

再生剂在老化沥青中扩散行为的量化分析

毛昱 李萍[†] 念腾飞 慕博博 王盟

(兰州理工大学 土木工程学院, 甘肃 兰州 730050)

摘要: 再生剂通过扩散、混溶对老化沥青进行组分调节, 从而使其路用性能恢复并满足应用要求, 因此再生剂的扩散是反映老化沥青再生效果的主要技术问题。首先通过傅里叶变换红外光谱技术, 以特征吸收峰面积为测量基准, 建立再生剂扩散系数分析方法, 然后以端羧基丁腈橡胶 (CTBN) 为示踪剂, 采用自行设计的扩散试验, 以特征吸收峰强度定量分析再生剂扩散量, 并对再生剂扩散系数进行计算。结果表明: CTBN 标记后再生剂红外波谱 1739 cm^{-1} 处特征峰变化显著, 峰面积与 CTBN 含量变化呈线性关系, 通过建立标准曲线能够有效反映再生剂在老化沥青中的扩散量; 以峰面积比 D_{1739} / D_{1458} 为测量基准, 建立再生剂扩散系数理论分析方法, 具有一定的可靠性, 扩散系数与浓度变化密切相关, 可有效反映老化沥青再生程度; 扩散系数与累积扩散量随温度变化均呈正比关系, 且两者增长速率基本相同, 同一温度下扩散速率随竖向深度增大呈递减趋势, 与再生剂扩散量变化趋势一致, 符合 Fick 第二定律。

关键词: 再生剂; 老化沥青; 示踪剂; 特征吸收峰; 扩散系数

中图分类号: U414

文章编号: 1000-565X(2021)02-0079-09

沥青老化后, 轻质组分挥发, 沥青质显著增多, 路用性能随之降低, 通过添加新沥青或再生剂, 进行组分调节, 使其物理性能及流变特性恢复并满足路用要求^[1-3]。因此, 再生剂对再生沥青混合料性能影响至关重要^[4-6]。

再生剂与老化沥青按比例混合且经机械拌和作用后, 宏观上表现出均匀性, 实际两者仍处于分离状态^[7], 再生剂随时间延长及外界环境变化, 逐步向老化沥青内部扩散, 最终形成均匀稳定的混合物^[8-9]。但是, 由于再生剂和老化沥青结构及性状较为复杂, 其扩散行为难以把控^[10], 国内外学者相继展开研究。

Dinh 等^[11-12] 基于 Fick 定律扩散模型描述再生

剂与老化沥青的扩散现象, 并以时间和温度为参数表征两者的扩散状况, 结果表明, 时间和温度与其扩散量密切相关。Cong 等^[13] 采用不同类型的再生剂与不同老化程度的沥青进行扩散研究, 结果表明, 再生剂在老化沥青中的扩散是自发的, 可采用 Fick 定律描述, 时间和温度是影响扩散速率的两个重要因素, 升高温度和延长时间能够有效提高再生剂在老化沥青中的扩散速率。Karlsson 等^[14-15] 利用傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 技术研究温度、再生剂黏度对扩散的影响, 并将试验结果与 Stoke-Einstein 模型进行对比分析, 结果表明, 再生剂黏度对扩散影响显著, 黏度越大, 扩散速率越低, 且温度及沥青膜厚度对再生剂扩散速率影响显著。祁

收稿日期: 2020-06-24

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (51868047, 51668041); 甘肃省重点研发计划项目 (20YF3GA017)

Foundation items: Supported by the National Natural Science Foundation of China (51868047, 51668041) and the Key Research Projects of Gansu Province (20YF3GA017)

作者简介: 毛昱 (1990-), 男, 博士生, 主要从事道路材料研究。E-mail: 137436909@qq.com

[†] 通信作者: 李萍 (1972-), 女, 教授, 博士生导师, 主要从事道路材料研究。E-mail: lzlgliping@126.com

文洋等^[16]通过自行设计扩散试验,模拟再生剂在老化沥青中的扩散过程,并通过软化点试验结果进行回归分析,获得了再生剂在老化沥青中扩散程度的相对指标,结果表明,再生剂在老化沥青中的扩散程度随沥青老化程度的增大而降低,升高温度或延长时间能够提高再生剂的扩散速率。Karlsson等^[17]采用 FTIR 红外光谱技术并结合经典扩散理论研究了老化程度对扩散的影响,结果表明,沥青老化程度大小与扩散速率成反比。

上述研究表明,再生剂在老化沥青中的扩散量是反映老化沥青再生进程的重要指标,影响扩散的主要因素包括温度、时间及沥青老化程度等,研究人员一般采用沥青基本指标、老化沥青在新集料中的转移率等宏观试验分析再生剂在老化沥青中的扩散行为。该类研究尚具有一定的局限性和片面性,不能较好地量化扩散行为,且国内外暂无此类研究的定量分析标准。因此,本研究通过衰减全反射红外光谱技术(FTIR-ATR),以特征吸收峰面积为测量基准,建立再生剂扩散系数分析方法,然后以端羧基丁腈橡胶(CTBN)为示踪剂,采用自行设计的扩散试验,以特征吸收峰强度定量分析不同因素下再生剂的扩散量,并通过再生剂累积扩散量对老化沥青的再生效果进行分析,最后结合扩散系数分析方法对不同试验条件下的扩散系数进行计算,从而对老化沥青再生效果进行评价。

1 以峰面积比为基准的扩散系数

再生剂作为一种小分子物质在老化沥青中的扩散通常被认为满足 Fick 扩散定律,在一维方向上扩散系数 d 满足式(1):

$$\frac{\partial c}{\partial t} = d \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \quad (1)$$

式中: c 为再生剂的浓度, mol/L; t 为扩散时间, s; d 为扩散系数, cm^2/s ; z 为扩散距离, cm。

研究表明小分子物质在聚合物中扩散过程中浓度变化满足式(2)^[18]。

$$\frac{c}{c_L} = 1 - \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{2n+1} \exp\left[-\frac{d(2n+1)^2 \pi^2 t}{4L^2}\right] \cdot \cos\left[\frac{(2n+1)\pi z}{2L}\right] \quad (2)$$

