

文章编号:1671-8879(2005)01-0016-05

# 基于沥青与集料界面粘附性的抗剥落剂的开发

周卫峰<sup>1,2</sup>, 张秀丽<sup>1</sup>, 原健安<sup>2</sup>, 戴经梁<sup>2</sup>

(1. 天津市市政工程研究院, 天津 300074; 2. 长安大学 特殊地区公路工程教育部重点实验室, 陕西 西安 710064)

**摘要:**为研究沥青与集料的粘附性,定量测定了沥青各组分与集料粘附性的大小。对沥青电性能、接触角、粘度与粘附性关系进行了探讨。研究了集料 $\zeta$ 电位、粒径对粘附性的影响。结果表明 $\zeta$ 电位值与粘附性有较好的相关关系,其值越大,粘附性越好;与大粒径集料不同,细集料粘附性似乎取决于表面积的大小,而与集料化学组成关系不大;从水煮处理花岗岩能提高粘附性现象出发,研制出抗剥落剂。该抗剥落剂处理集料表面能提高混合料水稳定性及高温稳定性,配制的改性沥青能极大提高沥青混合料高温性能。

**关键词:**道路工程;沥青混合料;粘附性;组分;击穿电压; $\zeta$ 电位;表面积;抗剥落剂

**中图分类号:**U414.3 **文献标识码:**A

## Development of new anti-stripping agent based on adhesion of asphalt with aggregate

ZHOU Wei-feng<sup>1,2</sup>, ZHANG Xiu-li<sup>1</sup>, YUAN Jian-an<sup>2</sup>, DAI Jing-liang<sup>2</sup>

(1. Tianjin Municipal Engineering Research Institute, Tianjin 300074, China; 2. Key Laboratory for Special Area Highway Engineering of Ministry of Education, Chang'an University, Xi'an 710064, China)

**Abstract:** Adhesions of different asphalt constituent with aggregate were accurately measured. The relationship between electric property, contact angle, viscosity and adhesion was studied. The effect of aggregate's  $\zeta$ -electric potential, surface area on adhesion was studied. Experimental results show that the larger the  $\zeta$ -electric potential is, the better adhesion of aggregate with asphalt is; the adhesion of fine aggregate with asphalt is related to its surface area, and has little relation with chemic properties of aggregate; the adhesion of granite can be improved when the granite is treated by boiling water. Based on those results, an anti-stripping agent was developed. If aggregate surface is treated, the anti-stripping agent can improve its water damage resistance, and high temperature property of asphalt is modified, the anti-stripping agent can greatly increase its rut-resistance ability.

**Key words:** road engineering; asphalt mixture; adhesion; asphalt constituent; breakdown voltage;  $\zeta$ -electric potential; surface area; anti-stripping agent

## 0 引言

沥青混合料由沥青与集料组成。其相互作用能力即粘附性大小在很大程度上决定了沥青混合料的

路用性能。首先粘附性是混合料抵抗水破坏的基础,其次粘附性大小直接影响沥青混合料的强度、稳定性、耐久性等<sup>[1]</sup>。因此深入研究沥青与集料的粘附性机理不仅能揭示沥青混合料各种性质的内在原因,而

收稿日期:2003-12-08

作者简介:周卫峰(1971-),男,陕西韩城人,天津市市政工程研究院工程师,长安大学博士研究生。

且对提高沥青混合料的使用品质有积极作用。本文研究影响粘附性的沥青、集料性质,并开发了能提高沥青混合料抗水破坏能力和抗车辙能力的抗剥落剂。

1 影响粘附性的沥青性质分析

1.1 沥青不同组分与集料粘附性

常用分组方法是将沥青分为 4 个组分:沥青质、胶质、饱和分及芳香分。不同组分对粘附性有很大影响,且对粘附性的贡献也不一样。为定量揭示不同组分与集料的粘附性,开发了新的试验方法,试验步骤如下:①将分离沥青各组分配制为浓度为 $0.02\text{ g}\cdot\text{ml}^{-1}$ 的甲苯溶液;②将在烘箱中于  $120\text{ }^{\circ}\text{C}$  下活

