

# 硅烷偶联剂对复合沥青混合料路用性能的影响

王振军, 王 瑞, 肖晶晶, 王 晓

(长安大学材料科学与工程学院, 西安 710061)

**摘要:**针对胶浆与集料界面粘附对沥青混合料性能的影响,采用“三步”成型工艺制备复合沥青混合料试件,研究了KH-550硅烷偶联剂对其路用性能的影响,并借助IR和SEM等微观设备,分析了硅烷偶联剂在复合沥青混合料中的偶联机理。结果表明,随硅烷偶联剂用量增加,复合沥青混合料在7d和28d龄期的路用性能先提高后降低,当用量为乳化沥青质量分数的0.6%时,混合料冻融劈裂强度比、马歇尔稳定性和抗压回弹模量等路用性能提高了10%~30%。硅烷偶联剂改性后的花岗岩集料引入了偶联剂分子结构的Si-O键,在胶浆与集料界面有Si-O-Si键的生成;掺加偶联剂后的水泥乳化沥青胶浆表面变得凹凸不平,结构致密性提高;水泥乳化沥青胶浆能够较好地粘附于花岗岩集料表面,胶浆与集料界面结构得到改善。

**关键词:**硅烷偶联剂;复合沥青混合料;路用性能;影响

**中图分类号:**U414 **文献标志码:**A **文章编号:**1674-4764(2010)05-0041-06

## Effects of Silane Coupling Agent on Road Performances of Composite Asphalt Mixtures

WANG Zhen-jun, WANG Rui, XIAO Jing-jing, WANG Xiao

(School of Materials Science & Engineering, Chang'an University, Xi'an 710061, China)

**Abstract:** Aiming at the influence of mastics to aggregate adhesion on the performances of asphalt mixtures, three modeling techniques were adopted to prepare composite asphalt mixtures specimens. The influences of silane coupling agent on their road performances were studied and coupling mechanism was analyzed with Infrared Spectroscopy (IR) and Scanning Electron Microscope (SEM). The results indicated that the road performances at 7-day and 28-day curing age increased in the beginning and then decreased with the increase of silane coupling agent dosages. The road performances, such as freeze-thaw splitting strength ratio, Marshall stability and compression modulus would be enhanced 10%~30% at 0.6% in asphalt emulsion mass. There was Si-O-Si chemical bond on interface between mastics and modified granite aggregate by Si-O chemical bond of silane coupling agent. Surface of cement asphalt emulsion mastics was rough and its structure was dense. The cement asphalt emulsion mastics can be adhered to granite aggregate surface and mastics to aggregate interface structure is improved with silane coupling agent addition.

**Key words:** silane coupling agent; composite asphalt mixtures; road performances; effects

由于受原材料的限制,在公路工程建设中,经常采用结构紧密、耐磨、抗滑的酸性石料(即SiO<sub>2</sub>质量分数大于66%的石料)如花岗岩、石英岩、砂岩等作为沥青混合料的集料。然而沥青混合料由沥青与集

收稿日期:2010-02-28

基金项目:国家自然科学基金项目(50908021)

作者简介:王振军(1978-),男,博士,副教授,主要从事道路建筑材料研究,(E-mail) wangzhenjun029@163.com。

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<sup>[1-2]</sup>,其改善程度已成为道路工程界的研究重点<sup>[3]</sup>,因为粘附性是混合料抵抗水破坏的基础<sup>[4]</sup>,而且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>[5]</sup>;但是由于酸性石料的表面有较强的亲水性,它和油性的沥青粘附不牢,故在雨水、地下水及雪水的作用下,沥青容易从石料表面剥落,从而导致高速公路的破坏,即为水损害<sup>[6]</sup>。水损害已成为高等级公路早期破坏最主要的原因之一<sup>[7-8]</sup>。目前解决这一问题的主要办法是在沥青中加入沥青抗剥落剂,市场上的沥青抗剥落剂目前大多为碱类物质,如石灰和水泥等,以及胺类物质,如季铵盐、多乙烯多胺与甲醛、苯酚的缩合物、简单胺类及其盐等。由于胺类物质遇热易分解,而石灰等在酸性石料表面仅发生物理吸附<sup>[9]</sup>,所以长期效果较差,且性能和质量变化较大<sup>[10]</sup>。