式中: L 为扩散界面膜厚的二分之一, cm; c_L 为初始浓度, mol/L; c 为 t 时距离 z 处的浓度, mol/L; n 为整数。

红外光谱特征峰吸光度与其对应的组分浓度密切相关,可用式(3)表示,并将式(2)式(3)

联立得式(4),以吸收峰强度代替再生剂浓度变化,从而表征扩散行为。

$$D = \int_0^L \varepsilon^* c \exp(-2\gamma z) dz \quad (3)$$

式中, D 为吸光度, ε^* 为吸光系数, γ 为参数。

$$\frac{D_t}{D_\infty} = 1 - \frac{8\gamma}{\pi[1 - \exp(-2\gamma L)]} \cdot \sum_{n=0}^{\infty} \left[\frac{\exp g [f \exp(-2\gamma L) + 2\gamma(-1)^n]}{(2n+1)(4\gamma^2 + f^2)} \right] \quad (4)$$

其中: $g = \frac{-d(2n+1)^2 \pi^2 t}{4L^2}$; $f = \frac{(2n+1)\pi}{2L}$; $\gamma =$

$$\frac{2n_1 \pi \sqrt{\sin^2 \alpha - \left(\frac{n_2}{n_1}\right)^2}}{\lambda}$$

; D_t 为扩散至某一时刻 t 的吸光度; D_∞ 为初始吸光度; α 为入射角, ($^\circ$); n_1 为介质 1 的折射率, n_2 为介质 2 的折射率; λ 为红外光波长, cm。将式(4)进一步简化为式(5)并当满足条件 $4\gamma^2 \gg \frac{\pi^2}{4L^2}$; $1 \gg e^{-2\gamma L}$ 时,式(5)可表示为式(6)。

$$\frac{D_t}{D_\infty} = 1 - \frac{8\gamma}{\pi[1 - \exp(-2\gamma L)]} \cdot \exp\left[\frac{\left(\frac{-d \pi^2 t}{4L}\right) \left(\frac{\pi}{2L} \exp(-2\gamma L) + 2\gamma\right)}{4\gamma^2 + \frac{\pi^2}{4L^2}}\right] \quad (5)$$

$$\ln\left(1 - \frac{D_t}{D_\infty}\right) = \ln\left(\frac{4}{\pi}\right) - \frac{d \pi^2 t}{4L^2} \quad (6)$$

由于 FTIR-ATR 测试精度高,敏感性强,并且样品与晶体间接触程度的离散型较大,为确保研究的可靠性,因此拟采用特征峰吸光度比为基准,通过式(6)对扩散系数进行表征,见式(7)。

$$\frac{\left(\frac{D_{(t)s}}{D_{\infty 1}}\right) \left[1 - \exp\left[\ln\left(\frac{4}{\pi}\right) - \frac{d_s \pi^2}{4L^2} t\right]\right]}{\left(\frac{D_{(t)m}}{D_{\infty 2}}\right) \left[1 - \exp\left[\ln\left(\frac{4}{\pi}\right) - \frac{d_m \pi^2}{4L^2} t\right]\right]} \quad (7)$$

式中: $D_{\infty 1}$ 为特征峰 s 的初始吸光度; $D_{(t)s}$ 为扩散至 t 时特征峰 s 的吸光度; $D_{\infty 2}$ 为特征峰 m 的初始吸光度; $D_{(t)m}$ 为扩散至 t 时特征峰 m 的吸光度; d_s 为特征官能团 s 的扩散系数, cm^2/s ; d_m 为特征官能团 m 的扩散系数, cm^2/s 。

2 试验材料与方法

2.1 试验材料

本研究采用的基质沥青为克炼 90 号 A 级石油

沥青^[19],其基本参数见表1。再生剂选用科来福路面养护有限公司生产的Cyclogen再生剂,该再生剂组分单一,由特殊的环烷基原油炼制而成,不含蜡、流点低且具有较强的溶解力,易渗透、融合,为确保示踪剂在老化沥青中能够充分分散且不离析,其基本技术指标见表2。研究选用密度与沥青相近且与沥青及再生剂具有良好相容性的CTBN为示踪剂^[20],根据现行《公路工程沥青及沥青混合料试验规程》(JTG E20—2011)对原材料各项技术指标进行测试,均满足规范要求。

表1 克练90号沥青基本技术指标

Table 1 Technical indicators of Kelian 90 asphalt

数据类型	针入度/ mm	软化点/ ℃	延度/ cm	旋转薄膜烘箱试验后残留沥青		
				质量损 失/%	针入 度比	延度/ cm
测试结果	8.7	46.5	>100	-0.12	72	21
技术要求	8~10	≥44	≥30	-0.4~0.4	≥57	≥8

表2 再生剂基本技术指标

Table 2 Technical indicators of rejuvenator

检测指标	单位	试验结果	检测指标	单位	试验结果
黏度(60℃)	Pa·s	109	密度	g·cm ⁻³	0.932
闪点	℃	208	饱和分	%	35.4
芳香分	%	28.6	RTFOT老化质量损失	%	-2.5

2.2 试验方法

(1) 制备不同老化程度的沥青

依据《公路工程沥青及沥青混合料试验规程》(JTG E20—2011)对基质沥青分别进行163℃、85min条件下旋转薄膜烘箱试验(RTFOT)以及100℃、2.1MPa、20h条件下的压力老化容器试验(PAV)。

(2) 示踪剂标记方法

选取一定量再生剂加热至120℃,掺入其含量10%的CTBN,首先采用1000r/min低速搅拌机搅拌20min,然后采用5000r/min的高速剪切仪剪切30min,剪切完毕将其置于130℃的烘箱静置1h并测试均匀度,若分散均匀视为标记完成。此外为确保示踪剂在标记过程中,再生剂不产生老化,对加热前后的再生剂进行红外表征,结果满足试验要求。

