

doi: 10.3969/j.issn.1002-0268.2019.12.003

核磁共振、热分析和扫描电镜用于沥青材料表征的研究进展

洪浩凯, 张恒龙, 黄立葵

(湖南大学 绿色先进土木工程材料及应用技术湖南省重点实验室, 湖南 长沙 410082)

摘要: 沥青是由不同分子量的碳氢化合物及其非金属衍生物组成的混合物, 由于其组成的复杂性, 对沥青材料的研究很多是基于物理、流变等相关性能指标的测定, 其微观组成和结构的表征研究很长时间以来进展较为缓慢。随着现代材料测试技术的发展, 新的测试手段, 例如傅立叶红外光谱 (FTIR)、原子力显微镜 (AFM)、凝胶渗透色谱 (GPC)、扫描电镜 (SEM)、热分析、核磁共振 (NMR), 已被越来越多的研究者用来表征沥青微观组成和结构。其中, 核磁共振通过区分不同原子的归属及划分, 能检测出沥青中发生的分子异构化、脱氢及内部交联等反应; 热分析可以测定变化焓、玻璃态转化温度等指标参数, 对沥青温度稳定性进行评价; 扫描电镜和环境扫描电镜 (ESEM) 能对沥青与改性剂的相容性、表面微观形貌、断口形态及纤维结构变化等进行表征。在介绍3种仪器原理的基础上, 对三者沥青材料表征中的国内外最新应用情况进行了总结, 并对其应用前景进行了展望。材料现代测试技术在沥青材料中的推广应用, 对于多角度、多层次理解沥青材料的组成、结构与性能的关系, 为沥青改性、沥青老化等方面的研究提供了新途径。

关键词: 道路工程; 沥青; 微观结构; 表征; 形貌; 核磁共振 (NMR); 热分析; 扫描电镜 (SEM)

中图分类号: U414

文献标识码: A

文章编号: 1002-0268 (2019) 12-0015-14

Study Progress of Characterization of Asphalt Materials by Nuclear Magnetic Resonance, Thermal Analysis and Scanning Electron Microscopy

HONG Hao-kai, ZHANG Heng-long, HUANG Li-kui

(Key Laboratory for Green & Advanced Civil Engineering Materials and Application Technology of Hunan Province, Hunan University, Changsha Hunan 410082, China)

Abstract: Asphalt is a mixture of hydrocarbon compounds with different molecular weights and their non-metal derivatives. Due to the complexity of its composition, many researches on asphalt materials are based on the determination of physical, rheological and other related performance indicators. The characterization of its microstructure and structure has been developing slowly for a long time. With the development of modern material testing technology, new testing methods, for example, Fourier infrared (FTIR) spectroscopy, atomic force microscope (AFM), gel permeation chromatography (GPC), SEM, thermal analysis and NMR, have been used by more and more researchers to characterize the microstructure and structure of asphalt. Among them, NMR can detect the molecular isomerization, dehydrogenation and internal crosslinking in asphalt by distinguishing the belonging and classifying of different atoms. Thermal analysis can be used to evaluate the temperature stability of asphalt by measuring enthalpy change, glass transition temperature and other parameters. SEM and environmental scanning electron microscopy (ESEM) can characterize the

收稿日期: 2018-11-15

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51678232); 湖南省自然科学基金项目 (2017JJ3015); 湖湘青年英才支持计划项目 (2019RS2052)

作者简介: 洪浩凯 (1995-), 男, 湖南衡阳人, 硕士研究生. (hkh_1995@hnu.edu.cn)

compatibility, surface micro morphology, fracture morphology and fiber structure changes of asphalt and modifier. Based on the introduction of 3 kinds of instruments, the latest domestic and oversea applications of them in the characterization of asphalt materials are summarized, and the prospect of its application is forecasted. The application of modern testing technology of materials in asphalt materials provides a new way for the multi-angle and multi-level understanding of the relationship among composition, structure and performance of asphalt materials, and provides a new approach for the research of asphalt modification and aging.

Key words: road engineering; asphalt; microstructure; characterization; morphology; nuclear magnetic resonance (NMR); thermal analysis; scanning electron microscopy (SEM)

0 引言

沥青是一种化学组成复杂,并具有黏滞性、感温性、黏弹性、黏附性等特殊化学力学性能的有机高分子材料,其性能极易受热、氧、光、水等因素的影响。同时,改性剂的添加也会使沥青组成、结构与性能变得更为复杂。因此,选取合适的方法对沥青材料进行表征,能更好地帮助了解沥青改性、老化机理以及在使用过程中组成、结构与性能的演变规律,对评价沥青材料和改善沥青路面使用性能具有重要的现实意义。

沥青材料的表征方法日益增加,例如软化点、延度和针入度等能对沥青路面高温抗车辙能力、低温抗裂等宏观性质进行评价,黏度试验能表征沥青流变性能^[1]。依据美国公路战略研究计划(SHRP),采用DSR得到的复数模量(G^*)和相位角(δ)来评价沥青材料的黏弹性和动态响应^[2-3],通过弯曲梁流变仪(BBR)与直接拉伸试验仪(DTT)对沥青低温抗裂能力进行评价^[4-5]。沥青的化学组成及分子结构对其性能有重要影响,可以采用溶剂抽提法、吸附法建立各组分含量与沥青性能的联系。随着现代测试技术的发展,研究人员可以从微观角度研究沥青的组成和结构,其中包括:通过元素分析法分析微量元素、碳氢元素含量等对沥青性能的影响^[6-7];应用傅立叶红外光谱(FTIR)分析沥青中官能团变化^[8-9];利用凝胶渗透色谱(GPC)分析沥青分子量及分子量分布变化^[10-11];由X-射线衍射法(XRD)可对沥青分子晶体结构进行分析;原子力显微镜(AFM)^[12-13]和荧光显微镜(FM)^[14]是表征沥青微观形貌的有效工具。

近年来,核磁共振(NMR)、热分析、扫描电镜(SEM)等新方法已被越来越多的研究者用来表征沥青材料。本研究在介绍3种仪器原理的基础上,对三者对沥青材料表征中的国内外最新应用情况进行了总结,并对其应用前景进行了展望。

1 核磁共振仪

1.1 工作原理

核磁共振主要是由原子核的自旋运动引起的。自旋核具有两种能态,与外磁场逆向排列的核能高于顺向排列的核能。当自旋核在外磁场中接收到一定频率的电磁波辐射,如果辐射能恰好等于两个能态之间的差值,低能态的自旋核吸收电磁辐射跃迁高能态的现象称为核磁共振^[15-16]。核磁共振谱最常见的为氢谱(^1H -NMR)与碳谱(^{13}C -NMR),根据识别谱图中的原子化学位移与积分曲线计算得到的吸收峰面积,能区分不同种类的原子归属并定量分析各类原子的含量^[17-18], H_A , H_α , H_β , H_γ 的不同归属如图1所示,表1^[19]列出了 ^1H -NMR谱氢原子在不同碳链上的化学位移,通过分析谱图能对沥青分子结构进行研究。

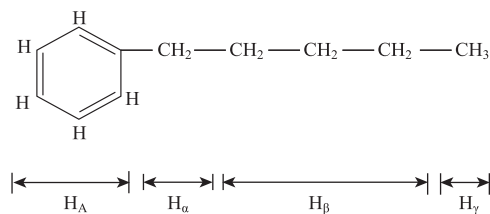


图1 H_A , H_α , H_β , H_γ 归属示意图

Fig. 1 Schematic diagram of attribution of H_A , H_α , H_β and H_γ

表1 ^1H -NMR谱中H的类型和化学位移

Tab. 1 Categories and chemical shift of H atom in ^1H -NMR

spectrum		
符号	归属	化学位移 δ / ($\times 10^{-6}$)
H_A	与芳香碳直接相连的氢	6.0 ~ 9.0
H_α	与芳香环的 α 碳相连的氢	2.0 ~ 4.0
H_β	芳香环上 β 碳上的氢及 β 以远的 CH_2 、 CH 基上的氢	1.0 ~ 2.0
H_γ	芳香环 γ 上位及 γ 以远的 CH_3 基上的氢	0.5 ~ 1.0

1.2 沥青及沥青组分的识别

沥青是十分复杂的烃类和非烃类的混合物, 包含大量的有机分子, 主要由碳原子和氢原子组成, 了解它们的组成和性能在沥青工业中是至关重要的。NMR 的优势在于能够同时研究混合物中的几个组分, 评估混合物中脂肪族和芳香族氢的相对含量^[20-21]。Neiri^[22] 等将不同来源的天然沥青 Gilsonite、特立尼达湖沥青 (TLA) 的 ^{13}C -NMR 进行对比, 结果表明, 相比 Gilsonite, TLA 中有大量含氧化合物和含质子碳的芳香化合物, 其烷基链更容易氧化和硫化。Neiri^[21] 等对石油沥青和天然沥青进行深入研究, 分析沥青中不同种类归属氢含量, 发现天然沥青中脂肪族氢浓度高于石油沥青, 表明天然沥青含有更多高度支化的分子。