化 24 h 的矿料(粒度  $0.074\sim0.15\text{ mm}$ ) $40\text{ g}$  准确称量后仔细加入吸附柱中,用戴橡皮头的玻璃棒轻敲使其密实;③将溶液  $20\text{ mL}$  加入添加矿料的吸附柱中,在吸附柱下放 1 号瓶接流下之溶液;④待溶液面刚好没入矿料时,加入甲苯  $40\text{ mL}$  冲洗;⑤待溶液面刚好没入矿料时,取下 1 号瓶,换上 2 号瓶,再加入  $40\text{ mL}$  乙醇,待乙醇面刚好没入矿粉时,取下 2 号瓶;⑥将 1 号瓶、2 号瓶蒸干,称取瓶中沥青重  $M_1$ 、 $M_2$ ;⑦各指标计算如下:矿料吸附量  $A_1=0.4-M_1$ ;剥落率  $A_2=M_2/A_1$ ;净吸附量  $A_3=A_1-M_2$ ;单位矿料吸附量  $A_4=A_3/\text{矿料重}$ 。试验所用沥青为兰州重交与锦西沥青,试验结果见表 1。

表 1 沥青不同组份与矿料粘附性的试验结果(50 ℃)

花岗岩	$A_1/\text{g}$	0.005 6	0.005 0	/	0.012 6	/	0.030 3
	$A_2/\%$	89.3	58.0	/	48.9	/	27.0
	$A_3/\text{g}$	0.000 6	0.002 1	/	0.006 6	/	0.024 8
	$A_4/(\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$	$1.3\times10^{-5}$	$4.2\times10^{-5}$	/	$1.2\times10^{-4}$	/	$4.9\times10^{-4}$
片麻岩	$A_1/\text{g}$	0.010 3	/	0.022 5	0.012 4	0.041 2	0.037 8
	$A_2/\%$	54.2	/	70.5	38.1	69.7	23.8
	$A_3/\text{g}$	0.005 5	/	0.006 7	0.007 7	0.012 5	0.028 8
	$A_4/(\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$	$1.0\times10^{-5}$	/	$1.3\times10^{-4}$	$1.5\times10^{-4}$	$2.5\times10^{-4}$	$5.8\times10^{-4}$
石灰岩	$A_1/\text{g}$	0.004 2	0.006 6	0.021 0	0.023 3	0.043 5	0.060 0
	$A_2/\%$	51.20	86.40	24.50	48.50	30.74	27.80
	$A_3/\text{g}$	0.001 9	0.000 9	0.016 0	0.012 0	0.030 2	0.043 3
	$A_4/(\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$	$3.7\times10^{-5}$	$1.8\times10^{-5}$	$3.1\times10^{-4}$	$2.4\times10^{-4}$	$6.1\times10^{-4}$	$8.6\times10^{-4}$

由表 1 可知,各组分中沥青质+胶质与石灰岩的粘附性最好,饱和分最差。兰州重交沥青质+胶质的单位矿料吸附量是饱和分的 16 倍,锦西沥青质+胶质的单位矿料吸附量是饱和分的 47 倍。胶质与沥青质为带有极性或有表面活性的物质,沥青中具有化学活性组分的沥青酸、沥青酸酐等极性组分大都集中在胶质和沥青质中,它们与集料表面发生的吸附是极性吸附或化学吸附,一旦发生则不易脱附<sup>[2]</sup>。而饱和分为低分子化合物,它们是非极性物质,主要以范德华力与矿料表面发生吸附,吸附作用力较弱,故其单位矿料的吸附量较小。因此,沥青中与集料粘附力的主要来源是沥青质与胶质。