(3) 扩散试样制备

以孔径10mm、长度150mm的试管为扩散容器。首先将老化沥青加热至145℃,并通过锥形铁管注入试管底部,采用水准精度尺量测,使注入高

度为4cm,竖直放置。然后将标记后的再生剂加热至120℃,以同样的方法注入至老化沥青上层。为避免再生剂注入过程产生扩散,注入前将底层老化沥青置于-20℃的恒温冷冻箱中冷冻4h,文献[13]显示,再生剂层厚对扩散无显著影响;因此注入高度也设定为4cm,见图1。

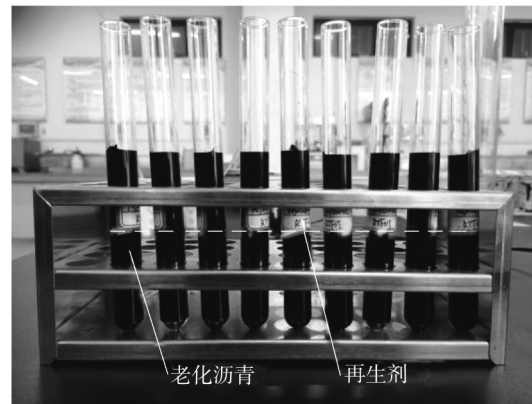


图1 再生剂在老化沥青中的扩散试验图

Fig. 1 Diffusion test of rejuvenator in aged asphalt

(4) 制备切片

再生剂注入后迅速将试样置于温度为-20℃的恒温制冷箱中4h,然后取出并竖直放置于恒温烘箱,按照预设的温度及时间等条件,进行扩散试验,试验完成后,取出试样并迅速置于-20℃的恒温制冷箱中,进行低温速冻,防止二次扩散,然后采用自行改造的微型台式切割机切片,切片厚度为5mm,切片制备框图见图2。

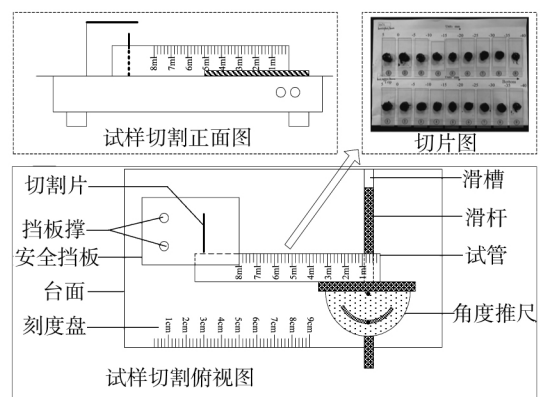


图2 切片制备图

Fig. 2 Slice preparation

考虑到再生剂竖向扩散,因此选取界面以上5cm至底部范围内试样为研究对象,见图3。然后逐层切割,将切片依次置于干燥洁净的载玻片上,按图3所示顺序标号(①,②,⋯,⑨),并放置于平整的桌面上待用。

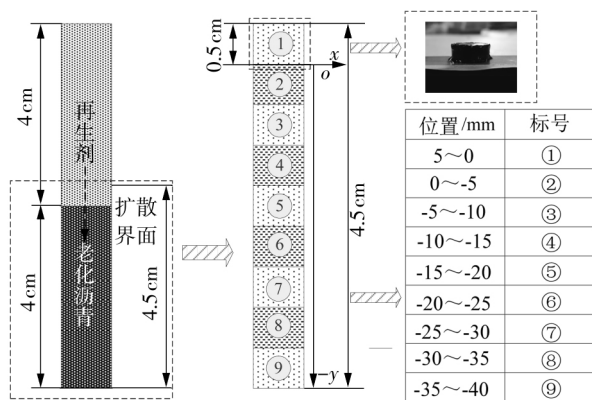


图3 切片标记

Fig.3 Slice marker

(5) 不同扩散因素下的定量分析

研究选取不同试验条件下的 CTBN 标记切片, 将其平整置于加热台上, 设定温度为 $110\text{ }^{\circ}\text{C}$, 切片温度升高, 玻璃环随之脱落, 并用洁净的夹子取出, 再生剂在载玻片表面水平摊铺, 见图 4。采用刮刀将试样涂抹到 ATR 衰减全反射晶片上测试, 试验采用分辨率为 4 cm^{-1} 、扫描次数 32 次、测试范围 $650\sim 4000\text{ cm}^{-1}$ 的衰减全反射 iD Foundation-Multi-bounce ATR ZnSe 晶体附件进行谱图采集, 并通过 Thermo Scientific OMNIC 软件进行波谱分析^[21]。

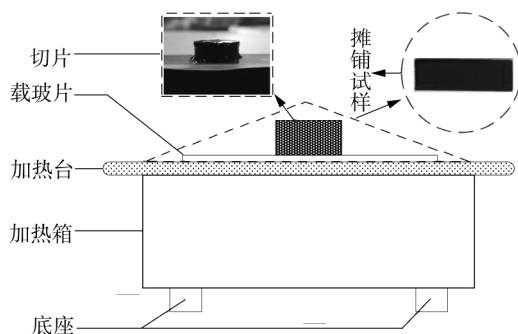


图4 测试试样制备示意图

Fig.4 Schematic diagram of test specimen preparation

首先对不同老化程度沥青的特征官能团变化状况进行分析; 其次对 CTBN 标记前后的再生剂进行波谱分析, 从而判别 CTBN 与再生剂的敏感性, 并确定特征峰位置。然后根据朗伯-比尔定律探寻特征峰面积与示踪剂含量的变化关系, 并对不同条件下的扩散进行量化分析; 最后以特征峰面积比为基准对不同条件下再生剂扩散系数进行计算。