硅烷偶联剂是一种具有特殊结构的有机硅化合物。在它的分子中,同时具有能与无机材料(如玻璃、水泥、金属等)结合的反应性基团和与有机材料(如合成树脂、沥青等)结合的反应性基团<sup>[11-13]</sup>。因此,通过硅烷偶联剂可使两种性能差异很大的材料界面偶联起来,以提高复合材料的性能和增加粘接强度,从而获得性能优异、可靠的新型复合材料。例如,采用经过硅烷偶联剂预处理的橡胶粉可以改善橡胶沥青的高温性能,且随着硅烷偶联剂剂量(0~1.5%)的增加,橡胶沥青的高温性能逐渐提高。基于橡胶沥青高温性能、储存稳定性及经济性,建议硅烷偶联剂的最佳剂量为1.0%左右<sup>[14]</sup>。硅烷对沥青阻燃剂的表面改性,沥青阻燃剂与硅烷偶联剂之间

发生了化学作用,降低了沥青阻燃剂的表面极性,改善了其分散性,提高了沥青阻燃剂的热稳定性,增强了沥青阻燃剂的亲油性,降低了其亲水性,从而提高了沥青阻燃剂与沥青之间的相容性<sup>[15]</sup>。偶联剂在羟基磷灰石表面黏附,其中硅羟基(Si-OH)与磷酸氢根( $\text{HPO}_4^{2-}$ )基团之间脱水形成稳定的 Si-O-P 化学键,此外,硅羟基与磷灰石表面-OH 间亦脱水形成化学键合<sup>[16]</sup>。因此,该文采用硅烷偶联剂通过改善花岗岩集料表面状况和水泥乳化沥青胶浆与集料界面结构来改善复合沥青混合料,研究了硅烷偶联剂对复合沥青混合料路用性能的影响规律,提出了相关机理。

## 1 原材料与试验方案

### 1.1 原材料

1) 乳化沥青:中裂型阳离子乳化沥青,乳化剂为十六烷基三甲基氯化铵,1.18 mm 筛上剩余量为 0.03%,粘度( $C_{25.3}$ )为 25 s,与粗集料的裹覆面积 $>2/3$ ,蒸发残留物含量为 66%,其性能如表 1。

表 1 乳化沥青蒸发残留物性能

针入度 (25 °C, 100 g, 5 s)/(0.1 mm)	延度 (15 °C)/cm	软化点 (环球法)/°C	溶解度/%
91	55	47	99.1

2) 水泥:42.5R 普通硅酸盐水泥,密度为  $3.101 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ,  $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  含量 49.12%,  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  为 25.41%,  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  为 10.39%,  $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  为 9.57%,其它为 5.51%,主要物理及力学性能见表 2。

表 2 水泥的物理及力学性能

标准稠度 用水量/%	80 $\mu\text{m}$ 筛余/%	初凝时间/ min	终凝时间/ min	安定性 (沸煮法)	力学性能/MPa			
					抗折强度		抗压强度	
					3 d	28 d	3 d	28 d
28.1	3.9	201	365	合格	4.7	7.5	29.4	50.5

3) 集料:花岗岩集料,密度为  $2.915 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ,  $\text{SiO}_2$  质量分数为 30.43%,  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  为 18.89%,  $\text{CaCO}_3$  为 12.30%,  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$  为 27.49%,其它为 10.89%。

4) 矿粉:石灰岩矿粉,密度为  $2.726 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ,  $\text{MgCa}(\text{CO}_3)_2$  质量分数为 60.44%,  $\text{CaCO}_3$  为 26.17%,  $\text{SiO}_2$  为 1.40%,其它为 11.99%。

5) 偶联剂:KH-550 硅烷偶联剂  $\gamma$ -氨基丙基三乙氧基硅烷,分子式为  $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ ,无色透明液体,密度为  $0.944 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ,沸点为  $217^\circ\text{C}$ ,纯

度为 98.1%。

### 1.2 试验方案

复合沥青混合料由乳化沥青、水泥、集料和矿粉组成,其中水泥用量为集料质量的 3.0%,乳化沥青用量为集料质量的 8.0%,硅烷偶联剂用量分别为乳化沥青质量的 0%、0.3%、0.6%和 0.9%。复合沥青混合料集料级配如表 3 所示。试验时将硅烷偶联剂与水按照质量比 4:1 的比例制成硅烷偶联剂溶液。采用“三步”成型工艺,按照《公路工程沥青及沥青混合料试验规程》(JTJ 052-2000)成型复合沥

