第64卷第2期
2024年3月

大连理工大学学报
Journal of Dalian University of Technology

Vol. 64, No. 2
Mar. 2024

文章编号：1000-8608(2024)02-0213-08

铝锆偶联剂改善生物沥青混合料水稳定性研究

李宁利[1,2]， 梁文鑫[1]， 栗培龙[*2]， 龚芳媛[1]

（1.河北工业大学 土木与交通学院，天津 300401；
2.长安大学 道路结构与材料交通运输行业重点实验室，陕西 西安 710064）

摘要： 为了提高生物沥青与石灰岩集料的黏附性，采用铝锆偶联剂对石灰岩集料进行改性. 采用改进水煮试验、接触角试验分析铝锆偶联剂对生物沥青与石灰岩集料黏附性的影响；基于红外光谱和扫描电子显微镜试验分析微观变化和改性机理；采用沥青混合料水稳定性试验对石灰岩集料性能变化进行验证. 结果表明，在0.2%铝锆偶联剂掺量下的15 min水煮试验中，生物沥青质量损失率相较改性前降低了20.52%；铝锆偶联剂使石灰岩集料由亲水性转变为亲油性，生物沥青与石灰岩集料的配伍率提升；红外光谱表明改性石灰岩集料表面引入了铝锆偶联剂的有机长链；扫描电子显微镜观测发现，铝锆偶联剂能在石灰岩集料表面形成薄膜，完成化学包裹；改性后的生物沥青混合料的残留稳定度与冻融劈裂强度比相较于改性前分别提升了7.91%与12.63%.

关键词： 道路工程；铝锆偶联剂；石灰岩；黏附性；生物沥青

中图分类号： U414　　**文献标识码：** A　　**doi：** 10.7511/dllgxb202402012

0 引 言

以石油为主要原料的沥青道路面临着越来越严峻的材料制约与成本上涨，探索可替代资源已成为当前最热门的课题之一，生物质资源也因此进入大众视野. 生物质资源具有成本低、可再生且分布广泛等特点，利用生物质资源制备得到的生物沥青具有降低成本、减缓石油消耗的双重功效[1]. 但诸多学者的研究发现，生物沥青在生物质油掺量较大时与集料的黏附性较差，刘卫卫等[2]研究了木质生物沥青混合料性能，发现混合料水稳定性随着生物质油掺量的增大而降低. Yang等[3]研究显示，木质生物沥青混合料的抗水损害性能弱于石油沥青混合料的. Aziz等[4]通过冻融劈裂试验和浸水马歇尔试验对生物沥青混合料水稳定性进行探究，结果显示生物沥青混合料水稳定性难以符合规范要求. 黏附性问题直接制约了生物沥青的使用与推广，因此如何提升生物沥青与集料的黏附性至关重要[5]. 在当前研究中，改善生物沥青黏附性的主要措施为添加聚合物、混掺其他种类的沥青、添加无机类材料，但均为与生物沥青进行机械物理混合，并未产生黏附效果更强的化学吸附，同时存在成本偏高、可能影响生物沥青低温性能的缺陷[6-8].

为了提高沥青与集料的黏结强度，偶联剂表面改性技术已被研究与应用于实际工程中[9-11]. 目前研究普遍采用硅烷偶联剂改性酸性集料和钛酸酯偶联剂改性碱性集料，存在着硅烷偶联剂对碱性集料无效、钛酸酯偶联剂价格昂贵等问题[12-13]. 铝锆偶联剂作为一种双金属偶联剂，具有偶联反应快、适用范围广、性价比高等诸多优势，结构中的RX桥联配位基团可以根据需要进行设计，高金属性使其具有较高的分解温度[14]. 铝锆偶联剂还兼备硅烷偶联剂与钛酸酯偶联剂的优点，既能像硅烷偶联剂一样处理含有羟基的集料，又能处理常用钛酸酯偶联剂处理的碱性集料，在涂料、橡胶、造纸等领域应用广泛. 陈均志等[15]、唐艳军等[16]已将铝锆偶联剂用于改性碳酸钙粉末，结果显示铝锆偶联剂对碳酸钙的改性效果显著，但目前铝锆偶联剂并未运用于集料改性. 为改

收稿日期： 2023-01-11； **修回日期：** 2023-12-05.
基金项目： 长安大学重点科研平台开放基金资助项目(300102210510)；国家自然科学基金青年基金资助项目(52008154).
作者简介： 李宁利(1977—)，女，副教授，E-mail：lnl808@hebut.edu.cn；栗培龙*(1980—)，男，教授，E-mail：lipeilong@chd.edu.cn.

善生物沥青与集料的黏附性，本文采用铝锆偶联剂对石灰岩集料进行表面改性，使生物沥青与石灰岩集料发生固化反应. 基于表面自由能理论和改进水煮试验探究铝锆偶联剂对生物沥青与石灰岩集料黏附性的影响，采用红外光谱、扫描电子显微镜试验对石灰岩集料表面改性进行表征，通过浸水马歇尔试验和冻融劈裂试验对改性前后混合料路用性能进行验证，为石灰岩集料表面改性以提升生物沥青与石灰岩集料黏附性提供试验依据.

