

文章编号:1671-1637(2015)01-0018-07

## 天然沥青改性沥青的表面自由能分析

马 峰<sup>1</sup>, 郝景贤<sup>2</sup>, 傅 珍<sup>1</sup>, 汪立龙<sup>1</sup>, 汪林兵<sup>3</sup>

(1. 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; 2. 中交公路规划设计研究院有限公司, 北京 100088; 3. 弗吉尼亚理工大学 土木与环境工程系, 弗吉尼亚 黑堡 24061)

**摘 要:**为了准确评价天然沥青改性沥青与集料的粘附性能,采用座滴法测定了3种液体在天然沥青改性沥青试样表面的接触角,基于表面物理化学理论,确定了室温条件下沥青表面自由能极性分量和色散分量的测定方法,计算了基质沥青和不同掺量天然沥青改性沥青的表面自由能。结合水煮法试验结果,分析了沥青结合料表面自由能与沥青-集料粘附性等级的关系。试验结果表明:70<sup>#</sup> A级基质沥青的表面自由能为 $10.60 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$ ,而8%掺量天然沥青改性沥青表面自由能增加到 $18.60 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$ ,天然沥青的掺加明显提高了天然沥青改性沥青的表面自由能;采用接触角方法得到的沥青结合料表面自由能和沥青-集料的粘附性能具有较好的相关性;天然沥青含有氧、硫、氮等多种极性较强的官能团,较高的沥青质含量及网状结构能够吸附基质沥青中的饱和分和芳香分等轻质成分,两方面的共同作用提高了天然沥青改性沥青的表面自由能。

**关键词:**道路工程;天然沥青改性沥青;表面自由能;沥青-集料粘附性;接触角

**中图分类号:** U414.75

**文献标志码:** A

## Surface free energy analysis of asphalt modified with natural asphalt

MA Feng<sup>1</sup>, HAO Jing-xian<sup>2</sup>, FU Zhen<sup>1</sup>, WANG Li-long<sup>1</sup>, WANG Lin-bing<sup>3</sup>

(1. Key Laboratory for Special Area Highway Engineering of Ministry of Education, Chang'an University, Xi'an 710064, Shaanxi, China; 2. CCCC Highway Consultants Co., Ltd., Beijing 100088, China; 3. Department of Civil and Environmental Engineering, Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg 24061, Virginia, USA)

**Abstract:** In order to accurately evaluate the adhesion of asphalt modified with natural asphalt and aggregate, the contact angles of three liquids on the sample surface of asphalt modified with natural asphalt were measured based on sessile drop method. According to the theory of surface physical chemistry, the measuring method of polar component and dispersion component for asphalt surface free energy under the condition of room temperature was determined. The surface free energies of base asphalt and asphalts modified with different dosages of natural asphalt were calculated. The relationship between asphalt surface free energy and asphalt-aggregate adhesion grade was analyzed based on the test result by using water-boiling method. Test result shows that the surface free energies of 70<sup>#</sup> grade A base asphalt and asphalt modified with 8% natural asphalt are  $10.60, 18.60 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$  respectively, so the surface free energy of asphalt modified with natural asphalt increases distinctly with the addition of natural asphalt. There is a good correlation between asphalt-aggregate adhesion and the surface free energy of asphalt calculated

收稿日期:2014-09-16

基金项目:国家自然科学基金项目(51108038, 51108039, 5130105031, 5130105032);国家国际科技合作专项项目(2013DFA81910);陕西省科技计划项目(2013KJXX-94)

作者简介:马 峰(1978-),男,安徽宿州人,长安大学副教授,工学博士,从事公路工程材料研究。

by contact angle method. The natural asphalt contains higher polar functional groups such as O, S and N etc. High contents of asphaltene and net structure can absorb the light components of base asphalt such as saturates, aromatics. The increase of surface free energy for asphalt modified with natural asphalt is attributed to the polar functional groups and the absorbing functions. 4 tabs, 4 figs, 23 refs.