1.2 酸值对粘附性影响

沥青中含有环烷酸、地沥青酸、地沥青酸酐等酸性化合物,表现出一定的酸性。酸性大小用酸值衡量<sup>[3]</sup>。酸值对沥青混合料水稳定性影响见图 1。

图 1 表明,沥青酸值越大,混合料水稳性越好。

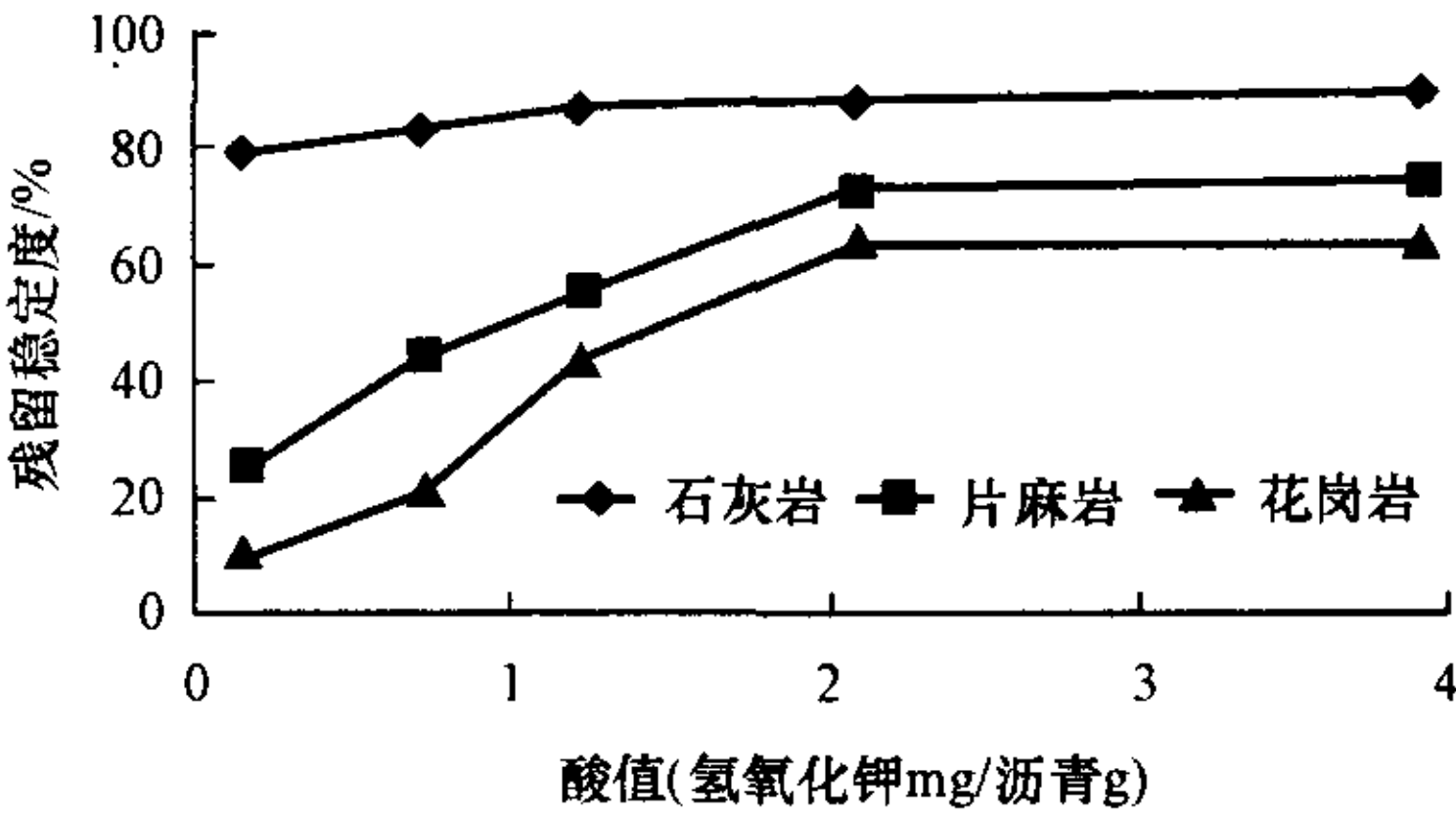


图 1 酸值水稳性关系

这是因为呈酸性的沥青酸、沥青酸酐均为阴离子型的表面活性组分,其含量越大,就有可能更多地与矿料表面带正电的吸附中心发生作用而产生电吸附。另一方面沥青中酸性组分与矿料表面的活性中心能发生化学反应产生化学吸附,从而使粘附性增加。因此,沥青酸值越大,与集料的粘附性越好。但由图 1 还可看出,沥青酸值并非越大越好,当酸值大于 2.1 时,沥青混合料残留稳定度便不再增长,而且对于片麻岩及花岗岩,即使用酸值较大的沥青,混合料残留