1 试验材料和方法

1.1 试验材料

(1)生物沥青

本文所采用的沥青为伦特70#石油沥青；生物质油来源于河北某生物质能源企业，其原料为木屑. 在诸多生物沥青研究中，生物质油掺量普遍为10%左右，因此本文采用的生物质油掺量为石油沥青质量的10%. 生物沥青的制备过程如下：将石油沥青放入恒温烘箱内，待其被加热到流动态后，将预热至110 ℃的生物质油匀速地加入石油沥青中，在135 ℃、3 000 r/min的条件下剪切30 min制备得到生物沥青. 石油沥青与生物沥青的物理性能指标均满足《公路沥青路面施工技术规范》(JTG F40—2004)的规定，见表1.

表1 沥青物理性能指标

Tab. 1 Physical performance indexes of asphalt

原料及规范	针入度(25 ℃)/0.1 mm	软化点/℃	延度(10 ℃)/cm
伦特70#石油沥青	66.8	48.3	75.2
生物沥青	77.5	47.1	41.6
规范技术要求	60～80	>46	>25

(2)铝锆偶联剂

本文采用的铝锆偶联剂型号为LD-139，扬州立达树脂有限公司生产，性能指标见表2.

表2 铝锆偶联剂性能指标

Tab. 2 Performance indexes of aluminum-zirconium coupling agent

外观	热分解温度/℃	pH	密度(25 ℃)/(g·cm^{-3})	黏度(25 ℃)/(Pa·s)
无色透明液体	≥300	2.5～3.5	0.8～1.0	8～10

(3)集料

本文集料采用石灰岩集料，来源于河北省，主要成分为碳酸钙.

1.2 试验方法

(1)改进水煮试验

传统水煮试验受主观影响很大且无法定量分析[17]，所以本次试验在传统水煮试验的基础上进行调整，以连续性试验(3、6、9、12、15 min)方法测定铝锆偶联剂掺量(0.2%、0.3%、0.5%)对水煮试验中生物沥青质量损失的影响. 每次试验5组，结果取平均值. 在生物沥青裹覆石灰岩集料后，需放凉冷却至室温并去除多余生物沥青，同时在水煮过程中用纸片或玻璃棒对剥落生物沥青进行处理，防止剥落的悬浮生物沥青将石灰岩集料重新裹覆，影响试验结果.

按照式(1)计算生物沥青的质量损失率F，参考沥青黏附性分级表评价改性石灰岩集料与生物沥青的黏附性能. 沥青黏附性分级[18]见表3.

$$F=\frac{m_3-m_2}{m_3-m_1}\times 100\% \tag{1}$$

式中：m_1为石灰岩集料初始质量，m_2为生物沥青裹覆石灰岩集料冷却后的质量，m_3为水煮试验后石灰岩集料干燥冷却后的质量.

表3 沥青黏附性分级[18]

Tab. 3 Classification of asphalt adhesion[18]

F/%	黏附等级	沥青薄膜在石灰岩集料表面的剥落情况描述
≤5	10	沥青薄膜完好
5～10	9	沥青薄膜完好，边角有极少剥落
10～15	8	沥青薄膜基本完好，部分表面有少量剥落
15～20	7	沥青薄膜部分剥落，石灰岩集料表面裸露面积为15%～30%
20～30	6	
30～40	5	沥青薄膜大量剥落，石灰岩集料表面裸露面积为30%～60%
40～50	4	
50～60	3	
60～70	2	沥青薄膜大面积剥落，石灰岩集料表面裸露面积为60%～70%
>70	1	沥青薄膜大面积剥落，石灰岩集料表面裸露面积超过70%

(2)表面自由能试验

材料受外力作用形成新界面所需单位面积做的功称为表面自由能. 基于表面自由能理论研究石灰岩集料改性前后的表面自由能变化情况，计算生物沥青-石灰岩集料体系的黏附功与剥落功.

本文采用 DSA30 型接触角测定仪测定 25 ℃蒸馏水、甲酰胺与石灰岩集料之间的接触角，测试液体表面自由能参数见表 4.

表 4　测试液体表面自由能参数（25 ℃，mJ/m²）

Tab. 4　Surface free energy parameters of the test liquids (25 ℃, mJ/m²)

测试液体	表面自由能 γ_l	色散分量 γ_l^d	极性分量 γ_l^p
蒸馏水	72.8	21.8	51.0
甲酰胺	58.0	39.0	19.0

(3)红外光谱和扫描电子显微镜试验

将石灰岩集料磨碎并筛分，选取 0.15 mm 部分，向其滴加铝锆偶联剂同时搅拌. 烘干后使用无水乙醇冲洗，干燥后与溴化钾压制成片，采用德国 BRUKER 公司的 TENSOR 27 傅里叶红外光谱仪进行试验，分析石灰岩集料表面官能团变化情况. 采用扫描电子显微镜分析改性前后石灰岩集料表面纹理变化，并分析铝锆偶联剂改性机理.