**Key words:** road engineering; asphalt modified with natural asphalt; surface free energy; asphalt-aggregate adhesion; contact angle

**Author resume:** MA Feng(1978-), male, associate professor, PhD, +86-29-82334823, mafeng@chd.edu.cn.

## 0 引言

沥青与集料的组成情况决定了其宏观路用性能,沥青与集料的粘附性能不足是造成沥青路面水损害的重要原因。目前的粘附性评价方法以经验法为主,如水煮法、浸水马歇尔法等,影响试验精度的因素多且缺乏理论依据<sup>[1-4]</sup>,有关人员研究了沥青与集料技术性质、沥青组分与粘附性能的关系<sup>[5-9]</sup>,利用表面自由能理论来评价沥青与集料的粘附性能引起了研究人员的重视<sup>[10-13]</sup>。沥青与集料界面的相互作用对沥青路面的各项路用性能具有较大影响,为了准确表征沥青与集料界面的粘附效应,有必要深入研究沥青与集料表面自由能评价方法和影响规律。魏建明等采用躺滴法测定了几种沥青与液体的接触角,认为躺滴法得到的沥青表面自由能与由接触角得到的数值比较接近,可以应用躺滴法来测定沥青的表面自由能<sup>[14]</sup>;肖庆一等开展了沥青路面水损害模型的研究,分析了影响集料与沥青粘附性能的因素<sup>[15]</sup>;韩森等开展了对路面水损害模型、沥青结合料及矿料特征对沥青与矿料界面的粘附作用的影响研究<sup>[16]</sup>;Hefer 等分别研究了沥青与集料、沥青矿粉胶浆的表面自由能测试方法<sup>[17-18]</sup>;Caro 等分析了影响沥青混合料水损害的材料性质微观化学模型<sup>[19]</sup>;冉茂宇等建立了固液接触角为 0 时的插板外液体的物理数学模型,推导了液体表面形状曲线方程<sup>[20]</sup>;查旭东等为提高接触角量测精度提出了接触角量测时采用椭圆曲线拟合液滴边界的拟合处理方法<sup>[21]</sup>;McCann 等分析了采用超声波加速沥青混合料水损害的评价方法<sup>[22]</sup>;张宏超等设计了全程评价方法来模拟路面在不同阶段的水稳定性<sup>[23]</sup>。天然沥青由于和石油沥青相容性好,生产工艺简单,抗车辙性能和抗水损害性能改善明显,作为改性剂在道路建设中具有广泛的应用优势,在国外得到广泛应用。目前的研究表明,表面

自由能方法能够用于评价沥青与集料的界面粘附作用,但天然沥青改善沥青与矿质集料的粘附性能的作用机理仍不明确,本文测定了 3 种液体在天然沥青改性沥青试样表面的液滴接触角,根据固液界面表面自由能分析方法,确定了基质沥青和不同掺量天然沥青改性沥青的表面自由能色散分量和极性分量,分析了天然沥青掺入后对基质沥青表面自由能的作用规律。

## 1 原材料技术性质

本文采用的道路石油沥青针入度标号为 70# A 级,分别掺入不同质量分数的天然岩沥青,制备成天然沥青改性沥青,天然沥青的掺量分别为沥青质量的 2%、4%、6%和 8%。天然沥青添加剂出产于四川天然沥青矿,主要成分为沥青质,其分子量约为 10 000,天然沥青吸附自由能较高,工程应用经验表明天然沥青具有突出的抗剥落性能。天然沥青化学构成以碳(81.7%)、氢(7.5%)、氧(2.3%)为主,氮、硫等元素含量(质量分数)高于普通石油沥青,并含有其他少量的铝、铁、硅等元素。改性沥青的具体制备步骤为:首先将基质沥青加热到 150 ℃使其融化,其次将不同掺量的天然沥青加入到基质沥青中,用玻璃棒搅拌到表面无明显结团,达到初步混合均匀;然后将试样加热至 170 ℃左右,保持恒温,同时,用高速剪切机充分搅拌,转速为 4 000 r·min<sup>-1</sup>,剪切大约 15 min,观察表面无麻点,呈现光滑的镜面状即表明改性沥青混合均匀。

经过试验测试,基质沥青具有较高的软化点和较大的延度,天然沥青改性沥青的基本技术性质见表 1。由表 1 可知,随着天然沥青掺量的增大,改性沥青的针入度减小,软化点明显升高,延度降低。从针入度指数指标来看,天然沥青改性沥青温度敏感性明显改善。

沥青与集料的粘附是指高温时沥青与集料接触

表 1 沥青技术性质

Tab. 1 Technical properties of asphalts

项目	基质沥青	天然沥青(掺量/%)改性沥青			
		2	4	6	8
25 ℃针入度/0.1 mm	65.5	54.8	45.4	36.8	32.5
15 ℃延度 (5 cm · min <sup>-1</sup> )/cm	>150.0	>100.0	85.7	31.6	14.0
软化点/℃	58.5	62.5	67.2	74.2	79.1
针入度指数	-0.88	-0.02	0.32	0.79	0.81

