

煤直接液化沥青基道路改性沥青老化性能研究

盛英,张胜振,梁文斌,卓锦德,魏建明

(北京低碳清洁能源研究所,北京 102209)

摘要:煤直接液化沥青(DCLA)是煤直接液化过程的副产品,由约50%的沥青类物质和约50%的固体颗粒组成,以DCLA为基础改性剂复合SBS高分子聚合物,制备了道路改性沥青即DCLA-改性沥青。沥青组分对沥青的各项性能有直接影响,并最终体现为改性沥青路面使用性能的改变,因此,研究改性沥青老化后的性能更重要。通过沥青旋转薄膜加热试验(简称RTFOT)模拟DCLA改性沥青老化试验,并对DCLA-改性沥青的老化特性进行研究,建立其微观组分特性和宏观性能的联系。通过分析DCLA改性沥青原料及改性沥青老化前后的分子质量、红外光谱(FTIR)、氧含量等,发现DCLA-改性沥青的老化不是单一反应,是活性物质氧化、轻质组分挥发、沥青分子团聚、SBS分子断裂等多种反应的综合作用的结果,表现为DCLA改性沥青平均分子质量由13 865 g/mol降到11 983 g/mol,氧含量由0.9%升至1.3%,SK90的平均分子质量由1 906 g/mol团聚增长到2 068 g/mol,SBS发生断裂平均分子质量由41 482 g/mol降至20 647 g/mol。DCLA-改性沥青老化性能的变化由体系中沥青质和胶质的变化量决定。沥青质能提高改性沥青的抗老化性,但同时会降低改性沥青本身的延度。为达到JTG F40—2017的I-D改性沥青延度标准,即5℃的延度不小于20 cm,则改性沥青体系中沥青质含量不能超过12.9%,其残留针入度比为72%。胶质能改善改性沥青的低温延度,但胶质是一个不稳定的物质,易被空气氧化生成沥青质,从而造成老化后残留延度降低,这体现在红外谱图中出现的羰基C=O与亚砷基S=O。当体系中胶质含量为28%时老化后延度降低率达到70%。控制原料沥青质含量并降低原料中胶质的反应活性是提高改性沥青老化后性能的有效途径。

关键词:煤直接液化沥青;改性沥青;老化;延度;残留针入度

中图分类号:TQ52

文献标志码:A

文章编号:1006-6772(2019)04-0033-07

Study on the aging properties of coal direct liquefaction asphalt-road modified asphalt

SHENG Ying, ZHANG Shengzhen, LIANG Wenbin, JOW Jinder, WEI Jianming

(National Institute of Clean-and-Low-Carbon Energy, Beijing 102209, China)

Abstract: Coal direct liquefaction asphalt (DCLA) is a by-product of the coal direct liquefaction process, which is composed of about 50% asphalt and 50% solid particles. The road modified asphalt (DCLA-modified asphalt) is prepared by adding DCLA as the basic modifier with SBS polymer. The asphalt composition has a direct influence on the properties of asphalt, which is reflected in the performance of modified asphalt pavement. Therefore, it is more important to study the aging performance of modified asphalt. In this paper, the aging test of DCLA modified asphalt was simulated by rotary film heating test (RTFOT) and the aging characteristics of DCLA-modified asphalt were studied to establish the relationship between its microscopic properties and macroscopic properties, which provided a theory for improving the life of DCLA-modified asphalt pavement and increasing the amount of DCLA in the modified asphalt. By analyzing the molecular weight, FTIR, oxygen content of modified asphalt before and after aging and DCLA-modified asphalt raw materials, it was found that the aging of DCLA modified asphalt was not a single reaction, but a comprehensive result of many reactions, such as oxidation of active sub-

收稿日期:2018-12-29;责任编辑:白娅娜 DOI:10.13226/j.issn.1006-6772.18122901

基金项目:神华科技创新项目(ST930015SH09);国家能源投资集团科技创新项目(ST930019SH01)

作者简介:盛英(1980—),女,山东德州人,工程师,硕士,从事煤化工副产物综合利用等研究。E-mail:shengying@nicenergy.com

引用格式:盛英,张胜振,梁文斌,等.煤直接液化沥青基道路改性沥青老化性能研究[J].洁净煤技术,2019,25(4):33-39.

SHENG Ying, ZHANG Shengzhen, LIANG Wenbin, et al. Study on the aging properties of coal direct liquefaction asphalt-road modified asphalt [J]. Clean Coal Technology, 2019, 25(4): 33-39.