沥青的性质与其组成密切相关, 然而精确识别沥青分子组成和结构十分困难, 因此, 往往通过 Corbett 分馏法将沥青分为四组分再采用 NMR 进行谱图分析, 这对于理解沥青组分之间的分子相互作用有重要的意义^[23]。Xiaohu Lu^[24] 等通过 NMR 分析不同油源沥青中蜡的化学成分和结构特征。研究人员还开发了薄层扫描色谱法 (TLC-FID) 对沥青组分进行分离、鉴定和定量分析^[20, 25], 将更好地了解组分的分子结构变化详细特性。康剑翘^[26] 等采用 NMR 对 15 种不同油源沥青四组分进行了研究, 并在多元线性回归法的基础上探索了不同归属氢 (H_A , H_α , H_β , H_γ) 含量与沥青的宏观性质之间的关系, 采用灰色关联分析将沥青四组分的 4 种归属氢与沥青黏度、密度进行关联, 结果表明, 沥青四组分的归属氢含量与黏度的相关性较弱; 而 15 种沥青的密度除了与芳香分的 H_A , H_β 含量几乎不相关, 与沥青质、胶质、饱和分的 H_A , H_α , H_β , H_γ 含量以及芳香分 H_α , H_γ 含量的线性相关系数均较大。

1.3 改性沥青的研究

改性剂能提高沥青材料的性能, 对沥青的作用受到越来越多的肯定和重视。张亚玲^[27] 通过 NMR 对硫磺改性沥青改性前后分子结构进行了研究, 结果表明, 相比脂肪族, 改性剂对沥青芳香族的影响更大, 苯环上发生的硫原子取代多于烷基上发生的氢原子取代, 硫磺改性剂为化学改性, 生成硫醇、亚砷等官能团加深了沥青的交联作用, 使沥青高温性能提高。刘红瑛^[28] 等对多聚磷酸 (PPA) 改性沥青的改性机理进行了探索, PPA 对沥青的改性还可以用磷谱 (^{31}P NMR) 进行分析, 这是评价含磷化合物分子结构的有力工具^[29-30]。通过分析谱图发现

PPA 与沥青发生了接枝、磷酸酯化和环化反应, 因此改变了沥青的碳链结构, 宏观上使沥青变得更加黏稠。肖敏敏^[31] 比较了废胶粉改性沥青、基质沥青的氢、碳谱图, 废胶粉改性沥青谱图的吸收峰位置有些偏移, 可以解释为试验条件与误差所导致的, 说明废胶粉改性剂在沥青体系中仅只有物理改性。黄文通^[32] 等认为加入北美岩沥青后与基质沥青发生了交联化学反应, 使沥青的烷基取代基种类减少且长度变短, 这导致了老化过程中发生失氢或碳链断裂的可能性减少, 改性沥青的耐老化能力增强。Hamzeh F. Haghshenas^[33] 等在 FTIR 试验的基础上通过 NMR 研究了两种不同的软化添加剂 (R1, R2) 对再生沥青水敏感性的影响, 如图 2 所示, 分别为 R1 与 R2 的 ^{13}C -NMR 谱图。通过对比, R1 在 150 ~ 115 ppm 之间有较宽的峰, 这个范围属于芳香烃中的芳香族碳, 50 ~ 15 ppm 处也有较宽和较陡的峰, 属于芳香烃中脂肪族碳, 这些芳香烃通常存在于化石燃料和长脂肪链中; R2 检测到羧基 ($-\text{COOH}$) 在 185 ppm 和 180 ppm 处达到峰值, 在 75 ~ 55 ppm、53 ~ 420 ppm 处具有离散、明显的峰可能为醛基 ($-\text{CHO}$) 和羟基 ($-\text{OH}$) 吸收峰。结果表明, 改性剂 R2 中存在亲水基团, 可能导致改性沥青的水稳性变差。

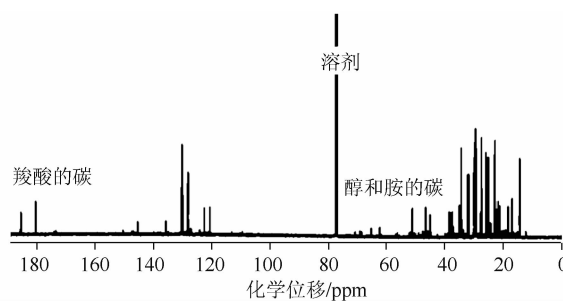


图 2 不同改性沥青的 ^{13}C -NMR 谱图^[33]

Fig. 2 ^{13}C -NMR spectra of different modified asphalts

1.4 沥青老化的研究

老化是沥青路面发生破坏的主要因素之一, 通过 NMR 对沥青老化进行表征, 从微观结构角度对沥青老化机理进行研究。贺孟霜^[19] 等选取沥青的旋转薄膜老化 (RTFOT)、压力箱老化 (PAV) 试样进行 NMR 试验, 根据沥青芳环氢含量变化提出可以将 7.25 ppm 附近的这个峰值看做沥青老化特征的表现^[19, 27]。M. N. Siddiqui^[23] 将基质沥青和老化沥青分馏的四组分进行了碳谱分析, 发现其组分结构和组成有很大差异, 沥青在老化过程中发生了异构化和脱氢反应。冉龙飞^[34] 将基质沥青与 SBS 改性沥青

经历 RTFOT、热、光、水耦合条件老化试样的谱图进行对比,结果表明,在老化过程中苯环上发生了氢的取代反应, $H_\gamma + H_\beta$ 的值增加说明了老化后脂肪侧链长度增加,SBS 改性沥青的特殊峰 H_b (不饱和烯烃上的质子) 含量降低,推测沥青在耦合老化过程中发生了氢的取代、结构异化等反应,SBS 中烯烃官能团 $C=C$ 双键在老化后发生了断裂或重组。

综上,NMR 表征沥青材料的性能主要体现为,通过分析谱图可以计算沥青分子的结构参数、构建分子单元模型,更好地帮助理解沥青分子的化学成分和结构。对比沥青改性、老化前后的 NMR 谱图,根据不同类型的 H, C, P 原子含量变化推断可能发生的反应,这在沥青改性、老化机理的研究上具有重要意义。虽然 FTIR 是一种快速识别试样中存在的官能团的方法,但它不能识别和分离 FTIR 光谱中具有相似吸光度的官能团,因此,NMR 经常用于进一步表征材料的化学性能。NMR 与元素分析、FTIR 等技术联用能对沥青化学组成进行深入研究^[21, 33, 35-36],从多角度分析沥青元素组成、特征官能团和 H, C 化学环境,对沥青反应过程中的化学变化有更准确的认识。

2 热分析

热分析是其在程序温度下测量物质的物理特性与温度之间关系的技术。近年来,沥青性能评价中常用的是差示扫描量热法(DSC)和热重分析(TG)。

2.1 DSC, TG 工作原理

DSC 能准确测量物质的转变温度、转变焓。将样品和对照物置于相同的热条件下。通过补偿器对试样补充或减少热量使其与对照物温度相同,则可得保持温差为零所需热量与温度(或时间)的对应关系。采用 DSC 可以研究沥青随温度的变化情况,进而评价沥青的性质^[37]。温度变化导致沥青内组分聚集状态发生变化,通过 DSC 曲线可以分析出沥青相态转化时热量变化大小(吸收峰的面积)与发生相态转化时的温度范围,如图 3 所示,横轴表示温度或时间,纵轴为热流率,在程序控制温度下样品内发生的物理化学反应的热量变化体现在 DSC 曲线上。一般来说,吸热量越大,说明这个温度范围内发生相态转变的组分数量越多,微观组分结构变化程度大,表现为沥青宏观性质迅速变化,温度稳定性差。

TG 是使用热天平在程序控制温度下,测量物质

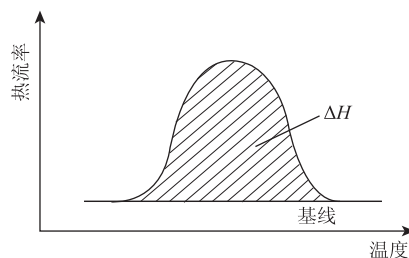


图 3 DSC 曲线^[38]

Fig. 3 DSC curve

的质量随温度变化的一项技术,广泛应用于原油及其衍生物的研究^[39]。TG 试验的数据做出的谱图称为热重曲线,如图 4 所示,其以质量百分率为纵坐标,温度(或时间)为横坐标,对热重曲线进行温度(或时间)的一阶求导,可得出热重曲线的微分曲线 DTG,DTG 曲线的纵坐标为质量变化速率,横坐标为温度(或时间),其反映了 TG 曲线变化的快慢。沥青在加热过程中会发生轻组分挥发、氧化、分解等一系列物理化学反应,导致质量变化,TG 试验则是通过受热过程的质量变化对物质的组成及性能进行评价。研究人员通常以受热起始分解温度(T_0)和最大失重率温度(T_{max})作为沥青性质评价参数^[40]。

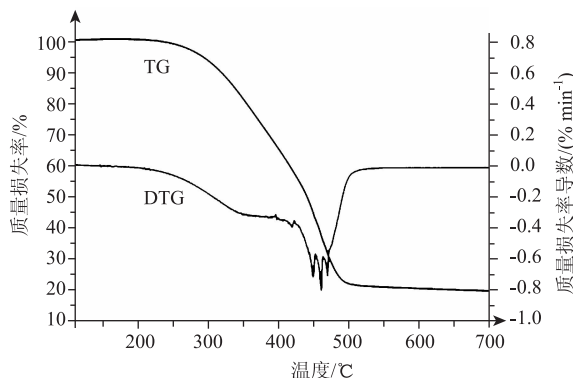


图 4 TG、DTG 曲线^[41]