(4)浸水马歇尔试验和冻融劈裂试验

通过浸水马歇尔试验和冻融劈裂试验从宏观角度验证石灰岩集料改性后生物沥青混合料的水稳定性.

2　改性石灰岩集料的制备

偶联剂的水解与固化对无机物表面改性至关重要. 因此本文基于铝锆偶联剂自身性质，采用无水乙醇作为稀释液，改性石灰岩集料制备工艺如下：

(1)将铝锆偶联剂与无水乙醇混合，配制比例为 m(铝锆偶联剂)：m(无水乙醇)＝1：10；

(2)搅拌铝锆偶联剂混合液 10 min，室温下静置 15 min；

(3)采用喷壶将铝锆偶联剂混合液喷洒到石灰岩集料表面，反应时间 15 min；

(4)将石灰岩集料放入烘箱中进行固化处理.

采用亲油化指数确定固化时间与固化温度[19]，将石灰岩集料磨碎成粉，采用 0.3%石灰岩集料质量的铝锆偶联剂进行石灰岩集料表面改性，固化温度分别为 120、140、160、180 ℃，固化时间分别为 1、2、3 h. 将 0.25 g 改性石灰岩集料放入 50 mL 水中，改性后的石灰岩集料由于其表面由亲水性转变为亲油性，能够部分或全部悬浮于水面，滴加无水乙醇使石灰岩集料完全沉降，无水乙醇使用量记为 V. 亲油化指数如式(2)所示，不同固化温度和固化时间影响下亲油化指数见表 5.

$$Q=V/(V+50)\times 100\% \tag{2}$$

表 5　不同固化温度和固化时间影响下亲油化指数

Tab. 5　Lipophilic indexes under the influence of different curing temperatures and curing time

t/h	Q/%			
	120 ℃	140 ℃	160 ℃	180 ℃
1	38.67	36.66	38.97	39.12
2	36.04	41.27	42.11	42.02
3	35.27	35.27	40.31	40.44

根据表 5 可以得到石灰岩集料的最佳改性工艺为固化温度 160 ℃、固化时间 2 h.

3　结果与讨论

3.1　改进水煮试验结果分析

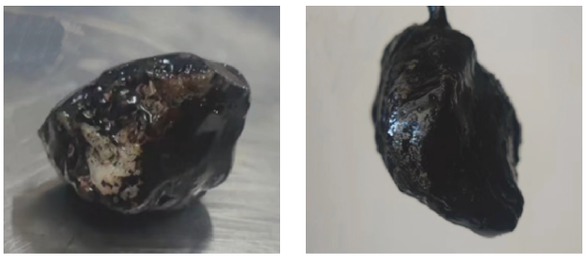
改性石灰岩集料与生物沥青水煮试验结果见表 6，水煮 15 min 效果对比如图 1 所示.

从图 1(a)可见，原始石灰岩集料在水煮过后生物沥青剥落严重，生物沥青膜厚度较薄，且石灰岩集料表面部分区域已经裸露；而由图 1(b)可发现，改性后的石灰岩集料生物沥青膜相较于改性前保留得更加完整、更厚. 从表 6 可得知，水煮时间为 3～6 min 时生物沥青与各组石灰岩集料的黏附性能差距不大，黏附等级均为 8 级以上. 但随

表 6　改性石灰岩集料与生物沥青水煮试验结果

Tab. 6　Results of boiling test of modified limestone aggregate and bio-asphalt

偶联剂掺量/%	水煮 3 min		水煮 6 min		水煮 9 min		水煮 12 min		水煮 15 min	
	黏附等级	F/%	黏附等级	F/%	黏附等级	F/%	黏附等级	F/%	黏附等级	F/%
0	10	4.17	8	10.34	6	23.41	5	32.40	3	51.77
0.2	10	2.41	9	5.16	8	12.76	6	20.07	5	31.25
0.3	10	2.64	9	7.29	8	14.69	6	21.24	5	31.84
0.5	10	1.56	9	5.18	7	15.89	6	23.57	5	36.38



(a) 改性前 (b) 改性后

图1 石灰岩集料改性前后的水煮试验结果对比

Fig. 1 Comparison of boiling test results of limestone aggregate before and after modification

着水煮时间的不断加长,生物沥青质量损失逐渐增多,黏附等级开始下降,改性石灰岩集料的黏附优势得到体现.水煮时间达到15 min时,未改性石灰岩集料的生物沥青质量损失率相较于0.2%、0.3%、0.5%偶联剂掺量的改性石灰岩集料分别高出了20.52个百分点、19.93个百分点和15.39个百分点,黏附等级降低了2级,这说明经过铝锆偶联剂改性后的石灰岩集料能够与生物沥青产生更好的黏附效果.同时改进水煮试验结果显示偶联剂掺量为0.2%时的改性效果最好,改性效果并没有随着偶联剂掺量的增大而上升,这可能与石灰岩集料的比表面积有关,说明过量喷洒并不能明显提升石灰岩集料与生物沥青的黏附性.因此,本次研究所采用的偶联剂掺量确定为0.2%.