3 试验结果与讨论

3.1 不同老化程度沥青的谱图特征分析

为分析不同老化程度沥青特征官能团变化状

况, 通过对短期老化沥青、长期老化沥青及基质沥青进行多次 FTIR 测试, 测试结果见图 5。

由图 5 得知, 沥青老化前后特征官能团发生显著变化, 1700 cm^{-1} 处羰基 ($\text{C}=\text{O}$) 弯曲振动吸收峰不受其他官能团影响, 在老化过程中吸氧使其波峰显著增大, 且波峰幅值随老化深度的增大而增大。此外, 1031 cm^{-1} 处亚砷基 ($\text{S}=\text{O}$) 伸缩振动, 在老化过程中由于含硫化合物的氧化作用, 导致亚砷基吸收峰增大, 但峰值变化不明显。

由图 6 得知, 在红外光谱测试范围内 ($650\sim 4000\text{ cm}^{-1}$), CTBN 标记后再生剂波谱线性分布良好, 其中在 $650\sim 1800\text{ cm}^{-1}$ 范围内, 特征峰吸收峰表现突出, 表明示踪剂与再生剂敏感性较好。此外, 研究发现 CTBN 标记后再生剂红外波谱中 1739 cm^{-1} 羧基 ($-\text{COOH}$) 伸缩振动吸收带特征突出, 羧基吸收峰形成单一且变化明显, 此吸收峰可看作 CTBN 标记后, 再生剂所具有的特征峰。研究表明通过红外光谱分析 CTBN 作用下的扩散行为具有可行性。

3.2 定量分析方法可靠性分析

红外光谱定量分析依据是朗伯-比尔定律, 该定律表明, 任意波长的吸光度与样品各组分浓度成正比^[22]。为探究该方法在本研究中的有效性, 首先应探寻特征吸收峰与示踪剂浓度的关系。因此, 分别选取 $0\sim 20\%$ 的 CTBN, 按照 0.5% 的梯度变化, 对相同量的再生剂进行标记, 并对其红外波谱图进行测定分析, 结果见图 7。

由图 7 得知, 波谱图分布状况随示踪剂掺量变化显著, 1739 cm^{-1} 处羧基伸缩振动特征吸收峰峰值与 CTBN 掺量密切相关, 峰面积随示踪剂浓度的增大而增大, 表明通过该特征吸收峰定量描述再生剂的扩散, 具有适用性。

3.3 定量分析方法的量化表达

羧基伸缩振动特征吸收峰面积与示踪剂含量密切相关, 且示踪剂初始标记量已知, 若能有效建立特征吸收峰与示踪剂含量关系, 成为该定量分析方法表达的关键。图 7 表明, 1458 cm^{-1} 处亚甲基变角振动带 ($-\text{CH}_2$) 受示踪剂掺量影响较小, 25 组波谱中亚甲基吸收峰峰面积相近, 基本不受示踪剂及再生剂掺量影响。

因此本研究可通过建立标准曲线进行定量分析, 利用羧基与亚甲基吸收峰面积的比值 D_{1739}/D_{1458} 反映 CTBN 在某切片的相对含量。为此, 对 25 组波谱的羧基与亚甲基吸收峰面积分别进行校正计

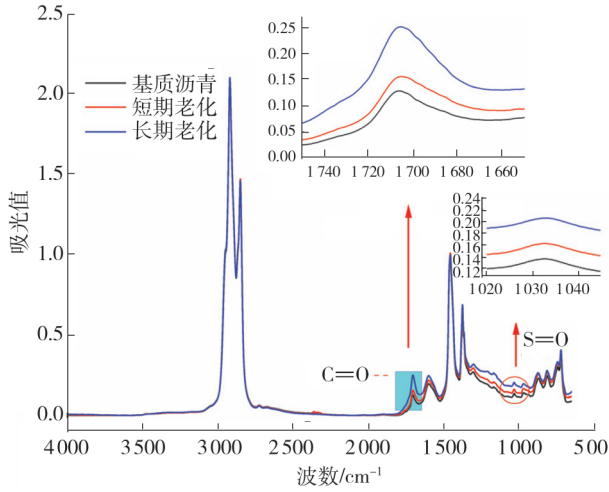


图 5 不同老化程度沥青红外光谱图

Fig. 5 Infrared spectra of different degrees of aged asphalt

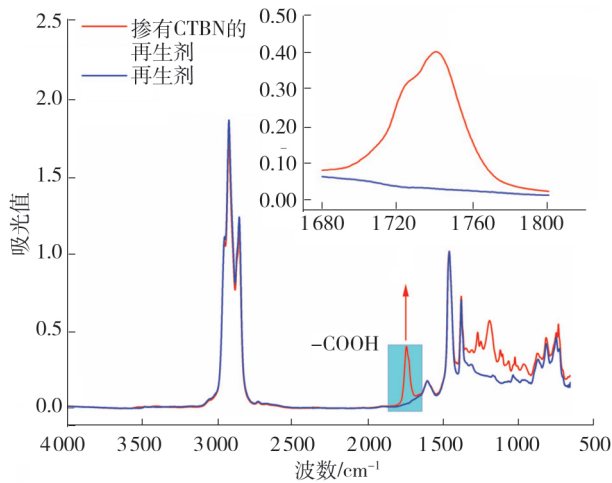


图 6 10% CTBN 标记前后再生剂红外光谱图

Fig. 6 Infrared spectrum of rejuvenator before and after 10% CTBN labeling

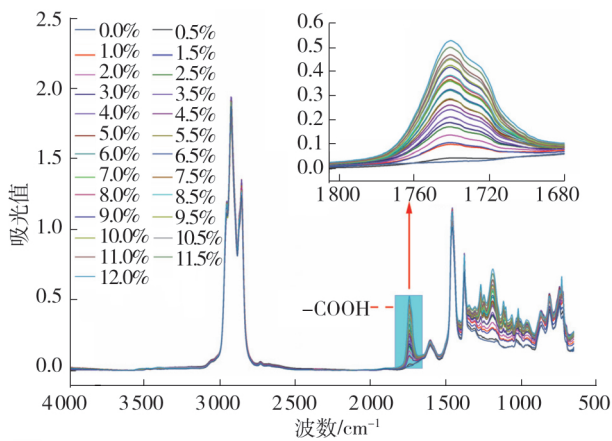


图 7 不同掺量 CTBN 的再生剂红外光谱图

Fig. 7 Infrared spectra of rejuvenator with different amounts of CTBN

算, 并以 25 组亚甲基吸收峰面积均值作为基准参考值, 其值为 32.264, 即 D_{1458} 为 32.264。经拟合获得 D_{1739}/D_{1458} 与 CTBN 含量的拟合曲线, 见图 8。结果表明, D_{1739}/D_{1458} 与 CTBN 掺量成线性关系, 见式 (8):