移动阅读

stances, volatilization of light components, aggregation of asphalt molecule and fracture of SBS molecule. The results indicate that the DCLA-modified asphalt average molecular weight decreases from 13 865 g/mol to 11 983 g/mol, the oxygen content increases from 0.9% to 1.3%, the SK90 average molecular weight increases from 1 906 g/mol to 2 068 g/mol, and the SBS average molecular weight decreases from 41 482 g/mol to 20 647 g/mol. The performance of aged DCLR-road modified asphalt is affected by the asphaltene and resin. Asphaltene can improve the aging resistance but reduce the ductility of modified asphalt. In order to meet the JTG F40—2017 I-D standard, that is, the 5 °C ductility is not less than 20 cm, and the asphaltene content in the modified asphalt system can't exceed 12.9%, the residual penetration ratio is 72%. Resin can improve the low temperature ductility of modified asphalt, but resin is an unstable substance and is easily oxidized by air, which is reflected in the FTIR of carbonyl C=O and sulfoxide S=O. When the resin in the system is 28%, the aging ductility rate can be reduced by 70%. It is an effective way to improve the properties of aged modified asphalt by controlling the asphaltene content and reducing the resin reactivity in raw materials.

Key words: coal direct liquefaction asphalt; modified asphalt; aging; ductility; residual penetration ratio

0 引言

煤直接液化沥青(DCLA)是煤直接液化过程的副产品,是一种高灰、高硫和高热值的物质,以前称为煤直接液化残渣或油灰渣,由约50%的沥青类物质及约50%的固体颗粒组成,固体颗粒物中包括超细磁铁矿类催化剂、超大分子有机物颗粒和煤中夹带的矿物质。沥青类物质主要由多环缩合芳烃组成^[1],具有芳香度高,碳含量高,容易聚合和交联的特点,是一种宝贵而独特的碳资源。石油沥青和DCLA中的沥青组分由结构极其复杂的高分子碳氢化合物及其非金属(氧、碳、氮)衍生物组成的大分子有机物,各部分的相互作用使沥青形成一个相对平衡的系统。石油沥青行业通常是以四组分(饱和分、芳香分、胶质、沥青质)方法表征沥青组成,利用正庚烷进行溶解,过滤后得到正庚烷不溶物,用甲苯溶解此不溶物得到沥青质,正庚烷可溶物在中性氧化铝吸附色谱柱上依次用正庚烷(或石油醚)、甲苯、甲苯-乙醇分别冲洗,对应得到饱和分、芳香分、胶质,这4种组分均是甲苯可溶物。其中胶质是分子质量仅次于沥青质的大分子多环芳烃。DCLA和石油沥青中的沥青质均是由缩合芳环组成,分子中含有较多N、O、S元素的活性官能团。经VPO(蒸汽压法)测试石油沥青中沥青质的分子质量为3 000~10 000 g/mol, H/C原子比为1.1~1.3;石油沥青中的胶质组分分子质量为1 000~3 000 g/mol, H/C原子比1.4~1.5^[2]。DCLA中甲苯不溶物-四氢呋喃可溶物的分子质量为2 443 g/mol,相当于石油沥青中的“胶质”组分。关于胶质(又称树脂)和沥青质目前国际上没有统一的分析方法和严格定义,本文参照石油沥青的四组分分析方法,将DCLA甲苯可溶部分按照石油沥青四组分依次分类为饱和分、芳香分、胶质和沥青质,甲苯不溶物-四氢呋喃可溶部分称为“类胶质