稳定度也未超过 75%。因此,在沥青中掺加有机酸对提高沥青混合料抗水破坏能力是有限的。此法对酸值较低的沥青作用比较显著的,但掺加量并非越多越好。从经济的观点考虑,最佳沥青酸值为2.1。

1.3 沥青电性能与粘附性关系

研究表明<sup>[4]</sup>,沥青的介电常数与路面的抗滑性能、沥青的耐久性等有良好的相关关系。英国已将介电常数作为沥青指标。本文则对沥青的击穿电压与粘附性的关系进行了探索。研究中制作了平行板电容器,规格 5×4 (cm<sup>2</sup>),两板间隙 1 cm,其中充满沥青。30 ℃下在两板间通直流电并逐渐加压,直到击穿为止,从而得到击穿电压。试验结果见表 2。

表 2 沥青组分、粘附性与击穿电压关系

沥青	锦西	兰州重交	加德士
沥青质/%	5.31	7.56	9.65
饱和分/%	22.46	27.03	17.08
芳香分/%	30.22	34.25	48.53
胶质/%	42.02	31.16	24.74
与花岗岩的粘附性(水煮法)	3	2	1
击穿电压/V	2 520	2 600	2 710

由表 2 可知,击穿电压与沥青的粘附性有较好的相关关系。表现为沥青击穿电压越小,与集料粘附性越好。击穿电压的大小取决于沥青中带电离子的多少及移动的难易程度,沥青中活性最强的沥青酸、沥青酸酐主要存在于沥青质、胶质中,且都属于阴离子型的,因此沥青质、胶质含量越大,沥青酸、沥青酸酐越多,带电离子也越多,沥青的绝缘强度越小,击穿电压越小,从而粘附性也越好。

1.4 沥青-集料接触角与粘附性关系

沥青为锦西、兰州重交、加德士 3 种。岩石分别为石灰岩、花岗岩。岩石加工为 3×3×1 (cm<sup>3</sup>)的方块,表面磨光。将小块沥青置于石料表面,控制试验温度为 60 ℃,30 min 后测接触角。试验结果见表 3。

由表 3 可知,石灰岩与沥青的接触角均小于花岗岩与沥青的接触角,对于同一种沥青,也表现出接触角越小,与集料的粘附性越好的趋势(表2)。常

表 3 沥青与集料接触角测定结果(60 ℃)

集料	石灰岩	花岗岩
锦西	17.44	20.43
兰州重交	18.50	21.25
加德士	19.43	23.65
水(20 ℃)	66.42	53.14

温(20 ℃)下水与花岗岩的接触角小于水与石灰岩的接触角,这表明花岗岩亲水而石灰岩亲油。

集料与沥青接触后,由于其表面有过剩的表面能,将有选择地吸附沥青中能降低其表面能的物质。尤其当矿料带有电荷时,对沥青中带电粒子的吸附更为显著。干燥的石灰岩表面有产生正电的趋势即存在正的吸附中心,花岗岩表面有产生负电的趋势即存在负的吸附中心。而沥青中含有带阴离子的表面活性组分。因此在与矿料接触时,阴离子组分能够与碱性集料正的吸附中心发生极性吸附从而更好地润湿集料。接触角越小,润湿程度越好,粘附性越好。

2 影响粘附性的集料性质分析

2.1 集料表面电荷性质对粘附性的影响

路用矿料属多种单质化合物的混合物。当其作为分散相分散于介质水中,即在每个颗粒周围形成双电层。根据矿料与水两相发生相对运动的边界处与液体内部的电位差  $\zeta$  电位大小,可以反映集料与沥青粘附性大小<sup>[5]</sup>。 $\zeta$  电位试验结果见表 4。由表 4, $\zeta$  电位越大,集料与同种沥青的粘附性越好。