$$x_i = 21.057y_i - 0.2141, \quad i = 1, 2, \dots, 9 \quad (8)$$

式中: x_i 为 CTBN 含量, %; y_i 为 D_{1739}/D_{1458} ; i 为切片标号。

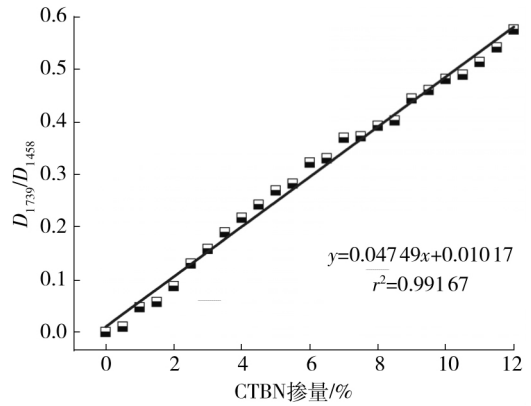
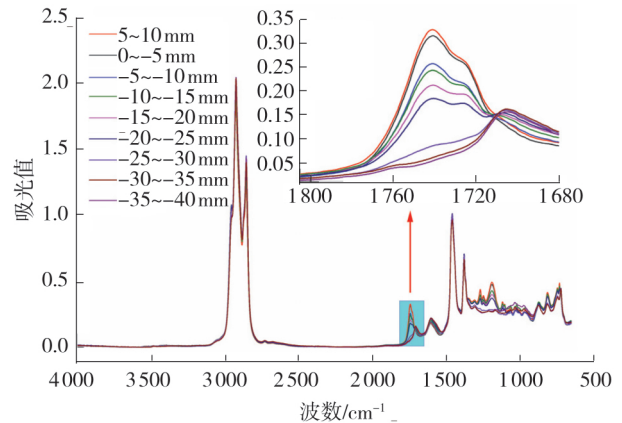
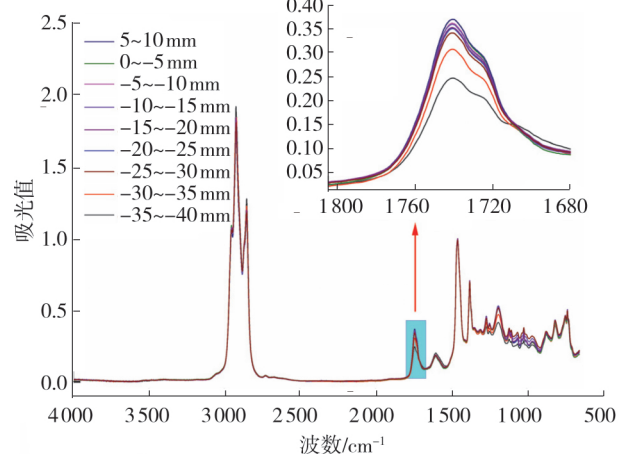


图 8 D_{1739}/D_{1458} 值与 CTBN 掺量的拟合曲线

Fig. 8 Fitting curve of D_{1739}/D_{1458} value and CTBN content



(a) 85°C 条件不同标号切片试样的红外光谱图



(b) 160°C 条件不同标号切片试样的红外光谱图

图 9 温度对扩散的影响

Fig. 9 Effect of temperature on diffusion

该线性关系离散性较小,相关系数为 0.991 67,这表明,采用 D_{1739}/D_{1458} 反映 CTBN 在某切片的相对含量,以此来表征再生剂在老化沥青中的扩散是行之有效的。因此采用该方法对不同影响因素的切片进行红外光谱测试,并将 D_{1739}/D_{1458} 值代入线性关系式(8),便可得出 CTBN 的含量。

由于 CTBN 初始量为 10%,因此可根据 CTBN 浓度变化,求出不同标号切片中再生剂与老化沥青的含量:

$$\begin{cases} \frac{x_i}{x_i + m_i} = 10\% \\ x_i + m_i + n_i = 100\% \end{cases}, i = 1, 2, \dots, 9 \quad (9)$$

式中: $i = 1, 2, \dots, 9$; x_i 为某切片 CTBN 的掺量%;可由(8)求得; m_i 为某切片中再生剂含量%; n_i 为某切片中老化沥青含量%。

3.4 不同试验条件下的扩散分析

本研究进行了不同温度、不同时间及不同沥青老化程度下的扩散试验,但考虑文章篇幅所限,且为重点突出分析方法及计算步骤,选取时间均为 90 min,沥青均为短期老化沥青,在温度方面分别以 85℃和 160℃条件下的扩散试验为代表,进行量化分析。在该条件下对不同标号切片进行了红外谱图测试,结果见图 9。

由图 9 得知,波谱图分布状况受温度影响较大,特别是 1739 cm^{-1} 羧基特征吸收峰峰值变化显著,CTBN 扩散量与温度变化呈正比,表明再生剂扩散浓度随温度增大而增大。同一温度下,特征峰面积随竖向深度呈递减趋势,示踪剂浓度逐渐降低,表明再生剂竖向扩散形成浓度梯度。此外,研究表明在整个扩散过程中羧基吸收峰与羧基特征峰峰面积变化趋势相反,羧基官能团浓度随再生剂扩散呈递减趋势,说明扩散行为使再生剂组分发生迁移,老化沥青轻质组分得以补充,再生效果逐渐显现。

此外,采用式(8)分析方法,对两种温度下不同切片的 CTBN 含量进行计算,结果见图 10。并通过式(9)对各层切片中再生剂及老化沥青含量进行计算,结果见图 11。