青混合料试件,成型过程见流程图 1。在温度 20±2℃、相对湿度>90%的标准养护箱中养护至 7 d 和 28 d,测试其马歇尔稳定度等路用性能。

表 3 复合沥青混合料集料级配表

方孔筛尺寸/mm	19	16	13.2	9.5	4.75	2.36	1.18	0.6	0.3	0.15	0.075
通过百分率/%	100	94	82	68	47	33	24.5	17.5	12.5	9.5	6

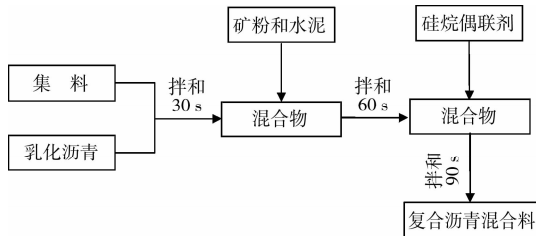


图 1 复合沥青混合料成型流程图

将硅烷偶联剂溶液在 100℃ 条件下干燥至固体;将花岗岩集料研磨并通过 0.075 mm 的方孔筛,得到花岗岩粉体,掺入相同比例硅烷偶联剂溶液,拌和后静置 24 h,得到改性花岗岩集料粉体。采用德国布鲁克(Bruker)公司 EQUINOX-55 型红外光谱仪对固体偶联剂、花岗岩集料和改性花岗岩集料进

行红外光谱分析。红外光谱仪波数范围:7 800~370 cm<sup>-1</sup>;分辨率:0.2 cm<sup>-1</sup>;信噪比:35 000:1;波数精度:0.01 cm<sup>-1</sup>;吸收精度:0.1%T;扫描速度:40 张·s<sup>-1</sup>;稳定性:0.2%;干涉仪:ROCKSOLID 专利干涉仪。采用 PHILIPS-FEI Quanta 200 扫描电镜对水泥乳化沥青胶浆和复合沥青混合料胶浆与集料界面结构进行分析,分辨率为 3.5 nm(高真空模式下 20 kV 时),最大束流为 2 μA。