表 4  $\zeta$  电位试验结果

集料品种	石灰岩	片麻岩	花岗岩
粘附等级(水煮法)/级	5	3	1
$\zeta$ 电位/V	13.8	-10.2	-35.0

集料与沥青相互作用时,集料将有选择地吸附沥青中能够降低其表面能的物质。石灰岩表面有产生正电的趋势,即存在正的吸附中心,花岗岩表面有产生负电的趋势,即存在负的吸附中心。而正的吸附中心电荷密度越大,可以与沥青中阴离子型化合物发生静电吸附而使粘附性增强。

$\zeta$  电位可间接反映表面电荷密度的大小,也可间接地评价矿料与沥青的粘附性。因为定势离子的密度大小直接与矿料内部相应的矿物成份有关。石灰岩  $\zeta$  电位值大,说明石灰岩中 CaCO<sub>3</sub> 成份多,其碱性强。而沥青中一般含有一定数量的阴离子型表面活性化合物,即沥青酸和沥青酸酐。故  $\zeta$  电位为正值时,其值越大,与沥青的粘附性也越大; $\zeta$  电位为负值时,其绝对值越大,与沥青的粘附性越差。

2.2 集料粒径对粘附性影响

2.2.1 试验步骤

(1) 取洗净、烘干的细集料(0.075~0.15 mm) 30 g,用纱布包好后放入 0.02 g·mL<sup>-1</sup> 的沥青-甲苯溶液中浸泡 8 h 以上,使集料充分吸附沥青。



(2)取出纱布放入 120 ℃ 的烘箱中 1 h,烘干甲苯。

(3)打开纱布,将集料搅拌均匀。用四分法取 10±0.2 g 集料( $m_{11}$ )置于滤纸上,折叠好滤纸放入抽提器中,用 60 mL 1:1 的甲苯-乙醇抽提 2 h,取下锥形瓶,蒸干甲苯乙醇后称取瓶中的吸附沥青量( $m_{12}$ )。

(4)将纱布中的剩余集料装入吸附柱中,恒温水槽的水温设定为 60 ℃。分次加入 200 mL 温度为 60 ℃ 的蒸馏水使沥青脱附。最后待水面刚进入集料时,立刻再加入 20 mL 温度为 60 ℃ 的蒸馏水,同时拔出吸附柱下端的棉花塞,用小烧杯回收集料而放走上端的蒸馏水。

(5)将收集的集料烘干,搅拌均匀,用四分法取 10±0.2 g 集料( $m_{21}$ )置于滤纸上,折叠好滤纸放入抽提器中,用 60 mL 1:1 的甲苯-乙醇抽提 2 h,取下锥形瓶,蒸干甲苯乙醇后称取瓶中的剩余沥青量( $m_{22}$ )。

2.2.2 指 标

A:每克集料吸沥青附量= $m_{12} / m_{11}$

B:每克集料剩余沥青量= $m_{22} / m_{21}$

C:剥落率=(A-B)/A

2.2.3 试验结果

(1)玄武岩的沥青吸附量、剩余沥青量最大,而剥落率最小。这表明 0.075~0.15 mm 粒径的玄武岩的吸附能力在本试验条件下抗水剥离能力最强,这与粗集料水煮法实验结果不一致(锦西沥青与花岗岩、玄武岩、石灰岩的水煮法结果分别为 2、4、5 级),见表 5。

表 5 水洗脱法试验结果

指标		锦西	加德士	兰州重交
花岗岩	每克集料吸沥青附量/(10 <sup>-3</sup> g·g <sup>-1</sup> )	1.10	1.93	1.46
	每克集料剩余沥青量/(10 <sup>-3</sup> g·g <sup>-1</sup> )	0.17	0.77	0.28
	剥落率/%	84.50	60.36	80.80
玄武岩	每克集料吸沥青附量/(10 <sup>-3</sup> g·g <sup>-1</sup> )	3.09	2.60	2.99
	每克集料剩余沥青量/(10 <sup>-3</sup> g·g <sup>-1</sup> )	1.04	1.10	1.14
	剥落率/%	66.30	59.60	61.87
石灰岩	每克集料吸沥青附量/(10 <sup>-3</sup> g·g <sup>-1</sup> )	1.47	1.86	1.55
	每克集料剩余沥青量/(10 <sup>-3</sup> g·g <sup>-1</sup> )	0.25	0.58	0.59
	剥落率/%	83.00	68.87	62.00