时发生的物理化学作用。目前,用于分析沥青与集料的粘附作用的理论有化学反应理论、表面自由能理论、机械粘附理论和分子定向理论等,其共同点为均基于沥青分子与集料分子之间的吸附作用。吸附作用中当沥青与集料之间仅有分子力作用时称为物理吸附;当沥青与集料接触界面因为化学反应而生成新的化合物时称为化学吸附。一般认为,发生化学吸附时集料表面形成的沥青层具有较高的抗水损害能力,但是目前对沥青与集料接触界面新生成的化合物仍缺乏直接的试验支持。由于不同的理论都不能完全概括沥青与集料的粘附作用机理,目前,中国仍采用水煮法宏观评价沥青与集料的粘附性能。本文采用水煮法对 5 种沥青与石灰岩、辉绿岩和花岗岩 3 种集料进行粘附性等级测定,试验结果见表 2。

表 2 沥青与集料粘附性等级

Tab. 2 Asphalt-aggregate adhesion grades

集料类型	基质沥青	天然沥青(掺量/%)改性沥青			
		2	4	6	8
石灰岩	5	5	5	5	5
辉绿岩	4	4	4	5	5
花岗岩	3	3	4	5	5

由表 2 可知,基质沥青和不同掺量天然沥青改性沥青与石灰岩集料的粘附性较好,均达到 5 级,水煮法试验过程中石灰岩集料表面的沥青膜基本没有剥落;基质沥青与辉绿岩的粘附性等级为 4 级,基质沥青与花岗岩的粘附性等级为 3 级;6%掺量条件下改性沥青与 3 种集料的粘附性等级均提高到 5 级。粘附性试验结果反映了天然沥青具有突出的抗剥落性能,作为添加剂加入基质沥青中能够改善天然沥青改性沥青与石灰岩、辉绿岩和花岗岩集料的粘附性能,应用于路面工程中有助于提高沥青路面抵抗水损害的能力,减少或延缓水损害现象的发生。

## 2 液体固体界面表面自由能分析

从热力学的角度出发,常采用表面自由能描述液体的表面现象,相比于具有相同量纲的液体表面张力,利用表面自由能分析得到界面性质适用于固体、液体等各种界面。固体物质的表面性质取决于强度较大的化学键和金属键,固体表面分子的相对位移远小于液体物质,通过表面自由能的测定方法可实现固体物质表面自由能的间接测试。液体接触角的测量方法较多,主要有 Wilhelmy 吊片法、毛细管上升法与座滴法等。对于固体的表面或界面,一般认为存在表面张力或界面张力以及自由能,但是没有直接测定的可靠方法,只能通过间接的方法测量。室温条件下沥青粘度较大,难以像液体一样自由流动,需借鉴固体表面自由能测试间接方法测定其表面自由能。将微小液体滴于固体物质表面,采集液滴几何形状,经过图像处理得到固液界面的接触角,根据表面自由能理论,当固体表面的液滴达到平衡状态时,可应用 Young 方程描述此平衡关系,即

$$\gamma_s = \gamma_{sl} + \gamma_l \cos(\theta) \quad (1)$$

式中: $\gamma_l$  为液相的表面自由能; $\gamma_s$  为固相的表面自由能; $\gamma_{sl}$  为固液界面的表面自由能; $\theta$  为接触角。

将关于液液界面张力的理论应用于固液界面,则液体的表面自由能  $\gamma_l$  和固体的表面自由能  $\gamma_s$  可以分别表示为

$$\begin{cases} \gamma_l = \gamma_l^d + \gamma_l^p \\ \gamma_s = \gamma_s^d + \gamma_s^p \end{cases} \quad (2)$$

式中: $\gamma_l^d$ 、 $\gamma_l^p$  分别为液体表面自由能的色散分量和极性分量(酸-碱作用); $\gamma_s^d$ 、 $\gamma_s^p$  分别为固体表面自由能的色散分量和极性分量<sup>[11]</sup>。

简化上述理论以计算物质的表面自由能,得到固液界面表面自由能为

$$\gamma_{sl} = \gamma_s + \gamma_l - 2\sqrt{\gamma_s^d \gamma_l^d} - 2\sqrt{\gamma_s^p \gamma_l^p} \quad (3)$$

结合 Young 方程,可以得到

$$\frac{1 + \cos(\theta)}{2} \frac{\gamma_l}{\sqrt{\gamma_l^d}} = \sqrt{\gamma_s^p} \sqrt{\frac{\gamma_l^p}{\gamma_l^d}} + \sqrt{\gamma_s^d} \quad (4)$$

对于不同的液体,将  $\frac{1 + \cos(\theta)}{2} \frac{\gamma_l}{\sqrt{\gamma_l^d}}$  与  $\sqrt{\frac{\gamma_l^p}{\gamma_l^d}}$  两个