## 2 结果与讨论

### 2.1 硅烷偶联剂用量对混合料路用性能影响

硅烷偶联剂用量对复合沥青混合料路用性能的影响如图 2 所示。

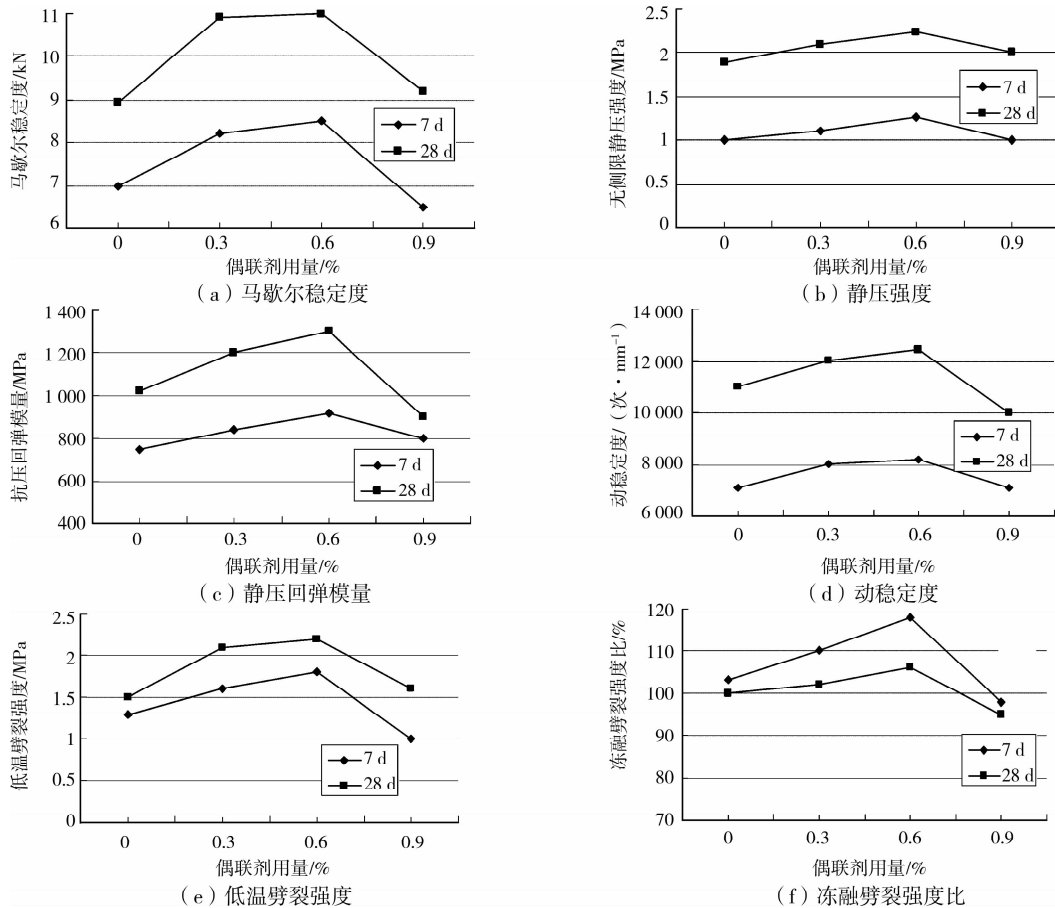


图 2 不同偶联剂用量与复合沥青混合料路用性能关系图

从图 2 可以看出,随着硅烷偶联剂用量从乳化沥青质量的 0%增加到 0.6%时,复合沥青混合料在

7 d 和 28 d 的路用性能逐渐提高,例如当硅烷偶联剂用量为 0.6%时,与未掺硅烷偶联剂的复合沥青

混合料相比,路用性能明显提高。例如,在 7 d 龄期,马歇尔稳定度、低温劈裂强度和无侧限静压强度分别提高了 21%、24% 和 25%;在 28 d 龄期,冻融劈裂强度比、动稳定度和马歇尔稳定度分别提高了 11%、14% 和 23%,抗压回弹模量甚至提高了 30%。然而,硅烷偶联剂用量超过乳化沥青质量的 0.6% 后,随着其用量的增加,复合沥青混合料路用性能开始下降,用量达到 0.9% 时,混合料部分路用性能指标甚至还要低于未掺偶联剂时的性能。例如,7d 龄期马歇尔稳定度和低温劈裂强度降低了 11% 和 23%,28d 抗压回弹模量和动稳定度降低了 4% 和 10%

这是因为较合适硅烷偶联剂用量时,偶联剂发生水解,生成聚合物,能够增加水泥乳化沥青胶浆与集料界面的粘附能力,使试件结构致密,如图 3(a) 所示;但硅烷偶联剂溶液用量过大时,较多的硅烷偶联剂在水溶液中发生水解,由于本身浓度较大,会自身发生凝聚现象<sup>[17]</sup>,导致混合料表面干涩,呈晶粒状;伴随着乳化沥青的进一步破乳,产生较多的水分,凝聚后的硅烷偶联剂再吸收部分水分,自身会进一步膨胀,试件在没有约束的条件下,会由于硅烷偶联剂的膨胀而产生胀裂,试件松散,复合沥青混合料路用性能降低,如图 3(b) 所示。

## 2.2 硅烷偶联剂偶联效应

1) 硅烷偶联剂的水解和缩合:硅烷偶联剂与水混合后,会水解成硅三醇,硅三醇中的 Si-OH 键极

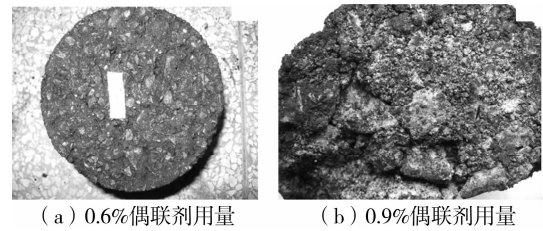


图 3 不同偶联剂用量时复合沥青混合料整体形貌数码图: 不稳定,有的会缩合成含 Si-O 键的低聚物,单体越多,低聚物的聚合度越高,偶联效果越好。2) 硅烷偶联剂在花岗岩集料表面的成键:硅烷偶联剂溶液与花岗岩集料表面接触后,低聚物会与花岗岩集料表面的羟基形成氢键,然后在干燥条件下脱水,硅原子与花岗岩集料表面的 Si 原子形成 Si-O-Si 键,余下的 2 个 Si-OH 基可与另外的偶联剂成键,或者成游离形式。3) 改性花岗岩集料与水泥乳化沥青胶浆接触时,胶浆中的部分物质会与偶联剂的  $-(CH_2)_3NH_2$  基发生复杂的化学反应,从而通过 Si-O-Si 键将集料与胶浆相粘;同时水泥浆体中的 -OH,可与游离的硅醇基形成氢键,并随着水泥浆的不断水化、干燥,氢键脱水形成化学键,从而实现了水泥乳化沥青胶浆与花岗岩集料表面之间牢固的化学粘结。

