{H}$ 振动吸收峰,这是由于疏水性纳米白炭黑表面的硅羟基与沥青发生接枝反应所引起的。

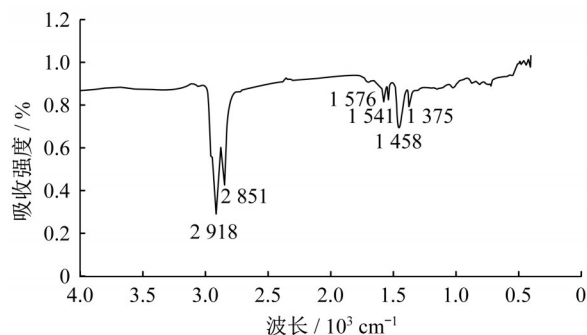


图10 基质沥青未进行氯盐冻融循环的红外光谱

Fig.10 Infrared spectra of base asphalt before chlorine salt F-T cycles

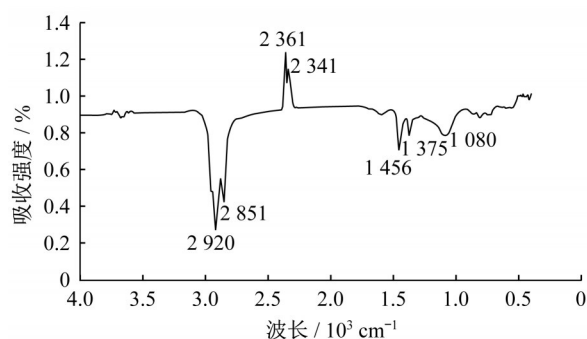


图11 HNSMA改性沥青未进行氯盐冻融循环的红外光谱

Fig.11 Infrared spectra of HNSMA before chlorine salt F-T cycles

为了定量地评价氯盐冻融环境对2种沥青官能团的影响,基于Origin的红外光谱模块对试验数据进行处理,以峰面积和峰高为评价指标,统计出氯盐冻融循环下主要官能团峰面积和峰高的变化数据,具体见表5和表6所示。

表5 氯盐冻融循环下主要官能团峰面积变化统计

Tab.5 Peak area of main functional groups in chlorine salt F-T cycles

沥青	循环次数	游离羟基O—H (3 676 cm ⁻¹)	亚甲基C—H (2 852 cm ⁻¹)	甲基CH ₃ (1 377 cm ⁻¹)	C—O (1 250 cm ⁻¹)	亚砷基S=O (1 032 cm ⁻¹)
BA	0	0.03	18.44	1.468	0.02	0.915
	10	1.82	22.63	1.67	0.565	3.887
	20	6.43	21.71	2.559	2.513	11.950
	30	11.19	25.39	2.499	2.311	12.410
HNSMA	0	0.83	20.87	2.409	0.067	13.720
	10	3.24	20.50	1.427	0.677	12.720
	20	4.69	23.21	2.132	0.773	14.480
	30	7.28	22.92	1.981	0.924	17.360

表6 氯盐冻融循环下主要官能团峰高变化统计

Tab.6 Peak height of main functional groups in chlorine salt F-T cycles

沥青	循环次数	游离羟基O—H (3 676 cm ⁻¹)	亚甲基C—H (2 852 cm ⁻¹)	甲基CH ₃ (1 377 cm ⁻¹)	C—O (1 250 cm ⁻¹)	亚砷基S=O (1 032 cm ⁻¹)
BA	0	0.001	0.45	0.076	0.001	0.022
	10	0.039	0.50	0.095	0.024	0.052
	20	0.120	0.49	0.111	0.060	0.172
	30	0.144	0.53	0.110	0.057	0.179
HNSMA	0	0.023	0.45	0.095	0.006	0.119
	10	0.064	0.46	0.083	0.021	0.116
	20	0.064	0.51	0.100	0.026	0.129
	30	0.082	0.48	0.131	0.031	0.131