由图 10 和图 11 得知,两种温度下,CTBN 均发生扩散,且随竖向深度变化,扩散量呈递减趋势,扩散量随温度增大而增大。示踪剂表征再生剂变化趋势与其一致,扩散量与温度呈正相关与竖向深度呈负相关,160℃下竖向扩散范围较大,扩散

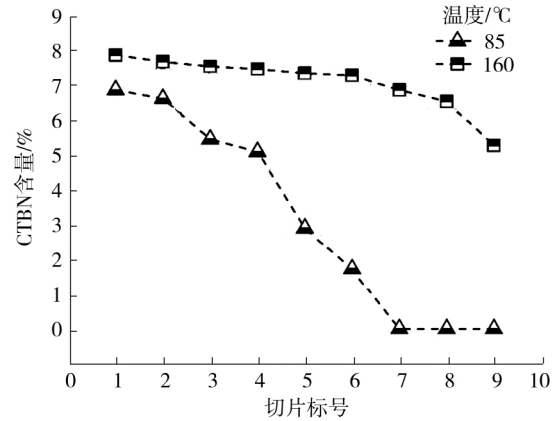


图 10 不同标号切片中 CTBN 含量分布状况

Fig. 10 CTBN content distribution in different labeled slices

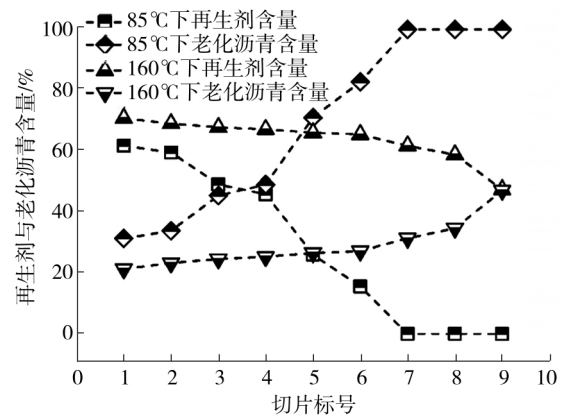


图 11 不同标号切片中再生剂与老化沥青含量分布状况

Fig. 11 Content distribution of rejuvenator and aged asphalt in different labeled slices

贯穿至每一层切片。老化沥青随着再生剂扩散量增大而逐渐减小,结合图 9 羧基吸收峰变化状况,表明再生剂扩散使老化沥青轻质组分得以补充,组分浓度发生调节,结构组分逐渐恢复。

3.5 温度对再生剂累积扩散量的影响

为判断温度对再生剂累积扩散量的影响,对不同温度条件下再生剂的累积扩散量进行计算,计算结果得出 85 min 短期老化沥青和 40h 长期老化沥青的再生剂累积扩散量分别为 28.65% 和 63.85%。该结果表明,温度对再生剂扩散影响较大,160℃下累积扩散量是 85℃下 2.23 倍,说明该条件下再生剂累积扩散量增长速率与温度变化近似呈正相关,表明升高温度是再生剂扩散行为的有利因素。

研究表明,再生剂累积扩散量与其扩散系数密切相关^[23]。因此为探寻温度对扩散系数的影响,本研究通过式(7),以特征峰面积比为基准,对上述不同温度条件下的再生剂扩散系数进行分析。

4 扩散系数算例分析

本研究选取任意相邻标号切片为对象, 假定上层切片再生剂含量为初始稳定状态, 下层切片再生剂含量为上层切片经过 t_i 时的扩散量; 同时设定两切片之间扩散界面厚度为 $2L$, 且满足条件: $4\gamma^2 \gg \frac{\pi^2}{4L^2}$; $1 \gg e^{-2\gamma L}$, 此外, 假定再生剂扩散距离与时间变化成线性关系。因此可根据式 (7) 对相邻两切片间再生剂扩散系数进行分析, 分析结果见图 12。

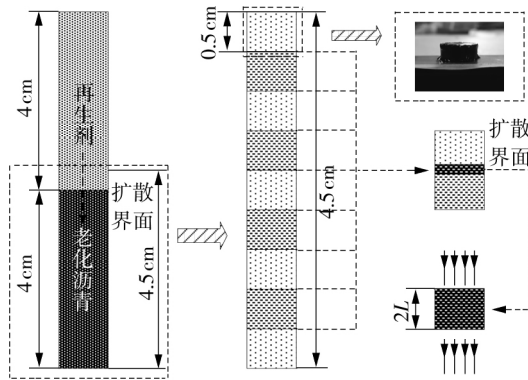


图 12 扩散系数分析图

Fig. 12 Diagram of diffusion coefficient analysis

对图 12 波谱图进行分析, 选取 1739 cm^{-1} 和 1458 cm^{-1} 为特征吸收峰, 并对 D_{1739} 及 D_{1458} 进行定量计算, 计算结果见表 3。由于 $85\text{ }^\circ\text{C}$ 下扩散范围仅至⑥号切片, 因此该条件下只对前⑥号切片进行分析。

根据上述确定的特征峰, 那么式 (7) 可进一步表示为:

$$\frac{\left(\frac{D_{(i+1)1739}}{D_{i1739}}\right) \cdot 1 - \exp\left[\ln\left(\frac{4}{\pi}\right) - \frac{d_i \pi^2}{4L^2} t_i\right]}{\left(\frac{D_{(i+1)1458}}{D_{i1458}}\right) \cdot 1 - \exp\left[\ln\left(\frac{4}{\pi}\right) - \frac{d_j \pi^2}{4L^2} t_i\right]} = \quad (10)$$

$(i = 1, 2, \dots, n)$

由表 3 和表 4 分析结果得知, 不同标号切片中 D_{1458} 均相等, 因此计算可进一步简化为式 (11):

$$\frac{D_{(i+1)1739}}{D_{(i)1739}} = 1 - \exp\left[\ln\left(\frac{4}{\pi}\right) - \frac{d_i \pi^2}{4L^2} t_i\right] \quad (11)$$