物”,四氢呋喃不溶物归为沥青质。

虽然在一定温度和压力下通过有机溶剂可将DCLA中的沥青类物质萃取出来,但还有50%固体颗粒无法萃取出来^[3],从而需要一种高效环保的途径来利用DCLA。王寨霞等^[4]将DCLA作为道路沥青的改性剂,并对改性沥青进行性能测试,发现DCLA添加量为7%时可满足ASTM D 5710-95对特立尼达湖改性沥青的指标要求。王迪^[5]对DCLA改性沥青及混合料的制备和基本路用性能进行研究,确定DCLA的最佳掺量为10%,得到了DCLA改性沥青的配方和制备工艺。季节等^[6]对DCLA改性沥青混合料性能进行研究,发现掺入DCLA可提高沥青混合料的高温稳定性和水稳定性,但对低温性能有损伤。将DCLA用于道路沥青,可实现DCLA的大宗高价值利用,延伸煤直接液化产品链,提高煤直接液化装置的经济效益,减少固废排放量和碳排放量带来的环境问题。但学者主要对DCLA改性沥青的宏观性能进行研究,很少涉及DCLA改性沥青中的微观组分对宏观性能的影响。而沥青老化是影响沥青性能和成分变化的主要因素,进而影响改性沥青宏观性能。JTGE 20—2011《公路工程沥青及沥青混合料试验规程》认为沥青薄膜加热试验(简称TFOT)和沥青旋转薄膜加热试验(简称RTFOT)是同一性质试验,都可评定沥青的耐老化性能^[7]。JTGF 40—2004《公路沥青路面施工技术规范》中“聚合物改性沥青技术要求”中认为RTFOT与TFOT可相互替代。但研究发现RTFOT与TFOT对SBS改性沥青的老化试验大多数情况不能相互替代^[8-10]。SBS掺量较高时,RTFOT与TFOT试验结果较接近,SBS掺量较低时,RTFOT试验沥青膜更薄,试验时间缩短,更接近沥青混合料拌合情形。所以需根据改性沥青选择合适的老化试验。

本文通过模拟改性沥青老化试验对DCLA-改性沥青老化前后的组分和性能进行研究,建立其

微观特性和宏观现象的联系,从而初步认识 DCLA-改性沥青老化机理,为提高 DCLA-改性沥青路面使用寿命及提高 DCLA 在改性沥青中的用量提供理论基础。

1 试 验

1.1 试验材料

选取内蒙古鄂尔多斯神华煤制油有限公司生产的 DCLA、基质沥青 SK90、巴陵石化 SBS、泰安沥青稳定剂作为制备改性沥青的原料,SK90 和 SBS 的性质见表 1、2。

表 1 基质沥青 SK90 的化学组成及性能指标

Table 1 Chemical composition and performance index of base asphalt SK90

软化点/℃	针入度/ 0.1 mm	5℃延度/cm	四组分含量/%			
			饱和分	芳香分	胶质	沥青质
47	70	6	9.0	50.1	29.6	11.3

表 2 SBS YH791H 改性剂性能指标

Table 2 SBS YH791H performance index

结构	嵌段比(<i>s/b</i>)	充油率/%	分子质量/($g \cdot mol^{-1}$)
线性	30 : 70	0	≤ 10 万

1.2 试样制备及测试

1.2.1 改性沥青制备工艺

改性沥青原料配比见表 3。按照表 3 配比将 SBS 与 DCLA 共同加入 SK90 中,并在 175 ~ 180℃ 加热搅拌 30 min,用高速剪切研磨机在 215℃ 高速搅拌,30 min 后降至 180℃ 加入稳定剂,搅拌 30 min 得到改性沥青。

表 3 改性沥青原料配比

Table 3 Ration of modified asphalt raw materials

编号	SK90 质量/g	DCLA 质量/g	SBS 质量/g	稳定剂 质量/g
A	800	140	42	2.5
B	900	140	42	2.7
C	840	108	42	2.5
D	800	84	42	2.3
E	900	70	42	2.5

1.2.2 老化试验

按照 T 0610—2011《沥青旋转薄膜加热试验》,将环形架以 15 r/min 转动,同时将流速 ($4\ 000 \pm 200$) mL/min 的热空气喷入转动的盛样瓶试样中,试样在 163℃ 下受热 75 min 后取出待测试。

1.2.3 性能测试

沥青针入度、软化点和延度采用 JTGE 20—2011《公路工程沥青及沥青混合料试验规程》方法测定,氧含量采用德国 EA3000 元素分析仪测定。

2 老化对 DCLA 改性沥青常规指标的影响

JTGF 40—2017《公路沥青路面施工技术规范》评价沥青抗老化性能指标为薄膜烘箱或旋转薄膜烘箱后即老化后沥青残留针入度比、残留延度和质量损失。由于 DCLA 制备的改性沥青中 SBS 添加量为 4% ~ 6%,本文采用旋转薄膜烘箱试验来表征改性沥青的老化性能。

2.1 残留质量变化

改性沥青老化过程中,一方面轻质油分的挥发造成质量减少,另一方面,沥青中活泼分子与空气中氧气发生化学反应,又使沥青增重。DCLA 单独老化试验发现 DCLA 中有机官能团与氧发生反应增重 0.13%。因此,改性沥青老化前后质量变化既有 DCLA 和基质沥青增重又有轻组分挥发失重,DCLA-改性沥青老化前后质量变化均不大于 1%,符合 JTGF 40—2017 规定的 SBS 改性沥青老化后的质量变化不大于 $\pm 1\%$ 的标准。