参数按线性关系绘图,求得所绘直线的斜率  $K$ ,  $K$  的平方即为被测固体物质表面自由能的极性分量,所绘直线纵轴截距的平方即为所测试固体表面自由能的色散分量,极性分量与色散分量之和即为所测固体的表面自由能。

### 3 接触角试验

接触角是衡量液体对固体浸润能力的一个重要指标,可以用来表示液体对固体润湿的程度。在气、液和固三相的交界处作气液界面与固液界面的切线,两切线通过液体内部所成的夹角即称为接触角。接触角越小,液体对固体的润湿性越好,接触角为  $0^\circ$  时为完全润湿,接触角大于  $90^\circ$  时,固体不被液体润湿,接触角越大,不润湿程度越严重,润湿性越差。凡是能引起界面张力变化的因素都能影响液体对固体的润湿性能,物质的分子组成、物体表面的均一性、孔隙率、表面静电荷、表面粗糙程度以及三相界面性质和室温、压力等环境条件均对接触角产生影响。

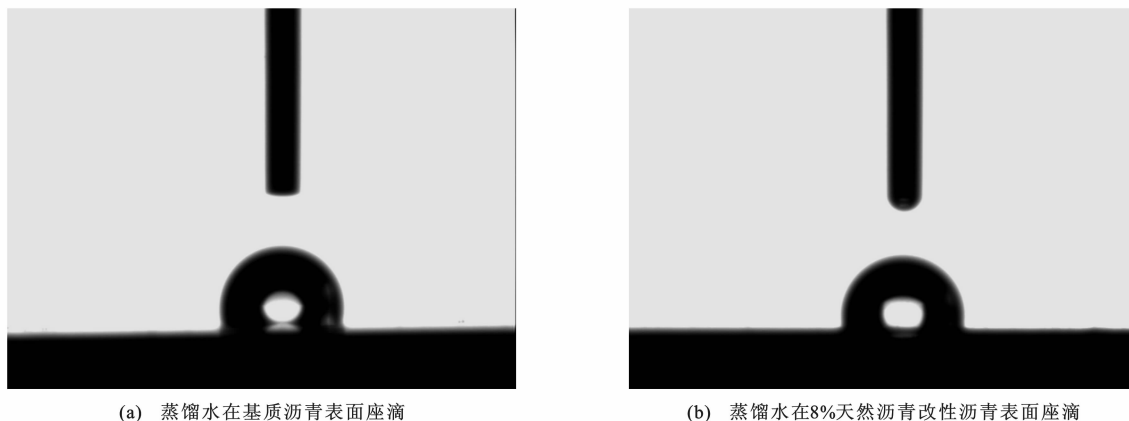
沥青在较高温度时为液态,低于  $60^\circ\text{C}$  时为粘稠状态,已接近于固体,常温下的沥青难以适用液体表面自由能的直接测试方法,在此借鉴固体的表面自由能间接测试方法,沥青的表面自由能采用接触角法进行确定。接触角测定试验仪器选用 OCA20 视频光学接触角测量仪,仪器由主机、剂量单元、注射单元、专用分析软件等组成。该仪器测量精度为  $\pm 0.1^\circ$ ,光学视频系统每秒可以捕捉多张图幅。测量方法有悬滴法、斜板法、座滴法等,配备有接触角测量分析软件。本文试验选用座滴法测量静态接触角,将液滴滴在固体表面上,通过做气液界面切线量取液体在固体表面的接触角,在试验时要保持试样表面平整光滑。在控制样品台和注射针定位注射时,注射体积较小,以避免重力对液滴形状的影响,注射针不接触沥青样品。每一组做 6 次平行试验,每次试验测得左右 2 个接触角,取平均值,再把得到的 6 个平均数据再平均,作为该组的最终接触角。

本文首先制备测定接触角的基质沥青与 4 种

天然沥青改性沥青样品,选用厚度为 1 mm 的载玻片作为底板,洗净后放置于  $60^\circ\text{C}$  烘箱烘干备用,然后将沥青试样加热到  $160^\circ\text{C}$  以便充分液化,把载玻片置入沥青中充分粘附,然后缓慢取出,用刀片刮掉载玻片边缘较厚部分,形成光滑表面,冷却至室温,干燥保存 8 h 以上再进行试验。用于沥青表面自由能测定的 3 种液体分别为丙三醇、甲酰胺和水,3 种液体的共同特征是与沥青不相溶且具有较大的极性,利于计算沥青的表面自由能。3 种液体的表面自由能色散分量和极性分量参数已知,可由化学手册查得。