Fig. 4 TG and DTG curves

2.2 沥青及沥青组分的研究

使用 DSC、TG 可以测定沥青随温度变化过程中的热效应,从不同角度评价沥青材料的性质。Ze jiao Dong^[42]对不同来源的生物沥青进行 TG 试验,通过图谱分析 T_0 , T_{max} 并对其性质进行评价, T_0 , T_{max} 越高,则沥青高温稳定性越好。贺孟霜^[19]对沥青四组分 DSC 谱图进行分析后提出,相比芳香分与饱和分,沥青质与胶质 DSC 曲线更平稳,性质更加稳定。饱和分的吸热峰值能量远大于沥青的吸热峰值能量,且吸热温度范围宽,对沥青的热性能影响很大。蜡

的存在增加了沥青的温度敏感性, 使沥青高温黏度降低且低温容易发生脆裂, 对沥青的生产和使用性能都有影响。Filippo Merusi^[41]将 5 种不同类型的商业蜡添加到基质沥青中, 并进行 DSC 试验, 与基质沥青相比, 掺加蜡后沥青吸热量明显增加。曾凡奇^[38]分别在基质沥青中添加 2.5%, 5.0% 的蜡, 并对其 DSC 谱图进行分析, 如图 5 (a) 所示, 基质沥青 DSC 仅有一个吸热峰, 图 5 (b) 为掺 5% 蜡后的 DSC 谱图, 出现了两个吸热峰, 并且吸热量和峰值温度随着蜡含量的增加而相应增加、提前。可见蜡使沥青总体的吸热量增加, 这会对软化点等高温评价试验产生影响, 使结果偏大。

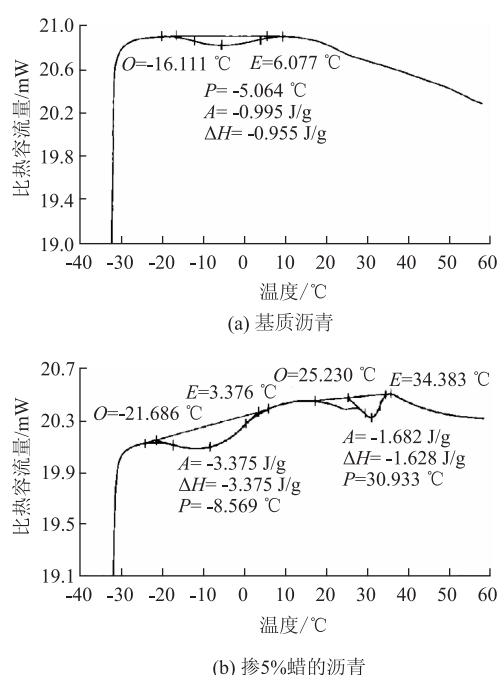


图 5 不同沥青的 DSC 曲线^[38]

Fig. 5 DSC curves of different asphalts

采用 TG、FTIR 试验能对沥青及其四组分的热裂解过程进行研究。Junhui Hao^[44]认为沥青热解主要分轻组分的挥发、主反应阶段两个过程, 沥青与其组分主反应阶段生成的气体产物相似, 主要包括 CO, CO₂, CH₄, C₂H₄ 和其他轻质脂肪烃和烯烃, 轻质芳烃和硫化氢。近几年来, DSC-TG 与质谱 (MS) 联用技术得到迅速发展, DSC-TG 测定程序温度下反应过程中的热量、质量变化, 通过与 MS 联用能分析沥青在加热过程中逸出介质的成分, 从而对沥青的受热分解过程全面分析^[45-46]。马峰^[47-48]等对沥青的分解过程进行了研究, 结果表明, 在 230 °C 左右沥青出现了质量损失, 这与沥青的闪点指标一致, 分析是由于轻组分挥发引起的; 在 400 °C

左右时, 质谱检测到离子流强度显著变化, 沥青分解反应主要产物有 CO, CO₂, H₂O 和 CH₄, 表明沥青中存在丰富的 COOH, —CHO—, —CO—, COOCH₃ 等结构; 在 450 ~ 500 °C 分解基本结束。

2.3 改性沥青的研究

DSC 在确定玻璃态转化温度 (T_g) 中起着非常重要的作用。沥青是组成十分复杂的高聚物, 如图 6 所示, 从物理学角度分析, 当各组分全呈固态时, 外力作用变形小, 称为玻璃态; 各组分全成液态时, 形变不能恢复, 称黏流态; 在外力作用下形变相对稳定的温度范围称为高弹态, 玻璃态转变为高弹态的温度区间称为玻璃转化温度。随着升温, 沥青软化, 实际是沥青相态发生变化的过程, 这个变化在 DSC 曲线上得到体现, 若吸热峰大, 说明此时发生相态转变的组分种类、数量越多。沥青中某些组分由固态转化为液态, 不仅分子间作用力减少, 而且分子变得可以自由移动, 在此温度区间内微小的变化集中在一起体现为沥青的宏观性质显著变化, 分子间相互约束减少, 针入度很快增加。若此温度区间在路面工作温度范围内, 会对道路的正常服务功能产生影响^[49-50]。戚昌鹏^[49]对不同的废橡塑改性沥青低温性能指标进行评价, 认为 T_g 是评价沥青低温性能的重要指标。沥青的 T_g 越低, 则玻璃态转化高弹态温度越低, 说明其在低温环境下流动性和变形能力越好。班孝义^[51]在基质沥青中分别加入 3 种聚氨酯 (JM-PU, JZ-PU, PT-PU) 改性并对比其 DSC 谱图, 其中 JM-PU 改性沥青吸热峰值最小, 说明其温度稳定性最好。相比沥青, 聚氨酯分子更大, 一定程度上约束了沥青分子的运动, 降低其流动性, 测得 JM-PU, JZ-PU, PT-PU 改性沥青的 T_g 分别为 -36.57, -5.82, -6.28 °C, 均低于基质沥青 -5.04 °C, 表明聚氨酯改性后沥青的低温性能得到改善。

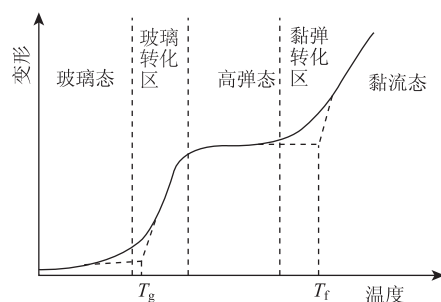


图 6 非晶态聚合物温度变形曲线^[49]

Fig. 6 Temperature deformation curve of amorphous polymer

相关学者通过 DSC 测出不同掺量、不同分子构型的 SBS 改性沥青吸热量,以吸热量的大小对其高温稳定性进行评价^[52]。并将吸热量与改性剂掺量进行相关性分析,结果表明,在 DSC 谱图放热量与掺量有良好的正相关性,SBS 掺量每增加 1% 则放热量大约增加 $220 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ ^[53]。张东兴^[54]将不同 SBS 掺量的 TG 谱图进行比较,发现基质沥青与 SBS 改性沥青有 3 个热分解阶段,在第 3 个阶段,失重率与 SBS 掺量存在负相关性,第 3 失重峰的温度随 SBS 掺量增加而增加,特别在 3% ~ 5% 掺量区间与温度的相关系数达到 0.996,提出 TG 可以作为一种快速检测 SBS 掺量的方法。

沥青在高温下极易燃烧,如果在隧道内发生交通事故可能会导致沥青燃烧,在短时间内释放大量的热与有毒气体,造成人员和财产损失。采用热分析能更好地研究阻燃沥青燃烧过程、阻燃机理^[55-56]。Huaquan Shi^[57]等采用 DSC-TG、FTIR 对沥青四组分的燃烧特性、各组分烧残留物形态及化学成分进行了分析,饱和分、芳香分和胶质的燃烧过程包括各组分的热分解和炭化层氧化燃烧,而沥青质仅为炭化层氧化燃烧。与饱和分相比,芳烃的燃烧更为剧烈,其热效应更为明显。屈言宾^[58]对比了两种阻燃剂(氢氧化铝、氢氧化镁)制备的阻燃沥青与基质沥青的 TG 谱图,结果表明,两种阻燃沥青 TG 曲线中的出现 4 个失重高峰峰值均降低,分解过程变得平缓且残留质量高。阻燃剂分解释放水蒸气带走了大量热量并降低氧气浓度,在沥青表面形成绝热层阻止了沥青进一步分解,考虑到阻燃剂的失水率,阻燃沥青残留质量高,更说明了沥青热分解过程得到了抑制。Yuge Zhang^[59]通过 TG 试验对不同掺量的阻燃剂改性沥青进行评价。阻燃沥青在程序温度下的质量与分解速度变化如图 7 所示,TG、DTG 曲线得到的 T_0 、 $T_{\max}$ 数据列在表 2 中,掺量 3% 的阻燃沥青热分解主要分为两个阶段,然而随着阻燃剂掺量增加,热分解达到 3 个阶段。分析认为前两个阶段分别是轻组分挥发与大分子的分解,第 3 阶段为阻燃剂的分解,在 570°C 左右结束。与基质沥青对比,阻燃沥青的 T_0 与燃烧起点温度均提高,沥青高温稳定性得到改善^[60]。

2.4 沥青老化的研究

沥青在老化过程中发生轻组分挥发、脱氢缩合与氧化等一系列物理化学反应,这些反应过程伴随热量变化体现在 DSC 谱图上。普遍认同的是在老化过程中饱和分基本不变,芳香分转化为胶质,胶质