2.2 残留软化点变化

改性沥青的软化点能反映改性沥青的黏度和温度敏感度,与改性沥青铺设路面的硬度有关,因此软化点可用于评价沥青的高温性能^[11-14]。考虑到不同沥青软化点初始值的差异,本文采用改性沥青软化点变化率来评价改性沥青的老化性能。软化点变化率定义为:改性沥青老化前后软化点差值与改性沥青软化点的比值。软化点变化率越小,沥青的抗老化性能越好。

由于 DCLA 制备的 SBS 改性沥青老化过程中包括 SK90 老化、SBS 老化及 DCLA 老化,其中 SK90 的老化使得沥青硬化,软化点升高;DCLA 在老化过程中,通过发生氧化反应,使分子质量变大,软化点升高。SBS 改性剂在老化过程中通常伴随着降解反应,造成粒径及分子质量减小,导致 SBS 改性沥青软化点变化不规律,因此应综合整个体系来研究改性沥青的软化点变化。DCLA 改性沥青体系中的 SBS 及沥青质含量与改性沥青老化前后软化点变化率的关系如图 1 所示。可知,改性沥青体系中沥青质含量越多、SBS 含量越少,则改性沥青老化残留物软化点变化率越小。当 SBS/沥青质为 0.29 时,其软化点变化率为 1.81%。由于 DCLA 中含有约 45% 的沥青质,在

改性沥青制备中,随 DCLA 的增加,改性沥青体系中的沥青质含量增多,老化后软化点变化率降低,因此 DCLA 的加入有利于改善 DCLA 改性沥青的老化。

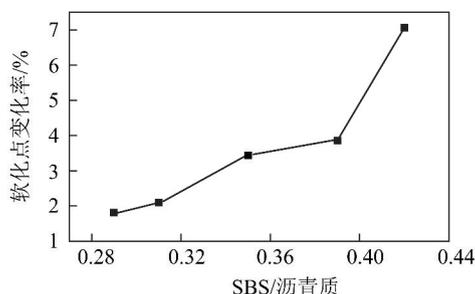


图1 改性沥青老化后软化点变化率与沥青质、SBS 的关系
Fig. 1 Relationship between softening point change rate of modified asphalt and asphaltene and SBS

2.3 残留针入度比

残留针入度比是老化前后沥青的针入度比值,通常小于1(100%),残留针入度比越大,表明沥青的抗老化性能越好。改性沥青的针入度和沥青的组分有直接关系,其中沥青质和残留针入度比的关系如图2所示。随着沥青质的增多,残留针入度比提高,即提高了改性沥青的抗老化性。这是因为改性沥青体系中沥青质含量适当时,会形成以分子质量较大的沥青质为中心,极性胶质吸附周围的分散相,形成溶胶-凝胶结构。沥青质含量较高时,这种结构黏度增大,塑性变小,感温性弱,更趋向于凝胶结构。体系中沥青质含量达到12.9%时,其残留针入度比为72%,随着 DCLA 加入体系中沥青质增多,提高了改性沥青的抗老化性。

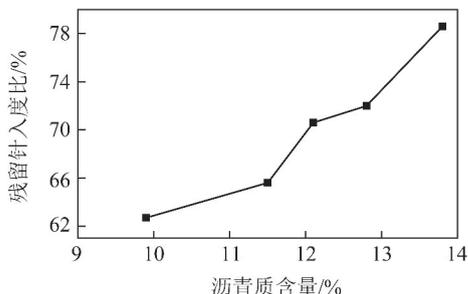


图2 改性沥青残留针入度比与沥青质的关系
Fig. 2 Relationship between residual penetration ration of modified asphalt and asphaltene

2.4 残留延度

沥青的低温延度能反映沥青在低温状态下的塑性,即变形能力的好坏。多数学者认为沥青的延度与路面的使用性能有一定相关性,尤其是低温延度与低温开裂性能关系密切。公路调查研究表明沥青的延度是决定沥青道路长期使用性能的重要因素。

15.6℃时沥青延度下降到3cm以下,严寒天气开裂,因此延度是衡量沥青低温性能的指标^[15-18],低温5℃的延度是改性沥青老化前后性能的重要指标。本文采用延度变化率,即改性沥青老化前后延度的变化与初始延度的比率来评价改性沥青的老化性能。