3.2 表面自由能试验结果分析

将石灰岩集料表面用打磨机与砂纸打磨成平面,采用躺滴法测定生物沥青、石灰岩集料与测试液体的接触角,每组试验测试5次,结果取平均值,试验结果见表7.

表7 样品与测试液体接触角

Tab. 7 Contact angle between samples and test liquids

样品类型	接触角/(°)	
	样品-蒸馏水	样品-甲酰胺
未改性石灰岩集料	39.6	33.4
改性石灰岩集料	78.1	50.5
生物沥青	104.7	90.9

根据表7可以得知,未改性石灰岩集料与蒸馏水的接触角为39.6°,石灰岩集料表面被水分浸润,表现为强亲水性;而铝锆偶联剂改性后的石灰岩集料与蒸馏水的接触角明显增大,石灰岩集料表面的亲水程度降低,憎水性提升.

(1)表面自由能计算

通过表7的数据可得到生物沥青与石灰岩集料改性前后的表面自由能及其分量,结果见表8.

表8 样品表面自由能及其分量

Tab. 8 Sample surface free energy and its components

样品类型	表面自由能 γ/(mJ·m^{-2})	色散分量 γ^{d}/(mJ·m^{-2})	极性分量 γ^{p}/(mJ·m^{-2})
未改性石灰岩集料	56.95	16.70	40.25
改性石灰岩集料	41.67	36.96	4.71
生物沥青	14.60	12.46	2.14

两种不同材料的表面自由能差距越小,结合能力越好,这也是水分浸入生物沥青-石灰岩集料体系中容易造成黏附破坏的原因.从表8可以看出,未改性石灰岩集料的表面自由能较高,极性分量在总表面自由能中占绝大部分;经过铝锆偶联剂改性后的石灰岩集料总表面自由能降低,色散分量由16.70 mJ/m^{2}增长到36.96 mJ/m^2,极性分量由40.25 mJ/m^{2}下降到4.71 mJ/m^2,这说明铝锆偶联剂能够使石灰岩集料表面的极性降低.

(2)黏附功、剥落功与配伍率计算

根据表8中的数据可以计算得出生物沥青-石灰岩集料体系的黏附功与剥落功,黏附功与剥落功的表达式分别如式(3)、(4)所示.但黏附功与剥落功无法综合评价水对生物沥青-石灰岩集料体系的影响.因此采用生物沥青与石灰岩集料的配伍率(R_e)作为最终评价指标,R_e的表达式如式(5)所示.计算得到的黏附功、剥落功与配伍率见表9.

$$W_{as}=2\sqrt{\gamma_a^p\gamma_s^p}+2\sqrt{\gamma_a^d\gamma_s^d} \tag{3}$$

$$W_{asw}=2\sqrt{\gamma_a^d\gamma_s^d}+2\sqrt{\gamma_a^p\gamma_s^p}-2\sqrt{\gamma_a^d\gamma_w^d}-2\sqrt{\gamma_a^p\gamma_w^p}-2\sqrt{\gamma_s^d\gamma_w^d}-2\sqrt{\gamma_s^p\gamma_w^p} \tag{4}$$

$$R_e=|W_{as}/W_{asw}| \tag{5}$$

式中:W_{as}为黏附功,W_{asw}为剥落功,下标a、s、w分别表示生物沥青、石灰岩集料、蒸馏水.

对于生物沥青-石灰岩集料而言,黏附功是在无水条件下生物沥青与石灰岩集料两个体系结合成为生物沥青-石灰岩集料界面体系所释放的能量,黏附功越大则表明生物沥青与石灰岩集料的黏结效果越好、体系越稳定;在有水条件下,水分在浸入生物沥青-石灰岩集料体系后形成水-生物沥青体系和水-石灰岩集料体系,剥落功的绝对值越大,说明生物沥青与石灰岩集料的黏结效果越差,水分子越容易替代生物沥青膜从而造成黏附

表 9　生物沥青-石灰岩集料体系的黏附功、剥落功与配伍率

Tab. 9　Adhesion work, spalling work and compatibility ratio of bio-asphalt-limestone aggregate system

生物沥青-石灰岩集料类型	W_{as}/(mJ·m^{-2})	W_{asw}/(mJ·m^{-2})	R_c
未改性	47.40	−135.21	0.35
偶联剂改性	49.27	−92.35	0.53

破坏. 从表 9 可看出，经过铝锆偶联剂改性后，生物沥青-石灰岩集料体系的黏附功由 47.40 mJ/m^2 提升至 49.27 mJ/m^2，剥落功则大幅下降，下降幅度达到了 31.70%，说明表面改性提升了生物沥青-石灰岩集料体系的抗水损害能力.