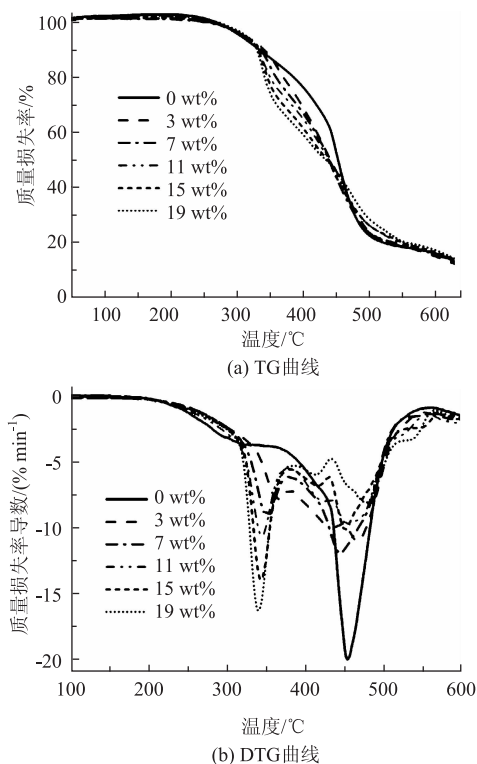


图7 不同掺量阻燃剂改性沥青 TG、DTG 曲线^[59]

Fig. 7 TG and DTG curves of different flame retardant contents modified asphalt

转化为沥青质,沥青老化过程分子量分布趋向大分子方向移动。有研究认为,分子越大,排列越整齐,则相态转化温度越高^[37,61],老化后沥青的吸热峰能量值明显减小,吸热峰开始的温度增大^[50]。对于给定的沥青,还可以用 T_g 来确定沥青的老化程度, T_g 会随着沥青质含量的增加而增加,所以老化后的沥青样品 T_g 值会相应提高^[62]。贺孟霜^[19]将沥青 RTFOT 老化前后的 DSC 谱图进行分析, T_g 由 -11.00°C 变化为 7.42°C ,老化后 T_g 提高到路面服务温度区间内,沥青的低温性能变差,由 TG 谱图得出,老化沥青的热分解残留量与 $T_{\max}$ 均大于基质沥青,分析认为由于老化后饱和分+芳香分含量减少,胶质+沥青质含量增加,老化后沥青高温稳定性变好。

欧阳言嵩^[63]掺入(2%, 4%, 6%, 8%)的天然沥青对基质沥青进行改性,通过 DSC 试验对比基质沥青、改性沥青 RTFOT 老化前后试样,结果表明,改性沥青老化后吸热值比基质沥青有明显降低,高温稳定性更好。随着改性剂掺量的增加,吸热峰面积先减小后增大,其中 4% ~ 6% 的吸热峰最小,说明最佳掺量在这附近。Feng Zhang^[64]利用 TG 试验得到 T_0 、 $T_{\max}$ 对沥青老化前后的热性质进行评价,沥青老化后 T_0 、 $T_{\max}$ 增加,其高温性能得到改善。

表 2 TG, DTG 曲线结果^[59]
Tab. 2 Result of TG and DTG curves

Wt%	T_0	$T_{\max}^1/^\circ\text{C}$	$T_{\max}^2/^\circ\text{C}$	$T_{\max}^3/^\circ\text{C}$	600 $^\circ\text{C}$ 下 残余质量/%
0	302	318	453	—	16.1
3	309	361	467	—	15.3
7	307	350	446	543	15.6
11	305	343	454	527	15.9
15	307	342	451	548	16.3
19	310	339	478	533	17.0

总体来说, DSC, TG 主要通过测定沥青的吸热值、 T_g 与 T_0 、 $T_{\max}$ 对沥青温度稳定性进行表征。优质沥青表现为 DSC 谱图中吸热峰小且曲线较为平缓, DSC 谱图测定的 T_g 能对沥青的低温性能进行评价, 在实际工程中, 若 T_g 小于路面最低服务温度, 那么在整个路面服务温度范围内都具有良好的变形能力, 低温产生的温度应力能及时松弛, 减少低温裂缝。TG 试验测定 T_0 和 $T_{\max}$, 能对改性沥青、老化沥青的热分解过程中质量损失的温度范围与速率进行详细描述, 并在阻燃沥青性能的研究中起到很大作用。需注意的是, 沥青在 450 ~ 500 $^\circ\text{C}$ 分解才基本结束, 试验温度区间远大于沥青的实际路面工作服务最高温度, 并且部分研究人员对比沥青老化前后的试样, TG 指标没有明显差别^[25, 62], 所以提出质疑, 通过超高温下沥青随温度的变化评价沥青高温性能并不可靠, TG 指标评价沥青材料的可行性还需进一步研究。

3 扫描电镜与环境扫描电镜

扫描电子显微镜 (SEM) 与环境扫描电镜 (ESEM) 都具有很高的分辨率, 能对试样的微观形貌、结构和成分进行观察, 已成为众多基础学科的研究方法, 在纳米尺度上研究沥青结构, 为进一步分析沥青改性、老化再生过程提供了途径^[65]。

3.1 工作原理

SEM 利用聚焦得非常细的高能电子束在试样上扫描, 入射试样的电子与试样原子相互作用, 激发或电离试样原子。而入射电子本身, 一部分作为试样电流被引出试样, 一部分作为背散射电子, 再从试样弹性反射出来。试样原子激发或电离产生的信号有二次电子, 特征 X 射线等, 这些信号经检测、放大后, 最终在设于镜体外的显像管荧光屏形成一幅反映试样表面形貌扫描图像。SEM 的特点是放大倍数范围大 (从几十倍到几十万倍), 其二次电子像

富有很强的立体感, 并具有较高的二次电子像分辨能力 (1 ~ 5 nm) 和较大的景深, 这是一般光学显微镜远远不如的。现代的 SEM 还配备了能谱仪 (EDX), 虽然 EDX 可在观察试样微观结构的同时对试样的元素进行定性和定量分析, 但它对沥青黏结剂等挥发性材料的效果并不好, 使用较少^[66]。

SEM 利用电子束扫描样品成像, 对于非导电样品需要喷金处理, 以提高样品的导电性, 改善图像质量, 防止样品受热和辐射损伤。并且电子束必须在超高真空下产生, 以防止过早的电子散射。SEM 要求样品清洁、干燥并导电, 所以采用 SEM 研究沥青受到了一些限制: (1) 在非导电样品上涂一层导电金属对图像有影响, 如果涂层较厚, 可能会扭曲样品表面的原始形貌特征; (2) 在超高真空环境下, 由于沥青的挥发性和易受电子束损伤的性质, 用 SEM 对沥青进行评价有较大误差, 并且挥发的沥青分子可能对 SEM 高压控制系统产生损害^[67]。

为了对湿、软和非导电的样品进行研究, 可以采用环境扫描电镜 (ESEM) 成像。ESEM 具有传统 SEM 的所有性能优势, 但与 SEM 存在两处差异, 一是对样本测试环境没有超高真空的限制; 二是在 ESEM 中维持着气体环境, 由入射电子束导致的电荷积聚可以消散。因此, 消除了导电涂层的必要性, 可以以自然状态进行检测, 在对沥青混合料的显微组织和断口形貌、裂纹扩展机制等研究上比 SEM 更具优势^[68-69]。

3.2 改性沥青的研究

SEM 与 ESEM 可以通过观察改性沥青的微观形貌, 比较不同改性剂与沥青相容性的优劣, 并根据相容性确定改性剂的最佳掺量^[70]。Pei - Hung Yeh^[71]以不同极性的聚乙烯 (HDPE、LDPE、MPE) 为改性剂, 通过 SEM 对 3%、5% 掺量改性沥青的微观形貌特征进行表征, 结果表明, MPE 改性沥青比 LDPE、HDPE 具有更好的相容性, 其中 3% 的 LDPE 和 MPE 在沥青中的分散性最好, 如图 8 (a)、(b) 所示。王明^[72]将 SBS 选择加氢后得到的 SEBS 用于沥青改性, 5% 掺量 SEBS 的 SEM 图像中, SEBS 和沥青之间的界面层非常模糊, 几乎消失不见, SEBS 颗粒和沥青之间没有明显的界限, 这种较好的相互黏结复相结构, 极大地提高了改性沥青的抗变形能力。Liseane P. Thives^[73]认为橡胶与沥青的搅拌时间对改性沥青性能有重要影响, 通过 SEM 对橡胶与沥青之间的相容性进行表征, 确定沥青混合料生产所需的搅拌时间与温度。张银宣^[74]利用 SEM 对不同粉

胶比(0.6, 0.8, 1.0, 1.2)沥青中矿粉分布情况和矿粉-沥青交接微观界面进行了观察。沥青胶浆堆积程度随粉胶比的增加而增大,当粉胶比为1.2时沥青胶浆出现了矿粉裸露现象,所以为了使沥青与矿粉具有良好相容性,应将粉胶比控制在1.0以下。

通过SEM可以观察到改性剂的表面形貌,更大的表面积可以吸附更多的沥青,形成非均相的稳定结构^[75]。杨进宇^[76]对比了采用不同微波时间(30, 60, 90, 120, 150 s)活化胶粉的SEM图像,活化后的胶粉表现出不同程度的团聚现象,颗粒间距变小且表面孔隙增多,团聚现象随微波处理时间而增加。如图8(c)、(d)所示,活化后胶粉颗粒比表面积增大且与沥青接触更充分,使改性沥青的储存稳定性提高。崔亚楠^[77]等采用SEM对基质沥青、胶粉、胶粉改性沥青微观结构进行了观察。SEM微观形貌图中,基质沥青均质性很好,接近均相结构;胶粉颗粒表面有许多微小的皱褶和孔隙,并成网状结构,这意味其具有很大的比表面积并能使与沥青分子的黏结力增加。在废胶粉改性沥青SEM图中发现胶粉不溶于沥青且分散均匀,胶粉颗粒体积变小,分析认为是在高速剪切、搅拌过程中胶粉颗粒发生了脱硫和解聚反应。