改性沥青体系中沥青质含量与5℃延度的关系如图3所示。可知沥青质含量越多其延度越差,即饱和分、芳香分和胶质越多则延度越好。改性沥青是在基质沥青中参加少量SBS热塑性弹性体,使沥青的胶体结构重新分配,饱和分减少,芳香分、胶质及沥青质都有不同程度的变化。SBS为非极性聚合物,沥青中饱和分和芳香分无极性或极性极低,根据相似相溶原理,沥青中饱和分、芳香分与SBS发生相溶作用而使SBS产生溶胀。当改性沥青中含有一定数量胶质并有适量沥青质时则以沥青质为核,胶质分散其周围而形成胶团,这种胶团具有黏弹性和触变性,有利于沥青延度。当沥青质含量较高时,SBS胶粒无法均匀分散而互相缠结,形成了黏度大、塑性小、感温性弱的凝胶结构,从而降低低温延度。因此沥青质含量较少的沥青则饱和分、胶质、芳香分含量较多,与改性剂的相溶性较好,改性沥青延度较优。为达到JTGF 40—2017的I-D改性沥青延度标准,即5℃的延度不小于20cm,则改性沥青体系中沥青质含量不能超过12.9%。

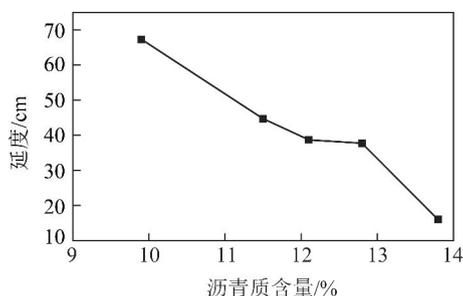


图3 改性沥青5℃延度与沥青质含量的关系
Fig. 3 Relationship between ductility (5℃) of modified asphalt and asphaltene

DCLA改性沥青老化后残留延度和体系中胶质含量的关系如图4所示,此处胶质是石油沥青四组分中的胶质和DCLA中“类胶物质”的统称。由图4可知,随着胶质增多,改性沥青老化残留延度降低率越高。由图3和图4可知,改性沥青的延度和胶质、沥青质含量有关,沥青质增多则延度降低,而体系中胶质越多,则老化残留延度的降低速度越快。老化前沥青质少、胶质多、延度好,但胶质不稳定,受热后易与空气中的氧发生氧化反应,若温度超过250℃则胶质亦发生缩合脱氢反应,均易生成大分子沥青

质,沥青质增加延度则变差,当改性沥青体系中胶质含量 28% 时,老化后延度降低率达到 70%。沥青中四组分的反应活性依次为:胶质>芳香分>沥青质>饱和分。在道路沥青中,胶质能改善道路沥青的塑性与黏弹性,有效提高沥青的延展度,是道路沥青的重要组分之一,但其自身活性较大,是不稳定物质,老化过程中易被氧化而缩合成沥青质,从而影响改性沥青的使用性能。

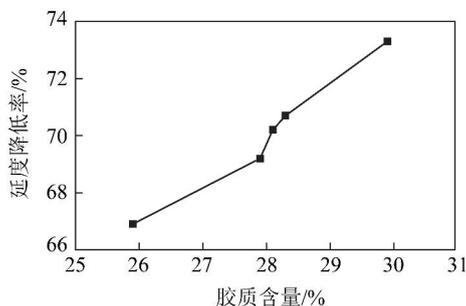


图 4 改性沥青老化后残留延度降低率和胶质含量的关系

Fig. 4 Relationship between residual ductility reduction rate of modified asphalt after aging and resin

3 老化对 SBS 改性沥青微观方面的影响

本文采用凝胶色谱法(GPC)分析测定改性沥青老化前后分子质量分布变化规律,并结合红外、元素等组成分析探讨道路沥青的老化机理。

3.1 分子质量分布

改性沥青及原料分子质量变化见表 4。基质沥青和 DCLA 老化前后分子质量变化如图 5 所示(W 为质量, M_n 为数均分子量, M_w 为重均分子量)。由图 5 和表 4 可知,老化后重均分子量变大, DCLA 的平均分子量由 337 g/mol 提高至 448 g/mol, DCLA 最小分子量由 192 g/mol 变为 259 g/mol, DCLA 老化后分子质量向大分子方向移动。

DCLA 的分子质量明显小于基质沥青,这是由于凝胶色谱法(GPC)是以四氢呋喃为溶剂,只能测试 DCLA 中四氢呋喃可溶部分的分子质量所致。由于基质沥青在四氢呋喃中几乎全部溶解,因此得到的分子质量可代表基质沥青本质的特征;而 DCLA 本身的多环芳烃结构造成在四氢呋喃中只有