### 4 试验结果分析

本文选择蒸馏水、丙三醇和甲酰胺 3 种液体作为测试液体,将 3 种已知表面自由能参数的测试液体分别滴在沥青试样表面,捕捉液体座滴图像,图 1(a)为蒸馏水在基质沥青表面的座滴,图 1(b)为蒸馏水在 8%天然沥青改性沥青表面的座滴。接触角的测量方法目前主要为直接量测液滴和液面曲线的角度、长度、高度或润湿力等,结合理论分析直接或间接得出接触角。在不同的测量方法中量角法最为直观,根据接触角定义直接在固液界面或固气界面量测平衡液滴或稳定气泡的外部形状,通过图像处理确定界面辅助切线,再测量接触角。由于确定切线受到人为因素的影响,导致接触角测量结果容易产生误差,重现性差。为了减小不同操作人员的接触角测量误差,设备厂商均设计了相应的接触角量测处理软件,利用计算机图像技术和专用算法进行接触角量测的图像处理过程,以尽可能消除人为因素的影响。本文采用设备自带图像处理软件分析接触角试验结果,具体见表 3。



(a) 蒸馏水在基质沥青表面座滴

(b) 蒸馏水在8%天然沥青改性沥青表面座滴

图 1 水在沥青表面的座滴

Fig. 1 Sessile drops on surfaces of asphalts

表 3 沥青与测试液体的接触角

Tab. 3 Contact angles of asphalts and test liquids

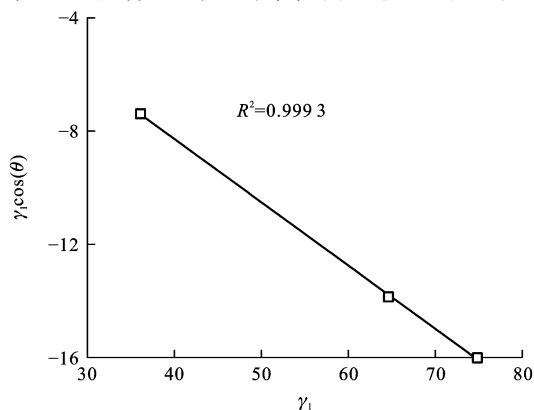
掺量/%	蒸馏水		丙三醇		甲酰胺	
	平均值/ (°)	变异 系数	平均值/ (°)	变异 系数	平均值/ (°)	变异 系数
0	105.2	0.80	103.6	0.96	102.9	0.54
2	102.7	0.65	102.6	0.59	101.2	0.97
4	96.5	0.60	96.1	0.81	94.0	0.49
6	92.2	0.54	91.3	0.63	86.4	0.86
8	89.4	0.79	89.6	0.55	80.8	0.90

由表 3 可知,基质沥青与蒸馏水的接触角为 105.2°,随着天然沥青掺量的增加,改性沥青与蒸馏水的接触角下降,即天然沥青改性沥青的疏水能力减小。掺加天然沥青后,使得沥青质含量增加,沥青的胶体结构有从溶凝胶向凝胶类型变化的趋势,沥青质分散于轻质油分中,沥青质胶核聚集程度增大,沥青体系的总体极性下降。

根据表面自由能理论的相关研究成果,对于给定的某一固体,不同液体的  $\gamma_l \cos(\theta)$  与  $\gamma_l$  应该存在线性关系,对本研究的沥青试样和 3 种测试液体,采用此方法检验数据的有效性。以 2% 天然沥青改性沥青为例,数据拟合结果见图 2,直线关系的决定系数  $R^2$  为 0.999 3,表明试验结果满足直线关系。采用同样的方法,分析本试验中 5 种沥青试样拟合直线数据,其决定系数  $R^2$  在 0.962 7~0.999 9 之间,表明试验结果具有较好的有效性。

按照式(4)的直线关系,将  $\frac{[1+\cos(\theta)]\gamma_l}{2\sqrt{\gamma_l^d}}$  和

$\sqrt{\frac{\gamma_l^p}{\gamma_l^d}}$  两个参数分别作为纵坐标和横坐标,并将 3 种液体的表面自由能分量和接触角按照直线关系拟合,求取所拟合直线的斜率值为  $K_1$ ,试样的表面自

图 2  $\gamma_l$  与  $\gamma_l \cos(\theta)$  关系Fig. 2 Relationship between  $\gamma_l$  and  $\gamma_l \cos(\theta)$ 

由能极性分量即为  $K_1$  的平方。求取所拟合直线与纵轴的截距  $A_1$ ,表面自由能色散分量即为  $A_1$  的平方,极性分量与色散分量计算过程见图 3。