## 2.3 IR 分析

对硅烷偶联剂、花岗岩集料及偶联剂改性的花岗岩集料进行红外光谱分析研究,结果如图 4 所示。

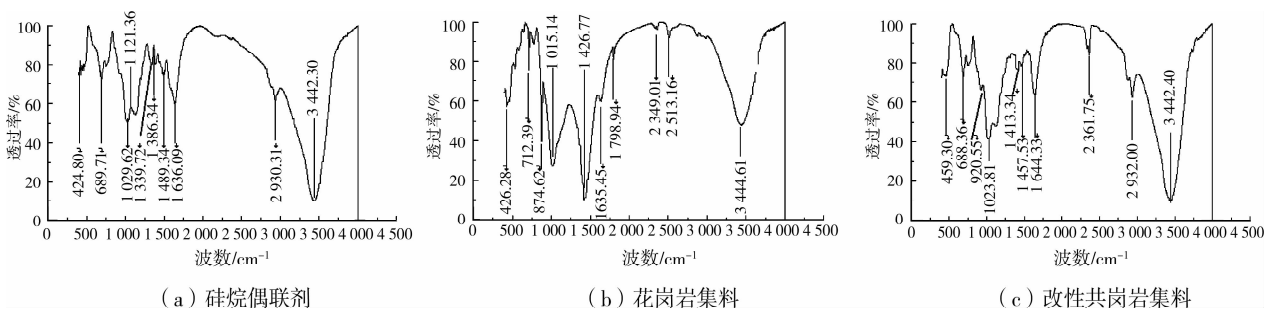


图 4 偶联剂、花岗岩矿粉及改性花岗岩矿粉红外光谱

在图 4(a) 中,波数为  $3442.30\text{ cm}^{-1}$  可能为缔合-OH 伸缩振动吸收峰,为 KH-550 偶联剂在空气中吸收水分水解而生成,但也有可能为  $-NH_2$  伸缩振动吸收峰,因为  $-NH_2$  伸缩振动在  $3200 \sim 3500\text{ cm}^{-1}$  之间,偶联剂分子中也有  $-NH_2$  存在;波数为  $2930.31\text{ cm}^{-1}$  为 C-H 伸缩振动吸收峰,符合 KH-550 偶联剂的结构  $R-O-CH_3$ ;波数为  $1636.09\text{ cm}^{-1}$  为  $-NH_2$  伸缩振动吸收峰;波数为  $1489.34\text{ cm}^{-1}$

和  $1386.34\text{ cm}^{-1}$  分别为亚甲基和次甲基弯曲振动吸收峰;波数为  $1029.62\text{ cm}^{-1}$  是 Si-O 伸缩振动吸收峰;红外光谱图反映了硅烷偶联剂分子结构  $H_2N(CH_2)_3Si(OC_2H_5)_3$  的组成成分。在图 4(b) 中,波数为  $3444.61\text{ cm}^{-1}$  和  $1015.14\text{ cm}^{-1}$  都为缔合-OH 伸缩振动吸收峰,说明花岗岩矿粉内含有水分;波数  $2349.01\text{ cm}^{-1}$  为  $O=C=O$  伸缩振动吸收峰,是试验过程中光谱仪生成的二氧化碳气体的原

因;波数  $1\,426.77\text{ cm}^{-1}$  为  $\text{CO}_3^{2-}$  极强吸收峰;波数为  $874.62\text{ cm}^{-1}$  和  $712.39\text{ cm}^{-1}$  则为  $\text{SiO}_2$  吸收峰。对比图 4(c) 和 (a) 发现,加入硅烷偶联剂溶液后,花岗岩矿粉的物理吸附水量和 Si-OH 基减少 ( $3\,400\text{ cm}^{-1}$  左右和  $1\,600\text{ cm}^{-1}$  左右的吸收峰减弱);含有明显的亚甲基和 C-O 键吸收峰,但花岗岩矿粉的特征吸收峰 ( $1\,100\text{ cm}^{-1}$ ,  $797\text{ cm}^{-1}$ ,  $471\text{ cm}^{-1}$ ) 没有明显变化,只是 Si-O 键的弯曲振动吸收峰 ( $1\,100\text{ cm}^{-1}$ ,  $820\text{ cm}^{-1}$  左右) 强度增强,说明硅烷偶联剂与花岗岩集料表面 Si 原子作用,生成 Si-O-Si 键,有利于花岗岩集料与水泥乳化沥青胶浆的粘附。