(2)花岗岩和石灰岩的 3 个指标差别不明显。但石灰岩的吸附能力及抗水剥离能力稍优于花岗岩。

由于细集料表面积比较大,因此体系的表面自

由能较粗集料大,如此以来,在集料粒径很小的情况下表面积的大小在沥青与集料粘附过程中所起的作用的决定性的,而表面的化学性质对沥青与集料的抗水剥离能力的影响也许已相对下降。也就是说,此时表面积的大小是决定沥青与集料抗水剥离能力的主要因素。由于玄武岩的表面积比花岗岩、石灰岩的表面积都大,因此其抗水剥离能力就强,即剥落率小。而花岗岩、石灰岩比表面积相当,因而用此法评价的抗水剥离能力相当。

3 抗剥落剂的开发及其性能

3.1 水煮处理花岗岩可提高集料与沥青粘附性

研究中,注意到在进行粘附性试验时,总有一些花岗岩表面的矿物颗粒在高温水的作用下,从试块表面剥离并撕开沥青膜从而影响试验结果。为消除这种影响,将花岗岩试块在饮用水中预先煮 2 h 后再进行试验。结果发现处理后的花岗岩集料与沥青的粘附性由原来的 1 级提高到 5 级。为进行更详细的验证,又对两种产地不同的花岗岩进行了试验,结果其粘附性全部提高到 5 级。以上是在西安进行的试验,为进行对比,在天津、河南也进行了同样的试验,结果与西安进行的试验结果相同。

将水煮处理后的花岗岩进行水煮法试验时,将时间延长到 30 min,结果除了沥青膜变薄外,集料表面没有任何剥落现象发生(此结果与石灰岩集料完全相同)。由于 3 地(西安、天津、河南)饮用水处理后花岗岩均表现出能显著提高与沥青的粘附性,因此可认为:饮用水中的某种物质在高温下可以改变花岗岩集料与沥青粘附性有关的表面性质,从而使粘附性得以提高。

3.2 抗剥落剂性能

3.2.1 抗剥落剂对粘附性及混合料水稳定性影响

将千分之一的抗剥落剂溶液喷洒于花岗岩集料上进行粘附性试验,结果如表 6 所示。

表 6 花岗岩处理后粘附性的变化 /级

岩石	白银花岗岩			兰州花岗岩		
	锦西	加德士	兰州	锦西	加德士	兰州
沥青品种						
处理后花岗岩	5	5	5	5	5	5
原状花岗岩(未处理)	3	2	1	2	1	1

为验证长期稳定性,将处理后的花岗岩洗净、于二次蒸馏水中煮 30 min,使其在高温水下脱落,再进行水煮法试验。结果表明,3 种沥青与 2 种花岗岩集料组合后粘附性仍为 5 级。说明此抗剥落剂长



期稳定性较好。对处理过的集料水煮时间改为 30 min 进行水煮法试验,发现试验结果与石灰岩相同(处理后花岗岩试块水煮 30 min 后未发现剥落现象,只是沥青膜变薄。而对于 SBS、SBR、PE 改性沥青,用未处理花岗岩试块水煮 3 min 粘附性为 5 级,水煮 30 min 后,沥青膜脱落殆尽)。这表明改性剂与花岗岩表面产生了化学反应使集料表面性质发生了改变。

将千分之一溶液处理过的集料与未处理集料拌制的混合料进行水稳性检验,试验结果见表 7。

表 7 沥青混合料水稳性试验结果

混合料类型	未处理集料		处理集料	
	残留稳定度/%	冻融劈裂残留强度/%	残留稳定度/%	冻融劈裂残留强度/%
AC-16(花岗岩)	45.2	43.5	78.3	80.2
AK-13(玄武岩)	97.4	93.6	105.9	119.2