配伍率是表征沥青与石灰岩集料两个体系浸润融合的过程，配伍率越大则表明体系兼容率越好，混合料水稳定性越优秀. 在表面改性后，配伍率由 0.35 提升至 0.53，说明表面处理后生物沥青混合料的水稳定性得到了一定程度的提升.

3.3　红外光谱试验结果分析

红外光谱分析结果如图 2 所示，由文献[20]可知，铝锆偶联剂的特征峰在 1 640 cm^{-1} 和 1 550 cm^{-1} 处出现. 而从图 2 可看出，本次研究所采用的铝锆偶联剂特征峰出现在 1 654 cm^{-1} 和 1 463 cm^{-1}. 1 654 cm^{-1} 处为—COOH 中 C═O 的伸缩振动峰，1 463 cm^{-1} 处的吸收峰为—O—C—O—，这是由于络合作用 π 键是在三原子的离域形成的[21]. 2 856 cm^{-1} 和 2 927 cm^{-1} 处出现的是 CH_2 的不对称与对称伸缩振动峰，657 cm^{-1} 和 1 132 cm^{-1} 处为 C—O 伸缩振动峰与相关的泛频谱带. 另外，3 356 cm^{-1} 处为 H—O 伸缩振动峰，在 1 047 cm^{-1} 处出现的是与羟基相连的 C—O 伸缩振动峰. 因此，可以推断出本文所采用的铝锆偶联剂以羧基为有机配位基. 从未改性石灰岩集料的红外光谱图中可看出，1 797 cm^{-1} 处出现的是 C—O 的伸缩振动峰，705 cm^{-1} 处出现的则是 Ca—O 的伸缩振动和弯曲振动峰，875 cm^{-1} 处的吸收峰主要归功于 CO_3^{2-} 的面外变形振动，而 1 427 cm^{-1} 处出现的强峰是 C—O 反对称伸缩振动所致[22]. 通过对比石灰岩集料改性前后的红外光谱图可以发现，改性石灰岩集料在 1 733、2 856、2 925 与 3 421 cm^{-1} 处出现新吸收峰，与铝锆偶联剂的波峰相似，这说明石灰岩集料表面引入了铝锆偶联剂结构中的有机长链，铝锆偶联剂已经将石灰岩集料表面完全浸润，完成化学包裹.

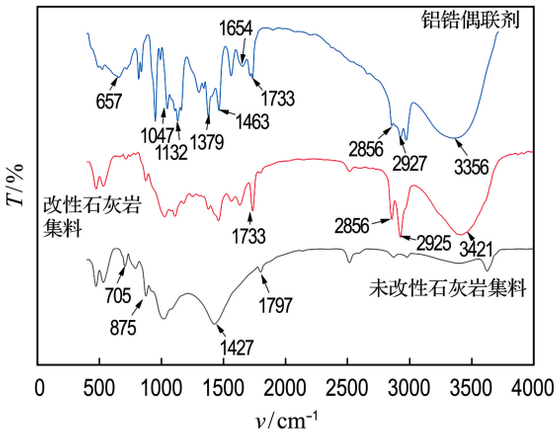


图 2　铝锆偶联剂表面改性前后的石灰岩集料红外光谱图

Fig. 2　Infrared spectrograms of limestone aggregates before and after surface modification with aluminum-zirconium coupling agent

3.4　扫描电子显微镜试验结果分析

对比图 3 与图 4 可以发现，石灰岩集料表面在扫描电子显微镜下轮廓分明，呈现出棱角状；而改性后的石灰岩集料表面被薄膜裹覆，边界变得模糊且圆润，这表明铝锆偶联剂已经在石灰岩集料表面完全浸润，完成化学包裹. 在生物沥青-石灰岩集料界面中，薄膜的存在能使生物沥青与石灰岩集料两种有机、无机材料以化学键的形式偶联起来，从而使生物沥青与石灰岩集料紧密相连.