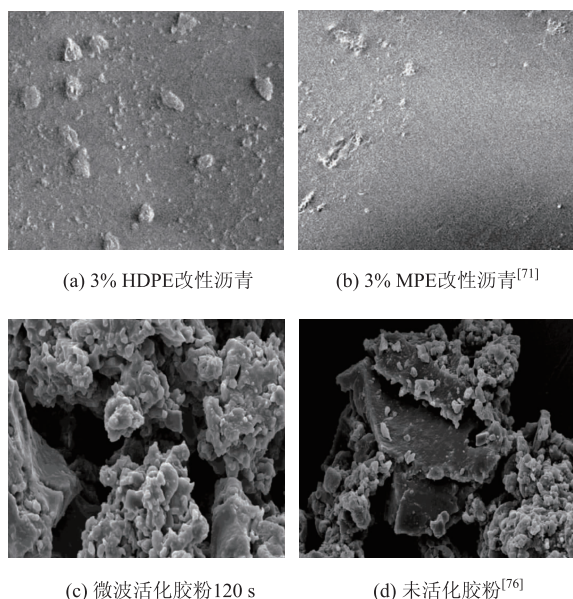


图8 SEM微观形貌图

Fig. 8 SEM micro morphology images

紫外吸收剂、蒙脱土等是常见提高沥青抗老化性能的改性剂,刘其城^[78]通过SEM对有机蒙脱土(OMMT)在改性沥青中的分散状况和改性机理进行了研究,5%掺量的OMMT改性沥青SEM图表发现,

OMMT均匀地分散于沥青中,仍是两相结构。在放大图中,OMMT周围吸附着一些沥青分子(主要为油分)形成一个两相界面层,油分含量相对减少与界面层的阻力作用导致沥青变黏,宏观上体现为针入度减小、软化点增加。另一方面,这种均匀的分散结构能减缓氧分子的渗入,有效提高了沥青抗老化性能。Changqing Fang^[79]将钙蒙拓土(Ca-MMT)通过二十八烷基二甲基氯化铵(DDAC)离子交换作用制备OMMT,对比Ca-MMT与OMMT的SEM微观形貌图,Ca-MMT形成了较大的团聚体;而OMMT被剥落成单个薄片,在较大的片层之下,一些小片层以堆叠的方式聚集在一起,在改性沥青的制备过程中,这些薄片可以完全脱落,增加了与沥青的接触,分散更均匀。姚婷婷^[80]为提高沥青抗老化性能,将插层紫外吸收剂和复合金属氢氧化物(LDHs)进行组装,制备具有物理屏蔽和化学吸收作用的紫外吸收剂插层LDHs,利用SEM来表征其微观形貌及晶体结构变化,并结合FTIR、紫外可见光谱对其结构与性能进一步评价。

3.3 沥青老化及再生过程的研究

老化对沥青微观结构有显著影响,利用SEM与ESEM观察不同老化阶段沥青的微观形貌,分析老化带来的微观损伤,有助于沥青的老化机理与耐老化性能的研究。Lan Wang^[81]等对老化前后聚合物改性沥青的微观结构进行了分析。通过ESEM对3种聚合物CR(废橡胶)、SBS(苯乙烯-丁二烯-苯乙烯)、CCR(SBS、CR混合物)改性的沥青样品形态特征观察,结果表明,沥青-改性剂界面光滑,在老化前3种改性剂均能与沥青很好地共混,但在老化后沥青-改性剂界面处会出现明显不连续,说明沥青-改性剂之间的界面黏结变差。其中SBS改性沥青损坏最严重,如图9(a)、(b)所示,其次是CCR改性沥青。Ali Mokhtari^[82]采用ESEM与图像处理技术对老化再生沥青的断口进行微观结构观察,添加10%掺量再生剂后比未添再生剂的老化沥青的图像表面光滑,但仍有大量的角碎片,当剂量增加到20%时,断口表面变得更加光滑,裂缝减少。采用图像处理技术处理得到的ESEM图,图9(c)为掺量10%再生剂改性沥青断口形貌图,图9(d)为软件处理后的图像,对图像中黑白像素进行计数,将黑色与总像素的比值作为裂缝指数,以量化老化再生后的沥青样品的低温抗裂性能。老化沥青、10%再生剂改性、20%再生剂改的性裂缝指数分别为11.62, 9.72, 5.91,裂缝指数越低,低温抗裂性

能越好。P. Mikhailenko^[83]等比较了沥青老化前后的微观结构, ESEM 图像中显示微观纤维结构的相对密度、纤维尺寸随着沥青的老化均有不同程度的变化, 如图 9 (e)、(f) 所示, 基质沥青纤维结构宽松且稀疏, 分布十分均匀; PAV 老化沥青纤维结构变得密集并垂直排列, 纤维平均直径变小, 纤维间连接更多。Mohd Ezree Abdullah^[84]将纳米黏土和温拌剂作为复合改性剂制备改性沥青, 利用 SEM 观察其老化前后微观形貌。SEM 图像显示, 老化后改性沥青表面变得粗糙并出现团聚现象, 粒子间有较高的结合和交织, 分析认为这将能防止界面分子的滑动和裂缝的扩展。

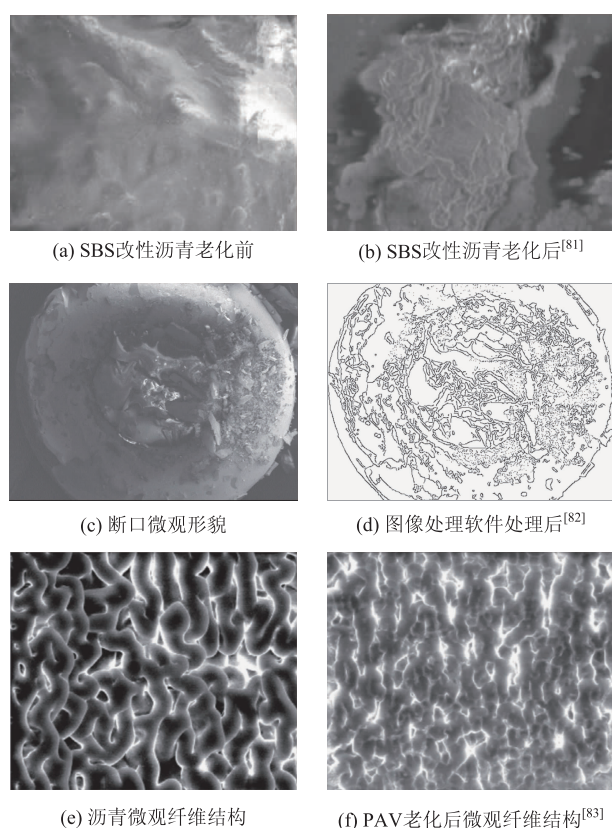


图 9 ESEM 微观形貌图

Fig. 9 ESEM micro morphology images

近年来, 再生沥青路面 (RAP) 变得越来越普遍, 再生沥青混合料设计过程中, 需要考虑新老沥青混合程度的问题, 这是确定新沥青等级及用量、保障再生沥青混合料质量的基础。韦万峰^[85]提出利用 SEM 与 EDS 对沥青的微观结构进行观察, 并能得到沥青、集料元素的分布情况, 为新沥青与再生剂在老化沥青中扩散过程的研究提供了途径。徐伟^[86]为了探究热再生沥青胶浆中新旧沥青的混融状态, 对 Nano-ZnO 作为沥青示踪剂的可行性进行研究,

通过三大指标、SEM 试验发现低含量的 Nano-ZnO 对沥青性能影响很小, 且与沥青相容性很好, 在沥青中分布均匀, Nano-ZnO 符合做为示踪剂的要求。P. Mikhailenko^[87]将老化沥青与同品种基质沥青按不同比例 (25/75, 50/50, 75/25) 混合, 利用 ESEM 对混合沥青的微观结构进行了研究, 25/75 样品与基质沥青样品结构非常相似, 25% 老化沥青的掺入对纤维组织影响相对较小。50/50 的共混沥青样品与老化前后沥青的结构都有显著的偏差, 其纤维结构明显比基质沥青更为交织, 但比老化样品少得多。75/25 共混沥青样品与老化沥青仍有很大差距。纤维结构演变过程中, 老化沥青越多, 观察到的纤维就越密集、结构越好、体积越小。

SEM 与 ESEM 用于观察沥青材料的微观形貌, 其可以提供改性沥青中聚合物多相分散信息, 能评价沥青与聚合物的相容性, 得到沥青与聚合物形成稳定网络的最佳含量, 也可以分析不同聚合物改性剂的比表面积大小, 并确定其吸附沥青的能力。SEM 与 ESEM 还能进一步对沥青的物理特征、断口形貌、裂纹扩展机制、开裂与愈合现象、沥青与改性剂的黏结性等方面进行研究。通过观察老化前后的微观形貌发现, 基质沥青老化后表面微观形貌变得粗糙, 改性沥青老化后相容性变差甚至出现团聚现象, 说明老化对沥青具有显著影响。SEM 与 ESEM 在沥青再生、新老沥青混合程度的研究上也起到重要作用, 有助于研究人员做出更好的决策。

4 结论

综上, 介绍了 NMR、热分析、SEM 与 ESEM 的工作原理及其在沥青材料表征上的应用情况, 主要结论如下:

(1) NMR 能区分不同原子归属并定量分析各类原子含量, 通过分析 H、C 化学环境对沥青材料进行研究。采用 Corbett 分馏法、TLC-FID 与 NMR 联用, 能更好地了解沥青组分分子结构变化, 并与宏观性质进行关联。观察 NMR 谱图能判断在改性过程中是否发生化学反应, 为改性机理的研究提供了新角度。将老化前后的 NMR 谱图对比, 说明在老化过程中发生了异构和脱氢反应, 并有学者认为¹H-NMR 中 7.25 ppm 处峰体现了老化特征。

(2) DSC、TG 在沥青性能表征与改性沥青、老化沥青热性质的研究上具有重要作用。热分析主要通过测定沥青的吸热值、 T_g 与 T_0 、 T_{max} , 对沥青进行分析和评价。通常认为吸热值越小, T_0 和 T_{max} 越

高,则高温稳定性越好。 T_g 常作为低温性能评价指标,若沥青改性或老化后 T_g 变高,则低温性能变差。DSC, TG 还可以用来研究沥青四组分的热性质,分析蜡的含量对沥青的影响。研究人员提出 SBS 改性沥青的 SBS 掺量与吸热值具有正相关性,与失重率存在良好负相关性,DSC, TG 可能作为一种快速检测改性剂掺量的方法。

(3) 为了进一步了解沥青的微观结构,采用 SEM 与 ESEM 技术对沥青进行研究。研究者更倾向于使用 ESEM,相比 SEM,其无需考虑表面损伤和导电涂层的影响,避免了真空环境沥青挥发性、电子损伤与涂层或油性导致结果可靠性降低。通过扫描图像可以观察改性剂在沥青的分散性,从而确定不同聚合物在沥青中形成稳定网络结构的最佳含量;通过分析不同处理方式的蒙脱土微观形貌,为其提高老化性能的原因做出合理解释;改变搅拌时间与温度、老化条件、共混比例等,观察沥青材料微观结构变化。老化对沥青微观结构有显著影响,与基质沥青相比,其纤维结构变得更加致密和粗糙。ESEM 结合图像处理软件对断口裂缝进行量化,是评价沥青低温断裂性能较有前途的方法。

5 结论

随着沥青改性剂品种不断增多与推广,对沥青老化、再生问题的认识逐渐深入,以及现代测试技术的变化与发展,从多角度、多层次对沥青材料进行表征将成为一个热点问题,今后的研究,可以在以下几个方面进行探讨:

(1) 现代检测技术有着其独特的研究目标,然而,采用单一试验方法评价沥青材料的性能往往是不够全面的,可以联合其他试验方法一起进行表征,例如 DSC-TG 与 MS 联用,通过 DSC、TG 记录沥青受热分解过程中吸热量与质量变化,并将热分解过程中的气态产物通向 MS,这样不仅可以研究热分解失重行为,还可以实时识别在热分解过程中释放的多种气态化合物的种类,使沥青受热分解过程的表征更为全面。将不同试验的结果相互关联、相互佐证也可在未来的研究中开展,NMR、FTIR 能从不同角度更明确地分析沥青反应过程中的化学变化;热分析、组分分析、GPC 都能体现沥青老化后组分变化;SEM、ESEM 与 AFM 可以观察沥青的微观形貌、评价改性剂与沥青相容性、微观黏附力。将不同检测技术结果相关联,探索不同评价指标的内在联系,更好地理解沥青材料的性能。

(2) NMR 缺少明确的评价指标,SEM 偏重于定性的描述沥青的反应机理,后续研究可进一步完善。NMR 能通过定量测定不同类型原子含量判断沥青老化过程发生的脱氢等反应,但是缺少类似于 FTIR 中“羰基”“亚砷基”这类特征峰去鉴别老化的严重程度。SEM 与 ESEM 主要通过微观形貌变化对沥青材料进行定性分析,其与图像处理技术结合,对沥青材料进行定量分析,对于沥青不同老化阶段性能、改性剂改性效果等研究,其结论更具说服力。

(3) 新技术在沥青性能的研究中使用越来越广泛,但目前其应用相对较少,其可靠性有待进一步检验。部分研究人员对 TG 试验在超高温条件下得出的温度指标评价沥青高温性能的适用性提出质疑;DSC 试验测定的低温指标 T_g 也可通过其他沥青、沥青混合料低温性能试验进行验证。之后的研究可以注重沥青微观结构与宏观物理性能、流变性能和路用性能的关联,进一步验证新技术表征手段的合理性,为其在评价沥青组成、结构与性能上提供重要的理论基础。

参考文献:

References:

- [1] LI N L, ZHAO X P, DU C, et al. Effect of Aging on Urban Asphalt Pavement [J]. Advanced Materials Research, 2013, 671-674: 1287-1290.
- [2] NADERI K, ASGHARZADEH S, TABATABAEE N, et al. Evaluating Aging Properties of Crumb Rubber and Styrene-butadiene-styrene Modified Binders [J]. Transportation Research Record, 2018, 2444: 110-119.
- [3] ZHANG Y, LENG Z. Quantification of Bituminous Mortar Ageing and Its Application in Ravelling Evaluation of Porous Asphalt Wearing Courses [J]. Materials & Design, 2017, 119: 1-11.
- [4] BRESSI S, CARTER A, BUECHE N, et al. Impact of Different Ageing Levels on Binder Rheology [J]. International Journal of Pavement Engineering, 2015, 17(5): 403-413.
- [5] KUMAR V V, SARIDE S. Evaluation of Cracking Resistance Potential of Geosynthetic Reinforced Asphalt Overlays Using Direct Tensile Strength Test [J]. Construction and Building Materials, 2018, 162: 37-47.
- [6] YANG X, MILLS-BEALE J, YOU Z. Chemical Characterization and Oxidative Aging of Bio-asphalt and Its Compatibility with Petroleum Asphalt [J]. Journal of Cleaner Production, 2017, 142: 1837-1847.
- [7] BICALHO B, GRANT-WEAVER I, SINN C, et al. Determination of Ultratrace (<0.1 mg/kg) Elements in

- Athabasca Bituminous Sands Mineral and Bitumen Fractions Using Inductively Coupled Plasma Sector Field Mass Spectrometry (ICP-SFMS) [J]. *Fuel*, 2007, 106: 248–257.
- [8] YAO H, DAI Q, YOU Z. Fourier Transform Infrared Spectroscopy Characterization of Aging-related Properties of Original and Nano-modified Asphalt Binders [J]. *Construction and Building Materials*, 2015, 101: 1078–1087.
- [9] LIU Y, LI J, WU C H, et al. Asphalt Material Aging Mechanism and Characteristics Analysis Based on Infrared Spectrum [J]. *Advanced Materials Research*, 2013, 652–654: 1265–1268.
- [10] ZHOU Y, ZHANG K, CHEN S F, et al. Research on Aging Mechanism of Modified Asphalt by Gel Permeation Chromatography and Grey Relevant Methods [J]. *Advanced Materials Research*, 2011: 1005–1009.
- [11] WANG Y, SUN L, QIN Y, et al. Aging Mechanism of SBS Modified Asphalt Based on Chemical Reaction Kinetics [J]. *Construction and Building Materials*, 2015, 91: 47–56.
- [12] WU S P, PANG L, MO L T, et al. Influence of Aging on the Evolution of Structure, Morphology and Rheology of Base and SBS Modified Bitumen [J]. *Construction and Building Materials*, 2009, 23 (2): 1005–1010.
- [13] AGUIAR-MOYA J P, SALAZAR-DELGADO J, GARCÍA A, et al. Effect of Ageing on Micromechanical Properties of Bitumen by Means of Atomic Force Microscopy [J]. *Road Materials and Pavement Design*, 2017, 18 (S2): 203–215.
- [14] ZHANG D, ZHANG H, SHI C. Investigation of Aging Performance of SBS Modified Asphalt with Various Aging Methods [J]. *Construction and Building Materials*, 2017, 145: 445–451.
- [15] FILIPPELLI L, GENTILE L, ROSSI C O, et al. Structural Change of Bitumen in the Recycling Process by Using Rheology and NMR [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2012, 51 (50): 346–353.
- [16] BALDINO N, ROSSI C O, LUPI F R, et al. Rheological and Structural Properties at High and Low Temperature of Bitumen for Warm Recycling Technology [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2017, 532: 592–600.
- [17] MICHON L, MARTIN, PLANCHE J P, et al. Estimation of Average Structural Parameters of Bitumens by ^{13}C Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy [J]. *Fuel*, 1996, 76 (1): 9–15.
- [18] HANDLE F, HARIR M, FÜSSL J, et al. Tracking Aging of Bitumen and Its Saturate, Aromatic, Resin, and Asphaltene Fractions Using High-field Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry [J]. *Energy & Fuels*, 2017, 31 (5): 4771–4779.
- [19] 贺孟霜. 道路石油沥青结构行为与性能表征 [D]. 西安: 长安大学, 2013.
- HE Meng-shuang. Structure Behaviors and Properties Characterization for Pavement Asphalt [D]. Xi'an: Chang'an University, 2013.
- [20] CESARE O R, PAOLINO C, GIUSEPPINA D L, et al. ^1H -NMR Spectroscopy: A Possible Approach to Advanced Bitumen Characterization for Industrial and Paving Applications [J]. *Applied Sciences*, 2018, 8 (2): 229.
- [21] NCIRI N, CHO N. Structural Comparison of Gilsonite and Trinidad Lake Asphalt using ^{13}C -NMR Technique [C] // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. [S. l.]: IOP Publishing Ltd., 2017: 191.
- [22] NCIRI N, KIM J, KIM N, et al. An In-depth Investigation into the Physicochemical, Thermal, Microstructural, and Rheological Properties of Petroleum and Natural Asphalts [J]. *Materials*, 2016, 9 (10): 859.
- [23] SIDDIQI M N. NMR Finger Printing of Chemical Changes in Asphalt Fractions on Oxidation [J]. *Petroleum Science and Technology*, 2009, 27 (17): 2033–2045.
- [24] LU X H, REDELIUS P. Compositional and Structural Characterization of Waxes Isolated from Bitumens [J]. *Energy & Fuels*, 2006: 653–660.
- [25] SÁ DA COSTA M, FARCAS F, SANTOS L F, et al. Chemical and Thermal Characterization of Road Bitumen Ageing [J]. *Materials Science Forum*, 2010: 273–279.
- [26] 康剑翘. 沥青化学组成结构与宏观性质关联关系研究 [D]. 青岛: 中国石油大学 (华东), 2015.
- KANG Jian-qiao. Study on Relationship between Asphalt Chemical Structure and Macroscopic Properties [D]. Qingdao: China University of Petroleum (East China), 2015.
- [27] 张亚玲. 湿热地区非聚合物改性沥青性能特性研究 [D]. 福州: 福州大学, 2016.
- ZHANG Ya-ling. Study on Properties of Non-polymer Modified Asphalt in Moist Heat Areas [D]. Fuzhou: Fuzhou University, 2016.
- [28] 刘红瑛, 张振兴, 常睿, 等. 多聚磷酸改性沥青流变特性及改性机理 [J]. 同济大学学报: 自然科学版, 2016, 44 (12): 1880–1888.
- LIU Hong-ying, ZHANG Zhen-xing, CHANG Rui, et al. Study on the Rheological Properties and Mechanism of Polyphosphoric Acid Modified Asphalt [J]. *Journal of Tongji University: Natural Science Edition*, 2016, 44