表 4 改性沥青及原料分子质量

Table 4 Modified asphalt and molecular weight of raw materials

分子质量/ ($g \cdot mol^{-1}$)	SBS		SK90		DCLA		改性沥青	
	老化前	老化后	老化前	老化后	老化前	老化后	老化前	老化后
最大	89 001	53 021	12 449	13 405	1 012	975	82 145	67 435
最小	14 886	280	231	237	192	259	229	245
平均	41 482	20 647	1 906	2 068	337	448	13 865	11 983

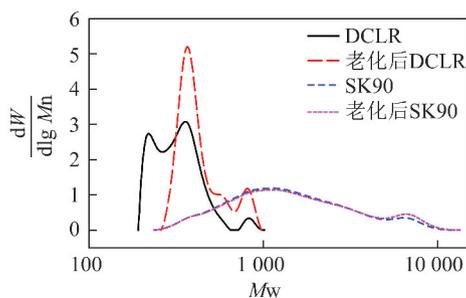


图 5 SK90 和 DCLA 老化前后分子质量变化

Fig. 5 Molecular weight changes of SK90 & DCLA before and after aging

40% ~ 50% 的溶解度,因此只能得到 DCLA 中可溶的较小分子的分子质量。老化后, DCLA 的四氢呋喃可溶物减少,且可溶部分分子质量明显变大。改性沥青及原料氧含量见表 5,可知 DCLA 氧含量由 3.8% 增加到 4.1%,说明老化过程中 DCLA 中的活性组分与氧发生了氧化作用,在氧的作用下发生了缩合反应形成更大的缩合芳环结构,使得 DCLA 中

不可溶部分含量增加,从而降低老化后改性沥青的低温延度。老化后的 SBS 氧含量由 0.7% 提高到 2.7%,提高近 4 倍。

表 5 改性沥青及原料氧含量

Table 5 Oxygen content of modified asphalt and raw material

项目	SBS		DCLA		改性沥青	
	老化前	老化后	老化前	老化后	老化前	老化后
氧含量/%	0.7	2.7	3.8	4.1	0.9	1.3

改性剂 SBS 老化前后分子质量变化如图 6 所示。单纯 SBS 改性剂老化后分子质量分布变宽,且分子质量减少。最大分子量由老化前的 89 001 g/mol 变为 53 021 g/mol,平均分子量由 41 482 g/mol 降低为 20 647 g/mol。说明老化过程中 SBS 聚合物发生了氧化分解作用。SBS 分子链的分解不利于改善沥青的低温延展性,从而降低老

化后 SBS 改性沥青的低温延度。热塑性弹性体苯乙烯-丁二烯-苯乙烯(SBS)是一种嵌段型共聚物,在道路改性沥青中用于提高沥青的高温和低温性能。然而,由于 SBS 是一种含有活性双键基团的高分子聚合物,在热、氧、紫外线作用下易发生氧化、断链、聚合等物理化学反应,从而老化后的改性沥青内部特征是分子结构和化学组分发生变化,外部特征则是改性沥青的针入度降低、软化点提高、延度降低等硬化和脆化特征。

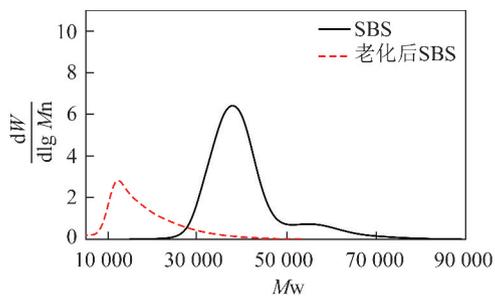


图6 改性剂 SBS 老化前后分子质量变化

Fig. 6 Molecular weight changes of SBS before and after aging

改性沥青老化前后分子质量变化如图7所示。可知老化后 SBS 分子质量减少,而沥青分子质量增加,证明老化过程中 SBS 改性剂随沥青老化过程而发生降解,沥青类物质(包括基质沥青和 DCLA)则聚合成更大分子,从而使得改性沥青韧性下降,脆性增加。