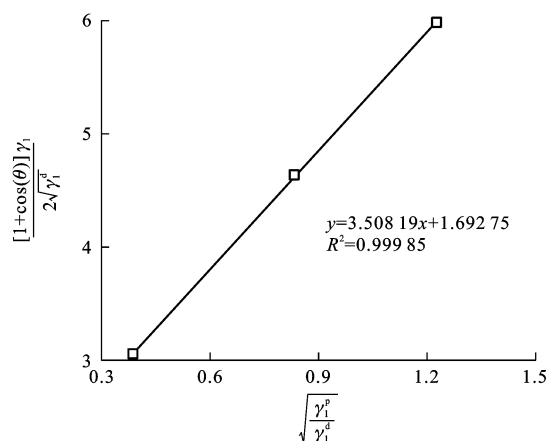


图 3 极性分量与色散分量计算

Fig. 3 Calculation of polar and dispersion components

本次试验中基质沥青与天然沥青改性沥青的表面自由能拟合直线决定系数  $R^2$  都在 0.9~1.0 之间,表明沥青表面自由能的测试方法较为可靠。据此分别计算基质沥青和不同掺量天然沥青改性沥青的表面自由能极性分量和色散分量,两者之和即为沥青试样的表面自由能,计算结果见表 4。

表 4 沥青的表面自由能及其分量

Tab. 4 Surface free energies and components of different asphalts

掺量/%	表面自由能	色散分量	极性分量
0	10.60	8.49	2.11
2	11.87	9.83	2.04
4	15.17	12.30	2.87
6	17.21	12.93	4.28
8	18.60	12.96	5.64

由表 4 可知,沥青的表面自由能相对于极性较大的蒸馏水数值较低,基质沥青约为 10.60  $\text{mJ} \cdot \text{m}^{-2}$ ,而随着天然沥青掺量的增加,沥青的表面自由能有较大的提升,由于材料性质的本质差异,仍远小于蒸馏水的表面自由能数值;沥青试样表面自由能的提高和天然沥青掺量的增大具有较好的相关性。在不同掺量的天然沥青改性沥青的表面自由能中,非极性部分占据主要作用,而极性部分贡献较少。天然沥青的掺加使得试样的色散分量和极性分量都在不断增加,极性分量增加速度百分比高于色散分量,如在 8% 天然沥青改性沥青中极性分量比基质沥青的增加了一倍多。

结合图 4 中粘附性等级试验结果,基质沥青和

天然沥青改性沥青均对石灰岩集料具有较好的粘附性能。而对于辉绿岩和花岗岩集料,随着天然沥青改性沥青表面自由能增大,其与集料的粘附性能提高明显。天然沥青改性沥青表面自由能的提高和沥青-集料粘附作用改善具有明显的相关性。

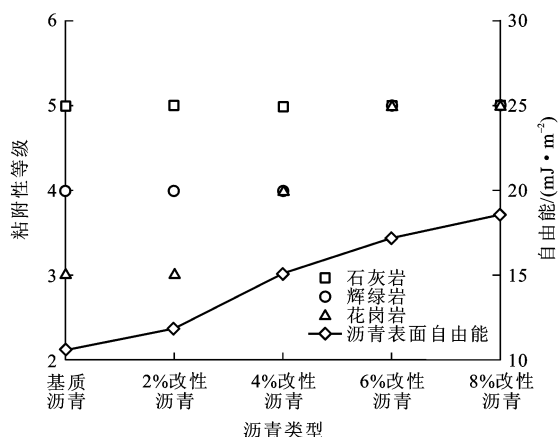


图4 沥青表面自由能与粘附性等级

Fig. 4 Surface free energies and adhesion grades of asphalts

相比于普通道路石油沥青,四川天然沥青含有氧、硫、氮等多种较强的极性官能团,经过充分的氧化反应,其性质和结构更为稳定,能够促使基质沥青的活性部分与天然沥青发生交联聚合作用,使天然沥青改性沥青中分子排列方式和网状结构更为稳定。沥青质含量随天然沥青掺量的提高而增大,并逐步由分散状态聚集成分子量较大的胶核,沥青胶体体系极性降低。天然沥青加入后,基质沥青中的部分饱和分和芳香分等轻质成分加入网状结构中,使得自由运动的轻质成分减少,相当于向基质沥青中加入沥青酸、沥青酸酐等有机酸,故沥青表面自由能中极性分量增加较快。此外,天然沥青加入后较高的沥青质含量及对轻质成分的吸附作用增大了体系中网状结构的强度,有利于提高内聚力,使其抗流动性、抗氧化性、粘附性能等均获得明显的改善。