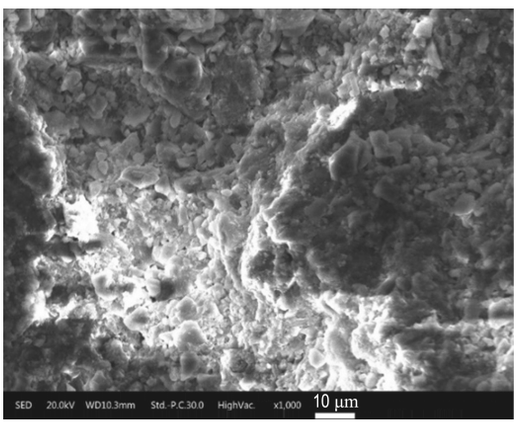


图 3　1 000 倍下的石灰岩集料

Fig. 3　Limestone aggregate at 1 000 times

通过上述两项微观试验，可以推断出铝锆偶联剂改善石灰岩集料与生物沥青的黏附作用机理如下：石灰岩集料的主要成分为碳酸钙，碳酸钙表

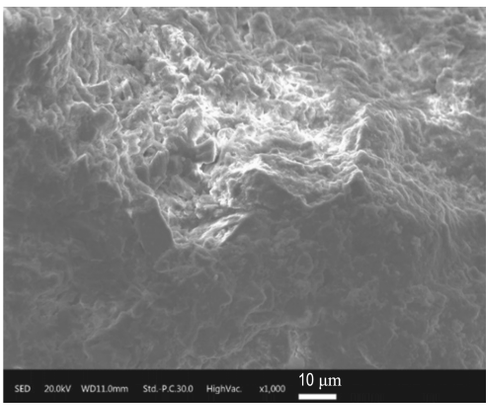


图 4 1 000 倍下的表面改性后的石灰岩集料

Fig. 4 Surface modified limestone aggregate at 1 000 times

面的羟基与铝锆偶联剂中的氢氧化锆、氢氧化铝产生缩合作用从而形成交联键[21]. 由上文可知铝锆偶联剂的配位基团为亲有机物的羧基,在生物沥青-石灰岩集料的油石界面中,铝锆偶联剂一端对碳酸钙完成化学包裹,另一端的羧基基团与生物沥青同时发生分子链缠绕,提高了与生物沥青的结合力,反应机理如图 5 所示. 这降低了石灰岩集料自身的极性与表面自由能,减小了石灰岩集料与生物沥青之间的表面自由能差值,石灰岩集料表面由亲水性转变为亲油性;同时铝锆偶联剂裹覆石灰岩集料能够减少石灰岩集料与水分的接触面积,减少水分浸入导致的黏附破坏.

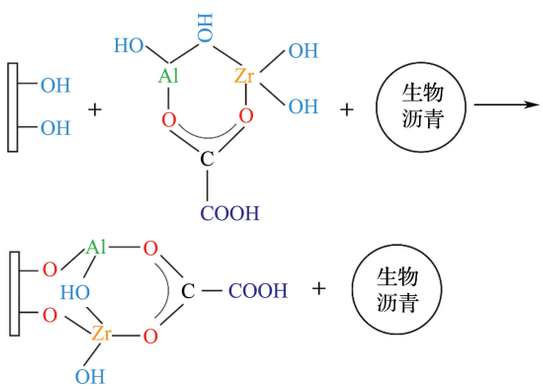


图 5 铝锆偶联剂表面改性石灰岩集料的机理

Fig. 5 Mechanism of surface modification of limestone aggregate with aluminum-zirconium coupling agent

3.5 混合料水稳定性试验结果分析

生物沥青与石灰岩集料的黏附性主要由混合料的水稳定性体现,在水分浸入与冲刷下,特别是在冻融循环的条件下,生物沥青与石灰岩集料的黏结性易被损害. 为了验证铝锆偶联剂能够改善生物沥青与石灰岩集料黏附性的科学性与合理性,以 AC-13 生物沥青混合料为例,油石比为 5.0%,分别进行浸水马歇尔试验和冻融劈裂试验,测定改性前后混合料的水稳定性,结果见表 10,规范要求浸水残留稳定度≥80%,冻融劈裂抗拉强度比≥75%.

表 10 生物沥青混合料水稳定性试验结果

Tab. 10 Water stability test results of bio-asphalt mixtures

混合料类型	稳定度/kN		浸水残留稳定度/%	劈裂抗拉强度/MPa		冻融劈裂抗拉强度比/%
	浸水前	浸水后		冻融前	冻融后	
未改性	12.04	9.34	77.57	1.061	0.765	72.10
偶联剂改性	12.54	10.72	85.48	1.218	1.032	84.73

从表 10 可以得知,未改性生物沥青混合料的残留稳定度仅为 77.57%,低于规范要求的最低 80%;经过铝锆偶联剂改性的生物沥青混合料稳定度有所提升,浸水 48 h 后的残留稳定度为 85.48%,相较于改性前提升了 7.91 个百分点;冻融劈裂试验的条件更为苛刻,对混合料的水稳定性影响效果更大,未改性的生物沥青混合料冻融劈裂抗拉强度比为 72.10%,而经过改性后的生物沥青混合料的冻融劈裂抗拉强度比为 84.73%,增幅达到 12.63 个百分点. 对比现有研究中常采用的硅烷偶联剂与钛酸酯偶联剂,铝锆偶联剂改性效果较好;铝锆偶联剂的改性效果与在生物沥青中添加聚合物或岩/湖沥青相比略低一些,但具有一定的价格优势,因此具有良好的应用前景.

4 结 论

(1)改性石灰岩集料的生物沥青膜在水煮试验后保留得更加完整,生物沥青的质量损失率更低.