- (12): 1880–1888.
- [29] VARANDA C, PORTUGAL I, RIBEIRO J, et al. Influence of Polyphosphoric Acid on the Consistency and Composition of Formulated Bitumen: Standard Characterization and NMR Insights [J]. *Journal of Analytical Methods in Chemistry*, 2016: 2915467.
- [30] 徐士翠. WMA 沥青结合料降粘机理与技术性能研究 [D]. 西安: 长安大学, 2010.
- XU Shi-cui. Study on Viscosity-reducing Mechanism and Technical Performance of Warm Asphalt Binder [D]. Xi'an: Chang'an University, 2010.
- [31] 肖敏敏. 废胶粉改性沥青性能及机理研究 [J]. 南京: 南京航空航天大学, 2005.
- XIAO Min-min. Research on Performance and Mechanism of Waste Rubber Powder Modified Asphalt [J]. Nanjing: Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, 2005.
- [32] 黄文通, 徐国元, 刘宇, 等. 基于微观结构的北美岩沥青改性机理研究 [J]. *功能材料*, 2015, 46 (12): 82–86.
- HUANG Wen-tong, XU Guo-yuan, LIU Yu, et al. Study on the North American Rock Asphalt Modified Mechanism Based on Microstructure [J]. *Journal of Functional Materials*, 2015, 46 (12): 82–86.
- [33] HAGHSHENAS H F, KIM Y R, MORTON M D, et al. Effect of Softening Additives on the Moisture Susceptibility of Recycled Bituminous Materials Using Chemical-mechanical-imaging Methods [J]. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 2018, 30 (9): 04018207.
- [34] 冉龙飞. 热、光、水耦合条件下 SBS 改性沥青老化机理研究及高性能再生剂开发 [D]. 重庆: 重庆交通大学, 2016.
- RAN Long-fei. Research on Aging Mechanism and High Performance Regenerant of SBS Modified Asphalt under Coupling Condition of Heat, Light and Water [D]. Chongqing: Chongqing Jiaotong University, 2016.
- [35] OBIOSA-MAIFE C, SHAW J M. Toward Identification of Molecules in Ill-Defined Hydrocarbons Using Infrared, Raman, and Nuclear Magnetic Resonance (NMR) Spectroscopy [J]. *Energy & Fuels*, 2011, 25 (2): 460–471.
- [36] NCIRI N, KIM N, CHO N. New Insights into the Effects of Styrene-butadiene-styrene Polymer Modifier on the Structure, Properties, and Performance of Asphalt Binder: The Case of AP-5 Asphalt and Solvent Deasphalting Pitch [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2017, 193: 477–495.
- [37] WANG S, CHENG D, XIAO F. Recent Developments in the Application of Chemical Approaches to Rubberized Asphalt [J]. *Construction and Building Materials*, 2017, 131: 101–113.
- [38] 王晓倩. 废橡胶粉改性沥青的研究 [D]. 乌鲁木齐: 新疆大学, 2015.
- WANG Xiao-qian. Study on Modified Asphalt with Crumb Rubber [D]. Urumqi: Xinjiang University, 2015.
- [39] 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 (4): 37–42.
- ZENG Fan-qi, HUANG Xiao-ming, LI Hai-jun. Evaluation Method of Differential Scanning Calorimetry for Asphalt Performance [J]. *Journal of Traffic and Transportation Engineering*, 2005 (4): 37–42.
- [40] MOTHÉ M G, LEITE L F M, MOTHÉ C G. Thermal Characterization of Asphalt Mixtures by TG/DTG, DTA and FTIR [J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2008, 93 (1): 105–109.
- [41] FANG C, ZHANG M, YU R, et al. Effect of Preparation Temperature on the Aging Properties of Waste Polyethylene Modified Asphalt [J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2015, 31 (3): 320–324.
- [42] DONG Z J, ZHOU T, WANG H, et al. Performance Comparison between Different Sourced Bioasphalts and Asphalt Mixtures [J]. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 2018, 30 (5): 04018063.
- [43] MERUSI F, FILIPPI S, POLACCO G. Effect of Synthetic and Functionalized Waxes on Bituminous Binders: From the Glassy State to the Intermediate Viscoelastic Domain [J]. *Construction and Building Materials*, 2017, 136: 541–555.
- [44] HAO J, CHE Y, TIAN Y, et al. Thermal Cracking Characteristics and Kinetics of Oil Sand Bitumen and Its SARA Fractions by TG-FTIR [J]. *Energy & Fuels*, 2017, 31 (2): 1295–1309.
- [45] ZHAO H Y, CAO Y, SIT S P, et al. Thermal Characteristics of Bitumen Pyrolysis [J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2011, 107 (2): 541–547.
- [46] 赵洁雯, 黄晓明, 李晓东. 基于热重质谱联用的沥青质燃烧特性分析 [J]. *东南大学学报: 自然科学版*, 2014, 44 (1): 178–182.
- ZHAO Jie-wen, HUANG Xiao-ming, LI Xiao-dong. Analysis on Combustion Mechanism of Asphaltene Using TG-MS Technique [J]. *Journal of Southeast University: Natural Science Edition*, 2014, 44 (1): 178–182.
- [47] 马峰, 富志鹏, 沙爱民, 等. 天然沥青改性沥青热性质与微观结构研究 [J]. *中国公路学报*, 2015, 28 (6): 12–17.
- MA Feng, FU Zhi-peng, SHA Ai-min, et al. Thermal Property and Micro Structure Analysis on Asphalt with Natural Asphalt [J]. *Chinese Highway Journal*, 2015, 28 (6): 12–17.