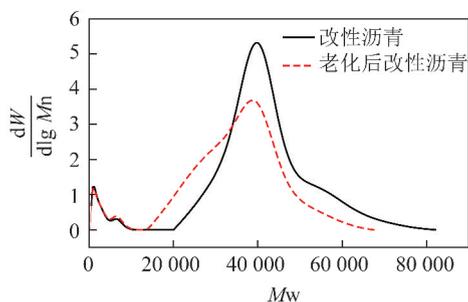


图7 改性沥青老化分子质量变化

Fig. 7 Molecular weight changes of modified asphalt after aging

综上所述,DCLA 改性沥青老化后性能变化由基质沥青、SBS 改性剂和 DCLA 共同作用得到,其中:① 基质沥青的老化表现为氧化硬化,主要是活泼有机分子与氧结合,形成极性或两性含氧基团,使沥青分子间的相互作用增强而使沥青变硬;② SBS 改性剂因氧化降解作用,使 SBS 的分子质量减小,降低对沥青低温韧性的改善能力;③ DCLA 在老化过程中表现为氧化缩合,小分子变成大分子,从而降低沥青的低温延展性。

3.2 红外光谱分析

红外光谱是由于分子振动能级的跃迁而形成的吸收光谱,不同的物质对红外吸频率不同,进而形成的吸收峰也不一样,因此可利用红外光谱对有机分子进行检测,并在红外谱图库中找到与吸收峰相对应的化学基团,从而确定样品中存在的化合物或官能团。SK90 和改性沥青老化前后红外光谱如图8所示。

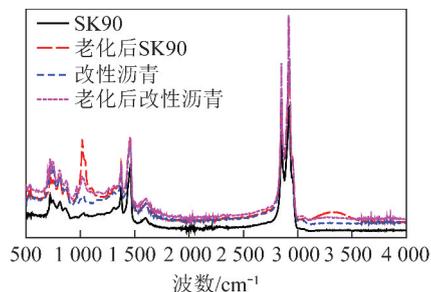


图8 SK90 和改性沥青老化前后红外光谱

Fig. 8 FTIR of SK90 and DCLA modified asphalt before and after aging

由图8可知,基质沥青 SK90 和 DCLA-改性沥青最大峰值分别出现在 1460 和 2920 cm^{-1} 处,其中 1460 cm^{-1} 对应 C—H 键变形振动, 2920 cm^{-1} 对应 C—H 键的伸缩振动,表明基质沥青 SK90 和 DCLA 改性沥青中 C—H 键仍是主体。基质沥青老化后较明显的变化是波数 1030 cm^{-1} 对应的是亚砷基中 S=O 键的特征峰,这是沥青在老化过程中吸收了空气中氧而被氧化的结果;另一个较明显变化是在波数为 3462 cm^{-1} 出现一个新峰,为脂肪酸的特征吸收峰,这是由于基质沥青在老化过程中,沥青分子中的活性基团与空气中氧发生反应的结果。

DCLA 改性沥青老化前后的特征频率区光谱图变化不明显,但对比基质沥青 SK90 在 1030 cm^{-1} 处出现一个峰,此吸收峰为亚砷基团的特征峰,进一步老化并无任何有机结构的改变。因此沥青老化羰基官能团含量增加主要原因是沥青与空气的氧发生反应变为极性含氧官能团,并进一步转化成分子质量更高的组分。

4 结 论

1) 对 DCLA 制备的改性沥青老化前后的分子质量、红外光谱、氧含量等分析,发现改性沥青的老化不是单一反应,是包括氧化(氧含量增加)、挥发(轻组分挥发减重)、聚合团聚(分子质量增大)、断裂(SBS 分子质量减少降解)等在内的多种反应的综合作果。其中体系中的沥青质能降低改性沥青的低温延度,胶质能改善改性沥青的低温延度,但胶质活

性较大极易与空气中氧发生反应生成沥青质,从而造成老化后残留延度降低。

2) DCLA 改性沥青符合 JTGF 40—2017 规定的 SBS 改性沥青老化后的质量变化不大于 $\pm 1\%$ 的标准。

3) 随着 DCLA 增加,改性沥青体系中沥青质含量增多,则改性沥青的软化点变化率越小,残留针入度比越大,则抗老化性能越好。为达到 JTGF 40—2017 的 I-D 改性沥青延度标准,即 5℃ 的延度不小于 20 cm,则改性沥青体系中沥青质含量不能超过 12.9%,其残留针入度比为 72%。

4) DCLA 老化时,由于活性基团与空气中的氧发生反应,氧含量由 3.8% 增加到 4.1%,平均分子量由 337 g/mol 增加到 448 g/mol。SBS 在老化过程中发生氧化降解,氧含量由 0.7% 增加到 2.7%,平均分子量由 41 482 g/mol 降到 20 647 g/mol。