## 2.4 SEM 分析

未掺与掺加偶联剂的水泥乳化沥青胶浆和胶浆与集料界面结构如图 5 和图 6 所示。

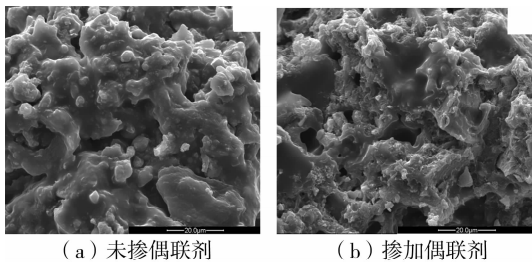


图 5 水泥乳化沥青胶浆 SEM 图像

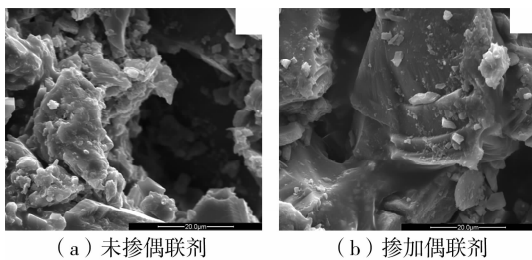


图 6 水泥乳化沥青胶浆与集料界面 SEM 图像

图 5 表明,掺加偶联剂后的水泥乳化沥青胶浆表面变得凹凸不平,与外界接触面积增大,结构致密性提高,纤维状水泥水化凝胶产物水化硅酸钙不再明显显示,这与掺加偶联剂后胶浆内聚性增强,粘性增大,将水化产物包裹有关。图 6 表明,掺加偶联剂的复合沥青混合料胶浆与集料界面结构疏松性得到改善,胶浆能够较好地粘附于集料表面,界面区整体性较好,能够提高复合沥青混合料的路用性能。

## 3 结论

1) 随硅烷偶联剂用量增加,复合沥青混合料在 7 d 和 28 d 龄期的路用性能先提高后降低。硅烷偶联剂溶液用量为乳化沥青质量分数的 0.6% 时,复合沥青混合料 7 d 龄期马歇尔稳定度、低温劈裂强

度和无侧限静压强度分别提高了 21%、24% 和 25%;28 d 龄期冻融劈裂强度比、动稳定度、马歇尔稳定度和抗压回弹模量分别提高了 10%、14%、23% 和 30%。

2) 硅烷偶联剂改性后的花岗岩集料引入了硅烷偶联剂 Si-O 键,在胶浆与集料界面形成 Si-O-Si 键,有利于花岗岩集料与水泥乳化沥青胶浆的粘附。

3) 掺加偶联剂后的水泥乳化沥青胶浆表面变得凹凸不平,与外界接触面积增大,结构致密性提高;水泥乳化沥青胶浆能够较好地粘附于集料表面,界面结构整体性较好,水泥乳化沥青胶浆与集料界面结构得到改善。