## 5 结语

(1)借鉴固体表面自由能的间接测定方法,测定了3种液体在天然沥青改性沥青试样表面的液滴接触角,实现了室温条件下沥青表面自由能极性分量和色散分量的测定,计算得出了基质沥青和不同掺量天然沥青改性沥青的表面自由能数据。

(2)本研究所用70#A级基质沥青的表面自由能为 $10.60 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$ ,随着天然沥青掺量的增大,天然沥青改性沥青的表面自由能有较大的提升,沥青的表面自由能数值明显小于蒸馏水表面自由能。沥

青-集料的粘附性能提高和沥青结合料表面自由能的增大具有较好的相关性。

(3)四川天然沥青含有氧、硫、氮等多种较强的极性官能团以及性质较为稳定的有机链,均能够吸附基质沥青中的饱和分和芳香分等轻质成分。天然沥青加入后较高的沥青质含量及对轻质成分的吸附作用强化了改性沥青中网状结构的强度。两方面的共同作用提高了天然沥青改性沥青表面自由能。

## 参考文献:

### References:

- [1] 袁峻,董文姣,钱武彬,等.基于超声波的沥青-集料粘附性试验方法研究[J].科学技术与工程,2013,13(5):1388-1391,1396.  
YUAN Jun, DONG Wen-jiao, QIAN Wu-bin, et al. Research on test method of asphalt-aggregate adhesion based on ultrasonic[J]. Science Technology and Engineering, 2013, 13(5): 1388-1391, 1396. (in Chinese)
- [2] 彭余华,王林中,于玲.沥青与集料粘附性试验新方法[J].沈阳建筑大学学报:自然科学版,2009,25(2):282-285.  
PENG Yu-hua, WANG Lin-zhong, YU Ling. A new experimental method of adhesion between asphalt and aggregate[J]. Journal of Shenyang Jianzhu University: Natural Science, 2009, 25(2): 282-285. (in Chinese)
- [3] 马峰,沙爱民.基于热质联用技术的塔河道路沥青性能分析[J].交通运输工程学报,2008,8(6):29-33.  
MA Feng, SHA Ai-min. Property analysis of Tahe road asphalt using simultaneous thermogravimetry-differential scanning calorimetry-mass spectrometry[J]. Journal of Traffic and Transportation Engineering, 2008, 8(6): 29-33. (in Chinese)
- [4] MAGGIORE C, AIREY G, MARSAC P. A dissipated energy comparison to evaluate fatigue resistance using 2-point bending[J]. Journal of Traffic and Transportation Engineering: English Edition, 2014, 1(1): 49-54.
- [5] 肖庆一,郝培文,徐鸥明,等.沥青与矿料粘附性的测定方法[J].长安大学学报:自然科学版,2007,27(1):19-22.  
XIAO Qing-yi, HAO Pei-wen, XU Ou-ming, et al. New method for evaluating adhesion between asphalt and aggregate[J]. Journal of Chang'an University: Natural Science Edition, 2007, 27(1): 19-22. (in Chinese)
- [6] 姜旺恒,张肖宁,李智.基于动水压力模拟试验的沥青混合料水损坏力学机理[J].中国公路学报,2011,24(4):21-25.  
JIANG Wang-heng, ZHANG Xiao-ning, LI Zhi. Mechanical mechanism of moisture-induced damage of asphalt mixture based on simulation test of dynamic water pressure[J]. China Journal of Highway and Transport, 2011, 24(4): 21-25. (in Chinese)
- [7] 傅珍,延西利,蔡婷,等.三角形坐标系下沥青组分与粘度、粘附性关系[J].交通运输工程学报,2014,14(3):1-7.  
FU Zhen, YAN Xi-li, CAI Ting, et al. Relationship among asphalt component, viscosity and adhesion in triangular