(2)铝锆偶联剂可以降低石灰岩集料的极性和表面自由能,石灰岩集料表面由亲水性转变为亲油性,石灰岩集料与生物沥青的配伍率得到提升.

(3)改性石灰岩集料表面引入了铝锆偶联剂的有机长链,铝锆偶联剂在石灰岩集料表面形成薄膜并形成化学包裹.

(4)石灰岩集料经铝锆偶联剂表面处理后能够改善与生物沥青的黏附性,增强混合料的水稳定性.

参考文献：

[1] 宋昭睿. 改性生物沥青混合料路用性能试验研究[J]. 黄河水利职业技术学院学报，2022，**34**(4)：38-42.
SONG Zhaorui. Research on road performance of modified biological asphalt mixture [J]. **Journal of Yellow River Conservancy Technical Institute**，2022，**34**(4)：38-42. (in Chinese)

[2] 刘卫卫，董祥云. 生物沥青混合料试验及应用研究[J]. 公路交通科技(应用技术版)，2019，**15**(6)：138-141.
LIU Weiwei，DONG Xiangyun. Experimental study and application of biological asphalt mixture [J]. **Journal of Highway and Transportation Research and Development (Application Technology Edition)**，2019，**15**(6)：138-141. (in Chinese)

[3] YANG Xu，YOU Zhanping. High temperature performance evaluation of bio-oil modified asphalt binders using the DSR and MSCR tests [J]. **Construction and Building Materials**，2015，**76**：380-387.

[4] AZIZ M A，RAHMAN T，HAININ M R，*et al*. An overview on alternative binders for flexible pavement [J]. **Construction and Building Materials**，2015，**84**：315-319.

[5] DONG Zejiao，ZHOU Tao，WANG Hao，*et al*. Performance comparison between different sourced bioasphalts and asphalt mixtures [J]. **Journal of Materials in Civil Engineering**，2018，**30**(5)：1470-1489.

[6] 马明洋. SBS改性生物沥青及其混合料路用性能的研究[D]. 哈尔滨：东北林业大学，2019.
MA Mingyang. Study on road performance of SBS modified bio-asphalt and its mixture [D]. Harbin：Northeast Forestry University，2019. (in Chinese)

[7] MENG Yongjun，WANG Zheng，LEI Jiechao，*et al*. Study on aging resistance and micro characteristics of bio-asphalt/TLA composite modified asphalt binder [J]. **Construction and Building Materials**，2022，**359**：129566.

[8] 冯学茂，张宇豪，韦　慧，等. 有机化蒙脱土改性生物沥青的流变性能研究[J]. 铁道科学与工程学报，2021，**18**(3)：687-694.
FENG Xuemao，ZHANG Yuhao，WEI Hui，*et al*. Research on rheological properties of organic montmorillonite modified bio-asphalt [J]. **Journal of Railway Science and Engineering**，2021，**18**(3)：687-694. (in Chinese)

[9] 吕　健. 硅烷偶联剂用于酸性集料改性方法及路用性能研究[D]. 长春：吉林大学，2013.
LÜ Jian. Research on the method and road performance of acidic aggregate modified by silane coupling agent [D]. Changchun：Jilin University，2013. (in Chinese)

[10] 梁　鑫. 基于沥青石料表面改性的油石界面粘结剂研究[D]. 长春：吉林大学，2011.
LIANG Xin. The research of oil-stone interface adhesive based on modified surface of asphalt and stone [D]. Changchun：Jilin University，2011. (in Chinese)

[11] 吕松涛，樊现鹏，鲁巍巍，等. 硅烷偶联剂对集料表面改性的制备及性能表征[J]. 功能材料，2020，**51**(4)：4199-4206.
LYU Songtao，FAN Xianpeng，LU Weiwei，*et al*. Preparation and characterization of surface modification of aggregate by silane coupling agent [J]. **Journal of Functional Materials**，2020，**51**(4)：4199-4206. (in Chinese)

[12] 王　浩. 硅烷偶联剂改性沥青玛蹄脂碎石混合料性能的研究[D]. 长春：吉林大学，2012.
WANG Hao. The performance study of SMA modified by silane coupling agent [D]. Changchun：Jilin University，2012. (in Chinese)

[13] 吕奉丽，丁永玲，叶亚丽，等. 公路石灰岩填料表面改性及性能指标研究[J]. 山东交通科技，2021(6)：74-77.
LYU Fengli，DING Yongling，YE Yali，*et al*. Study on surface modification and performance index of highway limestone filler [J]. **Shandong Transportation Technology**，2021(6)：74-77. (in Chinese)

[14] 陈均志，冯练享，赵艳娜. 铝锆偶联剂的发展现状及应用前景[J]. 化工新型材料，2005，**33**(12)：24-26.
CHEN Junzhi，FENG Lianxiang，ZHAO Yanna. The developing status and application of aluminum zirconium complex coupling agents [J]. **New Chemical Materials**，2005，**33**(12)：24-26. (in Chinese)