- [48] 马峰,傅珍,沙爱民. 基于热分析质谱联用技术的沥青老化机理研究[J]. 长安大学学报:自然科学版, 2014, 34(6): 7-12.
MA Feng, FU Zhen, SHA Ai-min. Aging Mechanism of Asphalt Based on Thermal Property and Mass Spectrum Analysis[J]. Journal of Chang'an University: Natural Science Edition, 2014, 34(6): 7-12.
- [49] 戚昌鹏. 热解废橡胶改性沥青的低温性能评价研究[D]. 重庆:重庆大学, 2017.
QI Chang-peng. Research on Low-temperature Performance of Pyrolytic Waste Rubber and Plastic Modified Asphalt[D]. Chongqing: Chongqing University, 2017.
- [50] 高建立. 沥青指标的分析与评价及新指标的研究[D]. 南京:东南大学, 2005.
GAO Jian-li. Analysis and Evaluation of Asphalt Index and New Additive Index[D]. Nanjing: Southeast University, 2005.
- [51] 班孝义. 聚氨酯(PU)改性沥青的制备与性能研究[D]. 西安:长安大学, 2017.
BAN Xiao-yi. Study on Preparation and Properties of Polyurethane(PU) Modified Asphalt[D]. Xi'an: Chang'an University, 2017.
- [52] ZHANG Q, WANG T, FAN W, et al. Evaluation of the Properties of Bitumen Modified by SBS Copolymers with Different Styrene-butadiene Structure[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2014, 131(12):.
- [53] 包双雁. SBS改性沥青技术性能和质量评价指标的研究[J]. 长沙:长沙理工大学, 2007.
BAO Shuang-yan. Research on SBS Modified Asphalt Performance and Evaluation Indexes[J]. Changsha: Changsha University of Science and Technology, 2007.
- [54] 张东兴,赵威为,章照宏,等. 改性沥青中SBS改性剂掺量的热重分析[J]. 公路工程, 2014, 39(4): 73-77, 281.
ZHANG Dong-xing, ZHAO Wei-wei, ZHANG Zhao-hong, et al. Thermal Gravimetric Analysis of Content of SBS in Modified Asphalt Modifier[J]. Highway Engineering, 2014, 39(4): 73-77, 281.
- [55] 姚洪波. 路用阻燃沥青的性能与阻燃机理研究[D]. 长沙:长沙理工大学, 2008.
YAO Hong-bo. Research on Flame Retardant Asphalt Performance and Flame Retardant Mechanism[D]. Changsha: Changsha University of Science and Technology, 2008.
- [56] 吴珂,黄志义,徐兴. 长隧道火灾中沥青路面燃烧的热效应研究[J]. 中国公路学报, 2009, 22(2): 77-81.
WU Ke, HUANG Zhi-yi, XU Xing. Research on Thermal Effect of Asphalt Pavement Combustion in Long Tunnel Fires[J]. China Journal of Highway and Transport, 2009, 22(2): 77-81.
- [57] SHI H, XU T, JIANG R. Combustion Mechanism of Four Components Separated from Asphalt Binder[J]. Fuel, 2017, 192: 18-26.
- [58] 屈言宾,张道义,赵永利. 阻燃沥青的制备及性能研究[J]. 石油沥青, 2007(6): 11-15.
QU Yan-bin, ZHANG Dao-yi, ZHAO Yong-li. Preparation and Properties of Flame-retardant Asphalt[J]. Petroleum Asphalt, 2007(6): 11-15.
- [59] ZHANG Y, PAN X, SUN Y, et al. Flame Retardancy, Thermal, and Mechanical Properties of Mixed Flame Retardant Modified Epoxy Asphalt Binders[J]. Construction and Building Materials, 2014, 68: 62-67.
- [60] 杨宇,王洪国,廖克俭,等. 环保型SBS改性阻燃沥青性能研究[J]. 石油炼制与化工, 2016, 47(3): 31-35.
YANG Yu, WANG Hong-guo, LIAO Ke-jian, et al. Study on Properties of Eco-friendly SBS Modified Asphalt with Flame-retarder[J]. Petroleum Processing and Petrochemicals, 2016, 47(3): 31-35.
- [61] DA CAVALCANTE C L M, DE AGUIAR S S, et al. Characterization and Thermal Behavior of Polymer-modified Asphalt[J]. Materials Research, 2004, 7(4): 529-534.
- [62] PUELLO J, AFANASJEVA N, ALVAREZ M. Thermal Properties and Chemical Composition of Bituminous Materials Exposed to Accelerated Ageing[J]. Road Materials and Pavement Design, 2013, 14(2): 278-288.
- [63] 欧阳言嵩. 沥青结合料的热老化机理研究[D]. 西安:长安大学, 2014.
OUYANG Yan-song. Study of Thermal Aging Mechanism of Asphalt Binder[D]. Xi'an: Chang'an University, 2014.
- [64] ZHANG F, HU C. Influence of Aging on Thermal Behavior and Characterization of SBR Compound-modified Asphalt[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2013, 115(2): 1211-1218.
- [65] EBERHARDSTEINER L, FÜSSL J, HOFKO B, et al. Towards a Microstructural Model of Bitumen Ageing Behaviour[J]. International Journal of Pavement Engineering, 2015, 115(2): 939-949.
- [66] MAZUMDER M, AHMED R, ALI A W, et al. SEM and ESEM Techniques Used for Analysis of Asphalt Binder and Mixture: A State of the Art Review[J]. Construction and Building Materials, 2018, 186: 313-329.
- [67] KHATTAK M J, KHATTAB A, ZHANG P, et al. Microstructure and Fracture Morphology of Carbon Nanofiber Modified Asphalt and Hot Mix Asphalt Mixtures[J]. Materials and Structures, 2013, 46(12): 2045-2057.

- [68] LIANG M, XIN X, FAN W Y, et al. Thermo-stability and Aging Performance of Modified Asphalt with Crumb Rubber Activated by Microwave and TOR [J]. *Materials & Design*, 2017, 127: 84–96.
- [69] CHAMPION-LAPALU L, WILSON A, FUCHS G, et al. Cryo-scanning Electron Microscopy: A New Tool for Interpretation of Fracture Studies in Bitumen/Polymer Blends [J]. *Energy & Fuels*, 2002.
- [70] CHEN J S, LIAO M C, LIN C H. Determination of Polymer Content in Modified Bitumen [J]. *Materials and Structures*, 2003, 36 (263): 594–598.
- [71] YEH P H, NIEN Y H, CHEN W C, et al. Evaluation of Thermal and Viscoelastic Properties of Asphalt Binders by Compounding with Polymer Modifiers [J]. *Polymer Composites*, 2010, 31 (10): 1738–1744.
- [72] 王明, 余红伟, 马海花, 等. SEBS 改性沥青的制备与性能研究 [J]. *弹性体*, 2016, 26 (5): 19–22.
WANG Ming, YU Hong-wei, MA Hai-hua, et al. Preparation and Properties of SEBS Modified Asphalt [J]. *China Elastomerics*, 2016, 26 (5): 19–22.
- [73] THIVES L P, PAIS J C, PEREIRA P A A, et al. Assessment of the Digestion Time of Asphalt Rubber Binder Based on Microscopy Analysis [J]. *Construction and Building Materials*, 2013, 47: 431–440.
- [74] 张银宣. 泡沫沥青胶浆的流变特性、微观结构及热特性研究 [D]. 大连: 大连海事大学, 2018.
ZHANG Yin-xuan. Study on Rheological Properties, Microstructure and Thermal Properties of Foam Asphalt Mortar [D]. Dalian: Dalian Maritime University, 2018.
- [75] 崔亚楠, 邢永明, 张淑艳. 废橡胶粉改性沥青的低温性能试验研究 [J]. *新型建筑材料*, 2010, 37 (12): 70–72, 87.
CUI Ya-nan, XING Yong-ming, ZHANG Shu-yan. Low-temperature Behavior of Crumb Rubber Modified Asphalt [J]. *New Building Materials*, 2010, 37 (12): 70–72, 87.
- [76] 杨进宇. 微波活化胶粉制备橡胶沥青的改性机理研究 [D]. 兰州: 兰州交通大学, 2017.
YANG Jin-yu. Research on Modification Mechanism of Rubber Asphalt Prepared by Microwave Activated Rubber Powder [D]. Lanzhou: Lanzhou Jiaotong University, 2017.
- [77] 崔亚楠, 邢永明, 王岚, 等. 废胶粉改性沥青改性机理 [J]. *建筑材料学报*, 2011, 14 (5): 634–638.
CUI Ya-nan, XING Yong-ming, WANG Lan, et al. Improvement Mechanism of Crumb Rubber-modified Asphalt [J]. *Journal of Building Materials*, 2011, 14 (5): 634–638.
- [78] 刘其城, 尹业豪, 曾大雁. 有机蒙脱土/DOP 改性沥青的制备及性能 [J]. *长沙理工大学学报: 自然科学版*, 2016, 13 (3): 6–11.
LIU Qi-cheng, YIN Ye-hao, ZENG Da-yan. The Preparation and Properties of Montmorillonite/DOP Modified Asphalt [J]. *Journal of Changsha University of Science and Technology: Natural Science Edition*, 2016, 13 (3): 6–11.
- [79] FANG C, YU R, ZHANG Y, et al. Combined Modification of Asphalt with Polyethylene Packaging Waste and Organophilic Montmorillonite [J]. *Polymer Testing*, 2012, 31 (2): 276–281.
- [80] 姚婷婷. 紫外吸收剂/LDHs 改性沥青的制备与性能研究 [D]. 武汉: 武汉理工大学, 2014.
YAO Ting-ting. Preparation and Properties of Ultraviolet Absorbent/LDHs Modified Asphalt [D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2014.
- [81] WANG L, RAZAQPUR G, XING Y, et al. Microstructure and Rheological Properties of Aged and Unaged Polymer-Modified Asphalt Binders [J]. *Road Materials and Pavement Design*, 2015, 16 (3): 592–607.
- [82] MOKHTARI A, LEE H D, 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.
- [83] MIKHAILENKO P, KOU C, BAAJ H, et al. Comparison of ESEM and Physical Properties of Virgin and Laboratory Aged Asphalt Binders [J]. *Fuel*, 2019, 235: 627–638.
- [84] ABDULLAH M E, HAININ M R, MD N I, et al. Laboratory Evaluation on the Characteristics and Pollutant Emissions of Nanoclay and Chemical Warm Mix Asphalt Modified Binders [J]. *Construction and Building Materials*, 2016: 488–497.
- [85] 韦万峰, 郭鹏, 唐伯明. 再生沥青混合料新-旧沥青扩散混合效率研究综述 [J]. *材料导报*, 2017, 31 (11): 109–114.
WEI Wan-feng, GUO Peng, TANG Bo-ming. Review of the Research on Diffusion Efficiency of Virgin-Aged Asphalt in Recycled Asphalt Mixture [J]. *Materials Review*, 2017, 31 (11): 109–114.
- [86] 徐伟, 王勋. 再生沥青混合料沥青胶浆微观状态测试方法研究 [J]. *公路工程*, 2014, 39 (2): 68–71.
XU Wei, WANG Xun. Study on Test Method of Asphalt Mastic Microstate in Recycled Asphalt Pavement [J]. *Highway Engineering*, 2014, 39 (2): 68–71.
- [87] MIKHAILENKO P, KADHIM H, BAAJ H. Observation of Bitumen Microstructure Oxidation and Blending with ESEM [J]. *Road Materials and Pavement Design*, 2017, 18 (S2): 216–225.