$(i = 1, 2, \dots, n)$

那么扩散系数可表示为

$$d_i = \frac{4L^2 \left[\ln\left(\frac{4}{\pi}\right) - \ln\left(1 - \frac{D_{(i+1)1739}}{D_{(i)1739}}\right) \right]}{\pi^2 t_i} \quad (12)$$

根据文献 [18] 聚合物扩散界面膜厚度一般为 $L = 20\text{ }\mu\text{m}$, 然后分别将表 3 特征峰吸光度 D_{1739} 代入式 (11) 对扩散系数进行计算, 结果见表 4。

表 3 不同标号切片特征峰吸光度

Table 3 Absorbance of characteristic peaks of slices with different labels

温度 / $^\circ\text{C}$	切片标号	D_{1739}	D_{1458}
85	①	10.854	32.264
	②	10.471	32.264
	③	8.687	32.264
	④	8.135	32.264
	⑤	4.761	32.264
	⑥	2.972	32.264
160	①	12.391	32.264
	②	12.091	32.264
	③	11.881	32.264
	④	11.767	32.264
	⑤	11.581	32.264
	⑥	11.492	32.264
	⑦	10.848	32.264
	⑧	10.349	32.264
	⑨	8.411	32.264

表 4 不同标号切片再生剂扩散系数计算结果

Table 4 Calculation results of diffusion coefficient of rejuvenator of different label slices

温度 / $^\circ\text{C}$	扩散系数	扩散系数值 / $(10^{-9}\text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$	平均值 / $(10^{-9}\text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$
85	d_1	5.3829	3.2820
	d_2	3.0181	
	d_3	4.4992	
	d_4	1.6833	
	d_5	1.8317	
160	d_1	9.5164	9.3066
	d_2	10.3140	
	d_3	11.7380	
	d_4	10.5400	
	d_5	12.2720	
	d_6	7.5004	
	d_7	7.9745	
	d_8	4.5973	

上述研究表明, 再生剂扩散系数与温度变化密切相关, 扩散系数随温度增大而增大。 $160\text{ }^\circ\text{C}$ 下扩散系数是 $85\text{ }^\circ\text{C}$ 下的 2.83 倍, 与第 3.5 节所述累积扩散量增长倍数相近, 表明扩散系数与累积扩散量随温度变化速率一致, 此结果符合 Fick 第二定律。

同一温度下, 不同切片间扩散速率具有一定差

异, 总体随竖向深度增大而减小, 表明再生剂浓度随竖向深度增大而降低, 这与第3.5节所述再生剂扩散量变化趋势一致, 间接反映通过特征吸收峰面积为测量基准, 建立再生剂扩散系数分析方法行之有效。

本研究通过红外光谱量化方法有效揭示了再生剂在老化沥青中的扩散行为, 可为热再生沥青混合料拌和参数及再生效果评价提供一定的研究基础。由于再生剂扩散行为异常复杂, 影响扩散因素较多, 且再生剂热稳定性对再生效果会产生影响, 然而受研究进展及文章篇幅所限, 本研究未能系统性展开讨论。因此, 笔者会在后续的研究中对此展开研究。

5 结语

(1) 以 CTBN 为示踪剂, 采用红外光谱技术量化再生剂扩散行为, 具有适用性, 标记后再生剂红外光谱中 1739 cm^{-1} 处特征峰变化显著, 峰面积与 CTBN 含量变化呈线性关系, 通过建立标准曲线能够有效反映再生剂在老化沥青中的扩散量。

(2) D_{1739}/D_{1458} 与再生剂扩散量变化呈正比关系, 以 D_{1739}/D_{1458} 为测量基准, 建立再生剂扩散系数理论分析方法, 具有一定的可靠性, 扩散系数与浓度变化密切相关, 可有效反映老化沥青再生程度。

(3) 扩散系数与累积扩散量随温度变化均呈正比关系, 且两者增长速率基本相同, 同一温度下扩散速率随竖向深度增大呈递减趋势, 与再生剂扩散量变化趋势一致, 符合 Fick 第二定律。

参考文献:

- [1] XIE Zhaoxing, RIZVI Hashim, PURDY Caitlin, et al. Effect of rejuvenator types and mixing procedures on volumetric properties of asphalt mixtures with 50% RAP [J]. *Construction and Building Materials*, 2019, 218(5): 457-464.
- [2] 邹桂莲, 秦欢, 鄢然, 等. 基于黏弹特性的 SBS 改性沥青多次再生效果评价 [J]. *华南理工大学学报(自然科学版)*, 2019, 47(7): 75-82.
ZOU Guilian, QIN Huan, YAN Ran, et al. Effect evaluation of multiple recycled SBS modified asphalt based on viscoelastic properties [J]. *Journal of South China University of Technology (Natural Science Edition)*, 2019, 47(7): 75-82.
- [3] RAYHAN B, KAMAL H. Waste cooking oil as an asphalt rejuvenator: a state-of-the-art review [J]. *Construction and Building Materials*, 2020, 230: 116985/1-11.
- [4] FAWAZ K, AMY E, EDITH A. Use of recycling agents in asphalt mixtures with high recycled materials contents in the United States: a literature review [J]. *Construction and Building Materials*, 2019, 211(3): 974-987.
- [5] TAHER B, HASSAN B. The use of rejuvenating agents in production of recycled hot mix asphalt: a systematic review [J]. *Construction and Building Materials*, 2016, 114(4): 805-816.
- [6] MARKO O, GUSTAVO M, SARA B, et al. Quantitative assessment of the parameters linked to the blending between reclaimed asphalt binder and recycling agent: a literature review [J]. *Construction and Building Materials*, 2020, 234: 117323/1-14.
- [7] ZHAO S, HUANG B, SHU X, et al. Quantitative evaluation of blending and diffusion in high RAP and RAS mixtures [J]. *Mater Des*, 2015, 89(10): 1161.
- [8] PETERSEN J C, ROBERTSON R E, BRANTHAVER J F, et al. Binder characterization and evaluation: physical characterization [J]. *Journal of Strategic Highway Research Program*, 1994, (1): 367-368.
- [9] ALI B. Application of rejuvenators to improve the rheological and mechanical properties of asphalt binders and mixtures: a review [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2019, 231(5): 171-182.
- [10] KUANG Dongliang, LIU Wenchang, XIAO Yue, et al. Study on the rejuvenating mechanism in aged asphalt binder with mono-component modified rejuvenators [J]. *Construction and Building Materials*, 2019, 223(7): 986-993.
- [11] DINH B H, PARK D W, LE T H M. Effect of rejuvenators on the crack healing performance of recycled-asphalt pavement by induction heating [J]. *Construction and Building Materials*, 2018, 164(2): 246-254.
- [12] SOOHYOK I, PRAVAT K, ZHOU F. Development of new mix design method for asphalt mixtures containing RAP and rejuvenators [J]. *Construction and Building Materials*, 2016, 115(4): 727-734.
- [13] CONG Peiliang, HAO Hongjie, ZHANG Yihan, et al. Investigation of diffusion of rejuvenator in aged asphalt [J]. *International Journal of Pavement Research and Technology*, 2016, 9(4): 280-288.
- [14] KARLASSON R, ISACSSON U. Investigations on bitumen rejuvenator diffusion and structural stability (with discussion) [J]. *Journal of the Association of Asphalt Paving Technologists*, 2003, 72(1): 463-501.
- [15] KARLASSON R, ISACSSON U. Application of FTIR-ATR to characterization of bitumen rejuvenator diffusion [J]. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 2003, 15(2): 157-165.
- [16] 祁文洋, 李立寒, 黄毅. 沥青再生剂扩散程度评