## 参考文献:

- [1] KIM YONG-RAK, PARK H M, SACRAMENTO A F T, et al. Effects of aggregate structure on hot-mix asphalt rutting performance in low traffic volume local pavements[J]. Construction and Building Materials, 2009, 23(6): 2177-2182.
- [2] ABO-QUDAIS S, AL-SHWEILY H. Effect of aggregate properties on asphalt mixtures stripping and creep behavior [J]. Construction and Building Materials, 2007, 21(9): 1886-1898.
- [3] 沙爱民, 王振军. 水泥乳化沥青混凝土胶浆-集料界面微观结构[J]. 长安大学学报: 自然科学版, 2008, 28(4): 1-6.  
SHA AI-MIN, WANG ZHEN-JUN. Microstructure of mastics-aggregate interface in cement emulsified asphalt concrete[J]. Journal of Changan University: Natural Science Edition, 2008, 28(4): 1-6.
- [4] XIAO QINGYI, WEI LIANYU. A precise evaluation method for adhesion of asphalt aggregate [J]. International Journal of Pavement Research and Technology, 2010, 2(6): 270-274.
- [5] BRANDES H G, ROBINSON C E. Correlation of aggregate test parameters to hot mix asphalt pavement performance in Hawaii [J]. Journal of Transportation Engineering, 2006, 132(1): 86-95.
- [6] SAID S F, LOORENTS KARLI-JOHAN, HAKIM H. Impact of mica content on water sensitivity of asphalt concrete [J]. International Journal of Pavement Engineering, 2009, 10(1): 1-8.
- [7] 杨若冲, 梁锡三, 赖用满. 沥青路面水损害典型原因与对策[J]. 同济大学学报: 自然科学版, 2008, 36(6): 749-754.  
YANG RUO-CHONG, LIANG XI-SAN, LAI YONG-MAN. Typical causes and countermeasures of moisture damage for asphalt pavement [J]. Journal of Tongji

- University: Natural Science, 2008, 36(6): 749-754.
- [ 8 ] PARTL M N, PASQUINI E, CANESTRARI F, et al. Analysis of water and thermal sensitivity of open graded asphalt rubber mixtures[J]. Construction and Building Materials, 2010, 24(3): 283-291.
- [ 9 ] GORKEM C, SENGOZ B. Predicting stripping and moisture induced damage of asphalt concrete prepared with polymer modified bitumen and hydrated lime[J]. Construction and Building Materials, 2009, 23(6): 2227-2236.
- [10] 朱大章, 孙晓宇, 吕伟民, 等. 非胺类沥青抗剥落剂的制备及性能[J]. 建筑材料学报, 2005, 8(5): 474-479.  
ZHU DA-ZHANG, SUN XIAO-YU, LU WEI-MIN, et al. Preparation and performance of a novel asphalt anti-stripping agent containing no amines[J]. Journal of Building Materials, 2005, 8(5): 474-479.
- [11] 苏达根, 何娟, 张京锋. 硅烷偶联剂对沥青与石料及水泥胶砂界面的作用[J]. 华南理工大学学报: 自然科学版, 2007, 35(2): 112-116.  
SU DA-GEN, HE JUAN, ZHANG JING-FENG. Effects of silane coupling on interface between asphalt and granite or cement Mortar [J]. Journal of South China University of Technolog: Natural Science Edition, 2007, 35(2): 112-116.
- [12] LEE SUNG-CHUAN, LIN HUIMIN, CHEN HUI. Studies on the preparation and properties of inorganic molecularly imprinted polymer (MIP) based on tetraethoxysilane and silane coupling agents[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2009, 114(6): 3994-3999.
- [13] YAYOI YOSHIOKA. Preparation of poly ( amino- amide) particles complexed with ZnO particles using silane coupling agents[J]. Journal of Polymer Science, 2009, 47(19): 4908-4918.
- [14] 曹卫东, 刘树堂, 房建果, 等. 硅烷偶联剂对橡胶沥青性能的影响[J]. 建筑材料学报, 2009, 12(4): 497-480.  
CAO WEI-DONG, LIU SHU-TANG, FANG JIAN-GUO, et al. Effect of silane coupling agent on properties of asphalt-rubber(AR) binder[J]. Journal of Building Materials, 2009, 12(4): 497-480.
- [15] 陈辉强, 郝培文. 硅烷偶联剂表面改性沥青阻燃剂[J]. 土木建筑与环境工程, 2009, 31(3): 136-141.  
CHEN HUI-QIANG, HAO PEI-WEN. Surface modification of fire-retardant asphalt with silane coupling agent[J]. Journal of Civil, Architectural & Environmental Engineering, 2009, 31(6): 136-141.
- [16] 廖建国, 王学江, 左奕, 等. 硅烷偶联剂对纳米羟基磷灰石表面改性的研究[J]. 无机材料学报, 2008, 23(1): 145-149.  
LIAO JIAN-GUO, WANG XUE-JIANG, ZUO YI, et al. Surface modification of nano-Hydroxyapatite with silane agent[J]. Journal of Inorganic Materials, 2008, 23(1): 145-149.
- [17] HUANG WEIJEN, LEE, WENFU. Effect of silane coupling agent on swelling behaviors and mechanical properties of thermosensitive hybrid gels[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2009, 111(4): 2025-2034.

(编辑 胡英奎)