5) 胶质能提高改性沥青的低温延度,但胶质不稳定,易与空气中的氧发生氧化反应,这体现在红外谱图中出现的羰基 C=O 与亚砷基 S=O,当体系中胶质含量 28% 时则老化后延度降低率达到 70%。

参考文献(References):

[1] 谷小会,史士东,周铭. 神华煤直接液化残渣中重质油组分的分子结构[J]. 煤炭学报,2006,31(1):76-80.
GU Xiaohui, SHI Shidong, ZHOU Ming. The molecular structure of heavy oil fraction from the Shenhua coal direct liquefaction residue [J]. Journal of China Coal Society, 2006, 31(1): 76-80.

[2] 徐春明,杨朝合. 石油炼制工程[M]. 北京:石油工业出版社, 2009.

[3] 钟金龙,李文博,史士东,等. 煤炭直接液化残渣有机可溶物萃取研究[J]. 煤炭学报,2012,37(2):316-322.
ZHONG Jinlong, LI Wenbo, SHI Shidong, et al. Solvent extraction research on organic matter in direct coal liquefaction residue [J]. Journal of China Coal Society, 2012, 37(2): 316-322.

[4] 王寨霞,杨建丽,刘振宇. 煤直接液化残渣对道路沥青改性作用的初步评价[J]. 燃料化学学报,2007,35(1):109-112.
WANG Zhaixia, YANG Jianli, LIU Zhenyu. Preliminary study on direct coal liquefaction residue as paving asphalt modifier [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2007, 35(1): 109-112.

[5] 王迪. 煤直接液化残渣改性沥青混合料在道路工程中的应用技术研究[D]. 北京:北京建筑大学,2018.

[6] 季节,王迪,石越峰,等. 煤直接液化残渣改性沥青及其混合料性能评价[J]. 郑州大学学报(工学版),2016,37(4):67-71.
JI Jie, WANG Di, SHI Yuefeng, et al. Study on the performances of the DCLR modified asphalt mixtures [J]. Journal of Zhengzhou University (Engineering Science) 2016, 37(4): 67-71.

[7] 交通运输部公路科学研究院. 公路工程沥青及沥青混合料试验规程[M]. 北京:人民交通出版社,2000.

[8] 交通部公路科学研究所. 公路沥青路面施工技术规范[M]. 北京:人民交通出版社,2004.

[9] 贾娟,张肖宁,袁燕. 对改性沥青旋转薄膜烘箱试验 RTFOT 的探讨[J]. 公路,2003(10):79-82.
JIA Juan, ZHANG Xiaoning, YUAN Yan. Study on rolling thin film oven test (RTFOT) for modified asphalt [J]. Highway, 2003(10): 79-82.

[10] 王鹏,曾凡奇,郭成超. 沥青老化方式及时间对沥青性能的影响[J]. 湖南交通科技,2006,32(4):7-10.

[11] 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,2004.

[12] YE Fen, YANG Jin, HUANG Peng. Performance of modified asphalt aging under ultraviolet radiation [J]. Pavement Mechanics and Performance, 2006, 4: 102-109.

[13] 李平. SBS 改性沥青老化性能及存储稳定性研究[D]. 西安:长安大学,2005.

[14] GORDON D Airey, STEPHEN F Brown. Rheological performance of aged polymer modified bitumens [J]. AAPT, 1998, 67: 66-93.

[15] 金鸣林,杨俊和,史美仁. 道路沥青老化机理分析[J]. 上海应用技术学院学报,2001,1(1):14-17.
JIN Minglin, YANG Junhe, SHI Meiren. Analysis of ageing behaviour of asphalt for pavement [J]. Journal of Shanghai Institute of Technology, 2001, 1(1): 14-17.

[16] 陈华鑫. SBS 改性沥青路用性能与机理研究[D]. 西安:长安大学,2006.

[17] 李福普. 道路沥青的低温延度指标[J]. 公路交通科技,1997, 14(1):53-58.
LI Fupu. The low temperature ductility norm of road asphalts [J]. Journal of Highway and Transportation Research and Development, 1997, 14(1): 53-58.

[18] 叶奋,孙大权,黄彭,等. 沥青强紫外线光老化性能分析[J]. 中国公路学报,2006,19(1):35-38.
YE Fen, SUN Daquan, HUANG Peng, et al. Analysis of asphalt photooxidation aging property under intensive ultraviolet [J]. China Journal of Highway and Transport, 2006, 19(1): 35-38.