- 价与影响因素研究 [J]. 建筑材料学报, 2014, 17(6): 1020-1024.
- QI Wenyang, LI Lihan, HUANG Yi. Study on the evaluation of regenerant diffusion in aged bitumen and its influencing factors [J]. Journal of Building Materials, 2014, 17(6): 1020-1024.
- [17] KARLSSON R, UIF I. Bitumen rejuvenator diffusion as influenced by ageing [J]. Road Materials and Pavement Design, 2002, 3(2): 167-182.
- [18] GREGORY T, TIMOTHY A. Analysis of diffusion in polymers using evanescent field spectroscopy [J]. American Institute of Chemical Engineers, 1995, 41(4): 795-804.
- [19] 毛昱, 李萍, 念腾飞, 等. 基于分形理论的沥青路面层间机械摩阻强度行为 [J]. 吉林大学学报(工学版), 2020, 50(2): 594-605.
- MAO Yu, LI Ping, NIAN Tengfei, et al. Mechanical friction intensity behavior of asphalt pavement based on fractal [J]. Journal of Jilin University (Engineering and Technology Edition), 2020, 50(2): 594-605.
- [20] MINAKSHI S, KAVITA S, DEEPAK S. Physical and chemical toughening of cardanol-based vinyl ester resin using CTBN: a study on spectral, thermal and morphological characteristics [J]. Progress in Organic Coatings 2015, 78(8): 307-317.
- [21] 李萍, 念腾飞, 魏定邦, 等. FTIR 定量分析方法与老化沥青流变参数新探 [J]. 华中科技大学学报(自然科学版), 2018, 46(2): 34-39.
- LI Ping, NIAN Tengfei, Wei Dingbang, et al. Quantitative analysis method for FTIR and exploration on rheological parameters of aging asphalt binders [J]. Journal of Huazhong University of Science & Technology (Natural Science Edition), 2018, 46(2): 34-39.
- [22] 罗桑, 李想, 田佳昊, 等. 基于红外光谱分析的改性沥青 SBS 含量快速测定技术 [J]. 长安大学学报(自然科学版), 2019, 39(3): 10-18.
- LUO Sang, LI Xiang, TIAN Jiahao, et al. Rapid detection of SBS content in modified asphalt based on infrared spectrum analysis [J]. Journal of Chang'an University (Natural Science Edition), 2019, 39(3): 10-18.
- [23] MA T, HUANG X M, ZHAO Y L, et al. Evaluation of the diffusion and distribution of the rejuvenator for hot asphalt recycling [J]. Construction and Building Materials, 2015, 98(10): 530-536.

Quantitative Analysis of the Diffusion Behavior of Rejuvenator in Aged Asphalt

MAO Yu LI Ping NIAN Tengfei MU Bobo WANG Meng

(School of Civil Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, Gansu, China)

Abstract: Rejuvenator adjusts the components of the aged asphalt through diffusion and miscibility, so as to restore its road performance and make it meet the application requirements. Therefore, the diffusion of rejuvenator is the main technical problem influencing the regeneration effect of aging asphalt. Firstly, an analysis method of rejuvenator diffusion coefficient was established by using Fourier transform infrared spectroscopy technique and taking the characteristic absorption peak area as the measurement standard. Then, using CTBN as a tracer, a self-designed diffusion test was used to quantitatively analyze the diffusion amount of the rejuvenator with the characteristic absorption peak intensity, and calculate the rejuvenator diffusion coefficient. The results show that the characteristic peak at 1739cm^{-1} of the infrared spectrum of the rejuvenator change significantly after CTBN labeling, and the peak area shows a linear relationship with the change of CTBN content. The diffusion amount of rejuvenator in aged asphalt can be effectively reflected by establishing a standard curve. Taking the peak area ratio D_{1739}/D_{1458} as the measurement standard, the established theoretical analysis method of the rejuvenator diffusion coefficient has certain reliability. The diffusion coefficient is closely related to the concentration change, and can effectively reflect the degree of aging asphalt regeneration. The diffusion coefficient and the cumulative diffusion amount are proportional to the temperature change, and the growth rate of the two is basically the same. The diffusion rate at the same temperature shows a decreasing trend with the increase of the vertical depth. It is consistent with the change trend of the rejuvenator diffusion amount, and is in compliance with Fick's second law.

Key words: rejuvenator; aged asphalt; tracer; characteristic absorption peak; diffusion coefficient