- coordinate system[J]. Journal of Traffic and Transportation Engineering, 2014, 14(3): 1-7. (in Chinese)
- [8] 傅 珍, 延西利, 蔡 婷, 等. 沥青组分对粘附性能影响的灰关联分析[J]. 武汉理工大学学报, 2014, 36(1): 68-73.  
FU Zhen, YAN Xi-li, CAI Ting, et al. Grey incidence analysis on asphalt component and asphalt-aggregate adhesion[J]. Journal of Wuhan University of Technology, 2014, 36(1): 68-73. (in Chinese)
- [9] HIRATO T, MURAYAMMA M, SASAKI H. Development of high stability hot mix asphalt concrete with hybrid binder[J]. Journal of Traffic and Transportation Engineering: English Edition, 2014, 1(6): 424-431.
- [10] KRISHNAN J M, RAJAGOPAL K R, MASAD E, et al. Thermomechanical framework for the constitutive modeling of asphalt concrete[J]. International Journal of Geomechanics, 2006, 6(1): 36-45.
- [11] CHENG D X, LITTLE D N, LYTTON R L, et al. Use of surface free energy properties of the asphalt-aggregate system to predict damage potential[J]. Journal of Association of Asphalt Paving Technologists, 2002, 71: 59-88.
- [12] BHASIN A, LITTLE D N. Application of microcalorimeter to characterize adhesion between asphalt binders and aggregates[J]. Journal of Materials in Civil Engineering, 2009, 21(6): 235-243.
- [13] 周卫峰, 张秀丽, 原健安, 等. 基于沥青与集料界面粘附性的抗剥落剂的开发[J]. 长安大学学报: 自然科学版, 2005, 25(2): 16-20.  
ZHOU Wei-feng, ZHANG Xiu-li, YUAN Jian-an, et al. Development of new anti-stripping agent based on adhesion of asphalt with aggregate[J]. Journal of Chang'an University: Natural Science Edition, 2005, 25(2): 16-20. (in Chinese)
- [14] 魏建明, 张玉贞, YOUTCHEFF J S. 滴法表征沥青的表面自由能[J]. 石油学报: 石油加工, 2009, 25(2): 207-215.  
WEI Jian-ming, ZHANG Yu-zhen, YOUTCHEFF J S. Determination of the surface free energy of asphalt binders by sessile drop method[J]. Acta Petrolei Sinica: Petroleum Processing Section, 2009, 25(2): 207-215. (in Chinese)
- [15] 肖庆一, 薛 航, 徐金枝, 等. 基于表界面理论的沥青路面水损坏模型研究[J]. 武汉理工大学学报, 2007, 29(5): 71-73, 97.  
XIAO Qing-yi, XUE Hang, XU Jin-zhi, et al. Moisture damage model of asphalt mixture based on surface and interface theory[J]. Journal of Wuhan University of Technology, 2007, 29(5): 71-73, 97. (in Chinese)
- [16] 韩 森, 刘亚敏, 徐鸥明, 等. 材料特性对沥青-集料界面粘附性的影响[J]. 长安大学学报: 自然科学版, 2010, 30(3): 6-9, 70.  
HAN Sen, LIU Ya-min, XU Ou-ming, et al. Influence of material characteristics on adhesion at interface between asphalt and aggregate[J]. Journal of Chang'an University: Natural Science Edition, 2010, 30(3): 6-9, 70. (in Chinese)
- [17] HEFER A W, BHASIN A, LITTLE D N. Bitumen surface energy characterization using a contact angle approach[J]. Journal of Materials in Civil Engineering, 2006, 18(6): 759-767.
- [18] TAN Yi-qiu, GUO Meng. Using surface free energy method to study the cohesion and adhesion of asphalt mastic[J]. Construction and Building Materials, 2013, 47: 254-260.
- [19] CARO S, MASAD E, BHASIN A, et al. Micromechanical modeling of the influence of material properties on moisture-induced damage in asphalt mixtures[J]. Construction and Building Materials, 2010, 24(7): 1184-1192.
- [20] 冉茂宇, 陈经纬. 插板法测表面张力公式的新证明及讨论[J]. 华侨大学学报: 自然科学版, 2000, 21(2): 172-177.  
RAN Mao-yu, CHEN Jing-wei. New proof and discussion on the formula for measuring surface tension by neumann method[J]. Journal of Huaqiao University: Natural Science, 2000, 21(2): 172-177. (in Chinese)
- [21] 查旭东, 潘勤学, 陈 武. 基于图像处理的沥青表面自由能测试[J]. 长沙理工大学学报: 自然科学版, 2011, 8(4): 12-17.  
ZHA Xu-dong, PAN Qin-xue, CHEN Wu. Test of surface free energy of asphalt with image processing[J]. Journal of Changsha University of Science and Technology: Natural Science, 2011, 8(4): 12-17. (in Chinese)
- [22] MCCANN M, SEBAALY P. Quantitative evaluation of stripping potential in hot-mix asphalt, using ultrasonic energy for moisture-accelerated conditioning[J]. Transportation Research Record, 2001(1767): 48-59.
- [23] 张宏超, 孙立军. 沥青混合料水稳定性性能全程评价方法研究[J]. 同济大学学报: 自然科学版, 2002, 30(4): 422-426.  
ZHANG Hong-chao, SUN Li-jun. Research on methods for evaluating water stability of hot mixed asphalt[J]. Journal of Tongji University: Natural Science, 2002, 30(4): 422-426. (in Chinese)