由表5和表6可以看出,在氯盐冻融循环历程中,疏水性纳米白炭黑改性沥青相较基质沥青,各官能团无明显变化,分布较为稳定,具有较高的性能稳定性。在氯盐冻融环境下,游离羟基O—H(3 676 cm⁻¹)、C—O(1 250 cm⁻¹)和甲基CH₃(1 377 cm⁻¹)有着较为明显的增长趋势。其中游离羟基的逐渐增多是由于水分在沥青中的扩散,加速了沥青的乳化反应,所以游离羟基对于描述沥青在氯盐冻融环境下的劣化进程具有重要作用。此外,C—O(1 250 cm⁻¹)和甲基CH₃(1 377 cm⁻¹) 2种基团在增长过程中表现出更多的无序性,不足以作为评价沥青在氯盐冻融环境下的劣化进程。目前,对于沥青老化进程的评价普遍采用羰基C=O(1 700 cm⁻¹)和亚砷基S=O(1 032 cm⁻¹) 2种化学指标,但是在氯盐冻融环境下,尤其是对于基质沥青,亚砷基指数变化较为显著,羰基变化很小,主要原因是由于在氯盐冻融循环导致沥青劣化过程中氯离子等其他极性分子极易与沥青中的有机硫化物反应生成亚砷基;其次硫元素比碳元素具有更强的活性,更容易快速参与反应,而羰基的生成反应和亚砷基的生成反应存在竞争关系,所以亚砷基变化率较大时羰基的变化量就会相对较小;此外,沥青在氯盐冻融环境中,与空气接触较少,不利于羰基的生成。因此,在氯盐冻融环境下,亚砷基可以有效描述基质沥青的劣化进程。在未进行氯盐冻融循环前,疏水性纳米白炭黑改性沥

青的亚砷基含量要高于基质沥青的主要原因是由于在改性沥青的剪切制备过程中,沥青发生了热氧化,引起亚砷基含量的相对提高。

4 结语

基于基础性能试验,DSR试验、FTIR试验和TGA试验,对疏水性纳米白炭黑改性沥青在氯盐冻融环境下的劣化进程进行了系统研究,试验结果表明疏水性纳米白炭黑的掺入可以有效抑制沥青在氯盐冻融环境下的劣化进程。主要结论具体如下:

(1)经过30次氯盐冻融循环后,疏水性纳米白炭黑改性沥青的针入度增加了17.46%,软化点提高了5.8%,黏度增加了7.8%,车辙因子提升了17%~54%,其增长幅度远小于基质沥青,表明疏水性纳米白炭黑的掺入对于改善沥青在氯盐冻融环境下的性能有着积极意义,其可以有效降低沥青对氯盐冻融循环环境的敏感度。

(2)未进行氯盐冻融前,HNSMA的分解起始温度和烧失峰温度相较BA分别提高了26°C和8°C,表明疏水性纳米白炭黑可以改善沥青的热稳定性。经过30次氯盐冻融循环后,HNSMA的TGA参数相较BA变化更为明显,这是由于疏水性纳米白炭黑与沥青形成的弱化学键在氯盐冻融环境下更容易被破坏。

(3)通过FTIR试验可以发现在氯盐冻融环境下沥青发生了化学反应,但无新官能团出现,其中游离羟基($3\ 676\text{cm}^{-1}$)可以更为有效地描述2种沥青在氯盐冻融环境下的劣化进程。在氯盐冻融环境下,疏水性纳米白炭黑改性沥青各官能团无明显变化,分布较为稳定,具有较高的性能稳定性。

参考文献:

- [1] 王岚申,王宇.盐冻破坏下沥青混合料的抗裂性能及影响因素[J].建筑材料学,2016,19(4):773.
WANG Lansheng, WANG Yu. Influence factors of crack resistance of asphalt mixture under the damage of deicing salt and freezing-thawing cycles [J]. Journal of Building Materials, 2016, 19(4): 773.
- [2] 崔亚楠,韩吉伟,李震,等.盐冻循环对沥青性能及其微观结构的影响[J].功能材料,2015,46(18):18037.
CUI Yanan, HAN Jiwei, LI Zhen, *et al.* Research on the performance and microstructure of asphalt under salt freezing cycle [J]. Journal of Functional Materials, 2015, 46 (18) : 18037.
- [3] SHUN B A, ZHANG L, WU S P, *et al.* Synthesis and characterization of compartmented ca-alginate/silica self-healing fibers containing bituminous rejuvenator [J]. Construction and Building Materials, 2018, 190: 623.
- [4] 罗志刚,周志刚,郑建龙.沥青路面水损害问题研究现状[J].长沙交通学院学报,2003(3):39.
LUO Zhigang, ZHOU Zhigang, ZHENG Jianlong. Present situation of moisture damage study of asphalt pavement [J]. Journal of Changsha Communications University, 2003 (3): 39.
- [5] YANG Q L, LIU Q, ZHONG J, *et al.* Rheological and microstructural characterization of bitumen modified with carbon nanomaterials [J]. Construction and Building Materials, 2019, 201: 580.
- [6] 韩吉伟,崔亚楠,李嘉迪,等.盐冻循环条件下改性沥青的微观结构及低温流变性能[J].复合材料学报,2016,33(8):1718.
HAN Jiwei, CUI Yanan, LI Jiadi, *et al.* Microstructure and rheological properties at low temperature of modified asphalt under salt freezing cycle [J]. Acta Materia Composite Sonica, 2016, 33(8): 1718.
- [7] SI W, MA B, XIAO N, *et al.* Analysis on compression characteristics of asphalt mixture under freeze-thaw cycles in cold plateau regions [J]. Journal of Highway and Transportation Research and Development, 2013, 30: 44.
- [8] 樊亮,张玉贞,刘延贞,等.纳米材料与技术在于沥青路面中的应用研究进展[J].材料导报,2010,24(23):72.
FAN Liang, ZHANG Yuzhen, LIU Yanzhen, *et al.* Recent application progress of nanometer material & technology in asphalt pavement [J]. Materials Review, 2010, 24(23): 72.
- [9] NIAN F T, WEI X Y, WANG P H, *et al.* The effect of freeze-thaw cycles on durability properties of SBS-modified bitumen [J]. Construction and Building Materials, 2018, 187: 77.
- [10] DONG Y M, TAN Y Q, YANG L Y. Evaluation of performance on crumb-rubber-modified asphalt mixture [J]. Journal of Testing and Evaluation, 2012, 40: 1089.
- [11] HAMED I G H, NAJAD F M, OVEISI K. Evaluation of performance on crumb-rubber-modified asphalt mixture [J]. Investigating the Effects of Using Nanomaterials on Moisture damage of HMA, 2015, 16: 536.
- [12] 林桂.纳米粉体在橡胶基质中的聚集和分散研究[D].北京:北京化工大学,2004.
LIN Gui. Study on the aggregation and dispersion of nano powders in rubber matrix [D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2004.
- [13] 于欣伟,陈姚.白炭黑的表面改性技术[J].广州大学学报(自然科学版),2002,1(6):12.
YU Xinwei, CHEN Yao. Surface modification technology of silica [J]. Journal of Guangzhou University (Natural Science), 2002, 1(6): 12.
- [14] GUO W, GUO X D, SUN M Z, *et al.* Evaluation of the durability and the property of an asphalt concrete with nano hydrophobic silane silica in spring-thawing Season [J]. Applied science, 2018, 8(9): 1475.
- [15] 美国沥青协会.高性能沥青路面 Superpave 基础参考手册[M].贾渝,曹荣吉,李本京,译.北京:人民交通出版社,2005.
American Asphalt Association. Basic Reference manual of superior performing asphalt pavement [M]. Translated by JIA Yu, CAO Rongji, LI Benjing. Beijing: China Communications Press, 2005.