由表 7 可知,处理后的集料拌制的沥青混合料水稳性有了大幅度的提高。还发现:某种粘附性很差的花岗岩经处理后在水煮法之前,表面有些点沥青膜很薄,如套用水煮法评定标准为 4 级,而水煮后发现粘附性变成了 5 级。说明处理后的集料在有高温水参与下与沥青的粘附性进一步提高。这也许可以解释对于 AK-13 玄武岩,集料处理后其残留稳定度及冻融劈裂残留强度均超过 100% 的现象。

3.2.2 抗剥落剂对混合料高温性能的影响

将此抗剥落剂加入沥青中,用玻璃棒搅拌均匀,配制为改性沥青,结果表明改性沥青与集料粘附性没有提高。但沥青混合料(沥青 DG100 号、AC-20 型、石灰岩)高温性能却有极大改善。试验结果见图 2。试验还发现用千分之一的抗剥落剂溶液处理的集料(玄武岩)与基质沥青(DG100 号)拌制的混合料(AK-13)高温性能也有明显改善。

综上所述,开发的抗剥落剂用于处理集料,可同时改善混合料水稳定性及高温性能。若用于处理沥青,则可极大提高沥青混合料高温抗车辙能力。且此种抗剥落剂价格低廉,改性集料(可直接在拌和厂料堆上喷洒改性剂溶液来完成)、改性沥青制作工艺极为简单。

4 结 语

(1)沥青各组分中沥青质+胶质与集料的粘附

性最好;在一定范围内沥青酸值越大,与集料的粘附性越好;击穿电压与沥青的粘附性、沥青质与胶质总量有很好的相关关系,表现为沥青击穿电压越小,与集料粘附性越好,且沥青质、胶质总量也越高;沥青与集料接触角越小,润湿程度越好,粘附性越好;蜡含量低、粘度高的沥青粘附性相对较好。

(2) $\zeta$  电位可以反映集料与沥青粘附性大小, $\zeta$  电位越大,集料与同种沥青的粘附性越好;水洗脱法试验表明,当集料粒径减小时,集料化学性质对粘附性的影响逐渐减弱,而表面能的大小对粘附性的影响逐渐增强。

(3)通过对水煮处理花岗岩提高粘附性的机理研究开发了抗剥落剂,该抗剥落剂处理集料表面能较大幅度地提高沥青混合料水稳定性,配制的改性沥青能极大的提高沥青混合料抗高温性能。

参考文献:

References:

[1] 原健安,张登良. 沥青与集料粘附性研究[J]. 中国公路学报,1995,8(4):7-10.  
YUAN Jian-an, ZHANG Deng-liang. Adhesiveness of asphalt and mineral fillers[J]. China Journal of Highway and Transport,1995,8(4):7-10.

[2] 郝培文. 沥青的酸值对沥青混合料水稳定性的影响[J]. 石油炼制与化工,1995,26(8):19-22.  
HAO Pei-wen. The influence of asphalt acid value on water damage resistance of asphalt mixture[J]. Petroleum Processing and Petrochemicals,1995,26(8):19-22.

[3] 张争奇,张卫平,李 平. 沥青混合料粉胶比[J]. 长安大学学报(自然科学版),2004,24(5):7-10.  
ZHANG Zheng-qi, ZHANG Wei-ping, LI Ping. Ratio of filler bitumen of asphalt mixture[J]. Journal of Chang'an University (Natural Science Edition),2004,24(5):7-10.

[4] 刘朝晖,李宇峙,黄云涌. 宽域沥青路用性能试验[J]. 交通运输工程学报,2003,3(1):47-51.  
LIU Zhao-hui, LI Yu-shi, HUANG Yun-yong. Performance of multiphalte in experiment [J]. Journal of Traffic and Transportation Engineering, 2003,3(1):47-51.

[5] 王抒音,周纯秀. 提高沥青-酸性集料抗水损害的试验研究[J]. 中国公路学报,2003,16(1):6-9.  
WANG Shu-yin, ZHOU Chun-xiu. Investigation of improving asphalt-acidity aggregate in mixture to resist water damage [J]. China Journal of Highway and Transport,2003,16(1):6-9.