[15] 陈均志，单世群，尤艳雪，等. 铝锆有机金属偶联剂对超细碳酸钙表面性能的影响[J]. 塑料科技，2007，**35**(5)：94-97.
CHEN Junzhi，SHAN Shiqun，YOU Yanxue，*et al*. Effect of Al-Zr organic metal coupling agent on interface properties of ultrafine $CaCO_3$ [J]. **Plastics Science and Technology**，2007，**35**(5)：94-97. (in Chinese)

[16] 唐艳军，李友明，宋　晶，等. 纸张涂料用纳米$CaCO_3$表面改性的研究[J]. 无机化学学报，2006，

22(11): 2018-2024.
TANG Yanjun, LI Youming, SONG Jing, *et al*. Surface modification of nanosized $CaCO_3$ for paper coating [J]. **Chinese Journal of Inorganic Chemistry**, 2006, **22**(11): 2018-2024. (in Chinese)

[17] 李 昇, 张 岩, 焦 凯. 基于表面能理论的改性沥青与集料黏附性研究 [J]. 水资源与水工程学报, 2022, **33**(2): 158-164.
LI Sheng, ZHANG Yan, JIAO Kai. Research on adhesion between modified asphalt and aggregate based on surface energy theory [J]. **Journal of Water Resources and Water Engineering**, 2022, **33**(2): 158-164. (in Chinese)

[18] 张 苛, 张争奇. 沥青与集料黏附性的定量评价 [J]. 合肥工业大学学报(自然科学版), 2015, **38**(6): 810-815.
ZHANG Ke, ZHANG Zhengqi. Quantitative evaluation of the adhesion between asphalt and aggregate [J]. **Journal of Hefei University of Technology (Natural Science)**, 2015, **38**(6): 810-815. (in Chinese)

[19] 张圣麟. 酸洗除锈工艺的试验研究 [J]. 表面技术, 2002, **31**(4): 35-36, 39.
ZHANG Shenglin. Experimental study on acid rust removing technics [J]. **Surface Technology**, 2002, **31**(4): 35-36, 39. (in Chinese)

[20] FREISCHMIDT G, MICHELL A J. Performance of zircoaluminate coupling agents in wood flour/fibre-polyolefin composites [J]. **Polymer International**, 1991, **24**(4): 241-247.

[21] 赵艳娜. 新型铝-锆有机金属络合物偶联剂的制备及应用 [D]. 咸阳: 陕西科技大学, 2004.
ZHAO Yanna. Synthesis and application of aluminum zirconium metallo-organic complex coupling agent [D]. Xianyang: Shaanxi University of Science and Technology, 2004. (in Chinese)

[22] 唐艳军, 李友明, 宋 晶, 等. 新型铝锆偶联剂在纳米 $CaCO_3$ 表面的吸附特性 [J]. 化学工程, 2007, **35**(2): 52-55.
TANG Yanjun, LI Youming, SONG Jing, *et al*. Adsorption behavior of new-type aluminum zirconium complex coupling agent on the surface of nanometer calcium carbonate [J]. **Chemical Engineering**, 2007, **35**(2): 52-55. (in Chinese)

Research on water stability of bio-asphalt mixture modified by aluminum-zirconium coupling agent

LI Ningli[1,2], LIANG Wenxin[1], LI Peilong[*2], GONG Fangyuan[1]

(1. School of Civil and Transportation Engineering, Hebei University of Technology, Tianjin 300401, China;
2. Key Laboratory of Highway Structure and Materials, Chang'an University, Xi'an 710064, China)

Abstract: In order to improve the adhesion between bio-asphalt and limestone aggregate, aluminum-zirconium coupling agent is used to modify limestone aggregate. The improved boiling test and contact angle test are used to analyze the effect of aluminum-zirconium coupling agent on the adhesion of bio-asphalt and limestone aggregate. Microscopic changes and modification mechanisms are analyzed based on infrared spectroscopy and scanning electron microscopy tests. The water stability test of asphalt mixture is used to verify the variation of limestone aggregate properties. The results show that in the 15 min boiling test, under 0.2% of aluminum-zirconium coupling agent content, the mass loss rate of bio-asphalt is reduced by 20.52% compared with that before modification. The aluminum-zirconium coupling agent changes the limestone aggregate from hydrophilic to lipophilic, and the compatibility rate of bio-asphalt and limestone aggregate is improved. Infrared spectroscopy shows that the modified limestone aggregate surface introduces organic long chains of the aluminum-zirconium coupling agent. Scanning electron microscopy observation shows that the aluminum-zirconium coupling agent can form a thin film on the surface of the limestone aggregate to complete the chemical wrapping. The residual stability and freeze-thaw splitting strength ratio compared with those before modification are increased by 7.91% and 12.63%, respectively.

Key words: road engineering; aluminum-zirconium coupling agent; limestone; adhesion; bio-asphalt