

1,4-双(1,2,4-三唑-4-基)苯:光诱导电荷分离 产生热/空气稳定固态自由基

张亚楠,张宁宁,曲孔岗,张宪玺

(聊城大学 化学化工学院,山东 聊城 252059)

摘要 光诱导电荷分离与稳定自由基的形成在许多领域起着关键作用。本研究合成了一例非极性三唑基有机小分子,1,4-双(1,2,4-三唑-4-基)苯(BTB),该有机小分子可以在固态下、室温空气中进行光诱导电荷分离,并产生对热、空气稳定的自由基。通过实验和理论计算方法对光诱导电荷分离产生的自由基进行了表征。研究表明,生成的自由基能在空气中长期存在(如1年),在高温220℃下也可以稳定存在。在未来,BTB及其类似物有可能在光开关、光致变色、能量转换和光催化等方面有广阔的应用前景。

关键词 功能基元;热/空气稳定;光诱导电荷分离;自由基;三氮唑

中图分类号 O625

文献标识码 A

开放科学(资源服务)标识码(OSID)



1,4-Bis(1,2,4-Triazol-4-yl) Benzene (BTB): Photoinduced Charge Separation and Heat/Air-Stable Radical in the Solid State

ZHANG Yanan, ZHANG Ningning, QU Konggang, ZHANG Xianxi

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Liaocheng University, Liaocheng 252059, China.)

Abstract Photoinduced charge separation with the formation of stable radicals plays a pivotal role in many areas. In this work, we synthesized a nonpolar triazole-based organic small molecule, 1,4-bis(1,2,4-triazol-4-yl) benzene (BTB), which could undergo photoinduced charge separation and generate stable radical in air in the solid state. The photogenerated radical was characterized through experimental and theoretical methods. The yielded radical could persist in the air for a long time (e.g. 1 year) and at high temperature (e.g. 220°C) in the solid state. In the future, BTB and its analogs may be applied in several potential applications such as photoswitching, photochromism, energy conversion, and photocatalysis.

Key words functional motif; heat/air-stable; photoinduced charge separation; radical; triazole

0 引言

自从1900年Gomberg发现了第一例有机自由基三苯甲基自由基^[1-3],分离得到稳定的自由基逐渐成为一个重要的研究领域。稳定的自由基不仅有利于理解化学键的本质、反应机理和生物过程,同时有利于有机合成、自旋电子学和材料化学的发展^[2-5]。许多有机自由基是通过以下三种策略稳定分离得到的:与弱配位

收稿日期:2021-05-06

基金项目:结构化学国家重点实验室开放基金项目(20210009);山东省高校青年创新团队建设基金项目(2019KJC031)

通讯作者:张宁宁,女,汉,博士,讲师,研究方向:新型光功能材料的探索,E-mail:zhangningning@lcu.edu.cn。

阴离子配位^[6,7]、增加分子的共轭程度^[8,9]或引入大位阻取代基^[10]。但是,如何得到在空气中稳定的自由基并得以应用依然是个挑战。另外,有机自由基大多是通过化学试剂(如碱金属、S或 SnCl_2)^[11,12]和电化学还原反应^[13]得到,很少通过光化学的方法。和其它的两种方法相比,光化学方法有一定的优势,比如响应快、非接触、波长强度方向可调等特点。光分解^[14]和光诱导电荷分离^[15-17]是两种主要的产生自由基的光化学方法。后者在光催化^[18]、光合成^[19]、光致变色^[20]以及各种物理性能(如非线性^[21]、磁性^[22]、电导^[23]和气体吸附^[24])的光调控上有着有趣的应用。到目前为止,通过这种方法得到稳定的有机自由基仅限于少数的几种体系,比如吡啶氮氧化物体系^[25],砷基化合物体系^[26],三氮唑基化合物体系^[27]等。

近期,郭国聪组报道了一系列新型三氮唑基给受体分子^[27],这些分子都可以在固态下发生光诱导电荷分离产生热/空气稳定的双自由基。所有的这些三氮唑基有机小分子都是极性分子。到目前为止,可以发生光诱导电荷分离的非极性三氮唑基有机小分子还没有被报道。在这个工作中,我们合成了一例非极性三唑基有机小分子,1,4-双(1,2,4-三唑-4-基)苯(BTB)(图1),该有机小分子可以在固态下、室温空气中进行光诱导电荷分离,并产生对热、空气稳定的自由基。通过实验和理论计算方法表明,光诱导电荷分离所生成的自由基可以在空气中长期存在(至少1年),在高温 $220\text{ }^\circ\text{C}$ 下也可以稳定存在。另外,BTB是一个很好的有机配体,已经被广泛应用于配合物的构筑^[28,29],但是,有关BTB分子的光致电子转移性能还未被报道过。

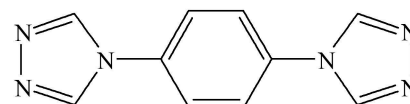


图1 BTB的结构式

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

所有的试剂均为分析纯。实验所需 N,N' -双(二甲基氨基亚甲基)肼、对苯二胺、对甲苯磺酸、甲苯、乙醇、乙醚均购自上海泰坦科技股份有限公司。

X-射线粉末衍射谱图(PXRD)是用Rigaku Miniflex II型号的仪器测试的,仪器的激发源是 $\text{Cu-K}\alpha$,波长 λ 为 0.1540598 nm ,扫速为 $2\text{ }^\circ/\text{min}$,电压 40 kV ,电流 40 mA ,测试范围 $5^\circ \leq 2\theta \leq 45^\circ$;模拟的粉末衍射谱图是通过3.5.1版本的Mercury软件用品体的单晶数据模拟得到的。热重分析(TG)所用的仪器是NETZSCH STA 449C综合热分析仪,样品测试是放在用 Al_2O_3 坩埚中,在氮气(流速: $20\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$)中进行,升温速率为 $10\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$,核磁共振氢谱($^1\text{H-NMR}$)是在 400 MHz 的布鲁克Avance III核磁共振谱仪上测试的。电子吸收光谱是用Perkin-Elmer Lambda 900 UV-VIS-NIR分光光度计获得,测试时,用 BaSO_4 扣除背景,使用的是漫反射测试模式,然后通过 $A = -\log(R\%)$ 这一公式转换为吸收度。电子顺磁共振谱图(ESR)是在 100 kHz Bruker ER-420电子顺磁共振谱仪上测试的,测试波段是X波段。另外,样品变色和时间分辨电子吸收谱测试的光源是 300 W PLSSXE300C型号的氙灯。

理论计算方法:文中化合物的静电势、自旋密度以及分子间的弱相互作用的计算是用Gaussian 09软件^[30]进行计算的。理论计算模型是选自晶体结构中的片段,在计算过程中没有进行优化,计算所用到的理论方法是CAM-B3LYP,基组是6-311G(d,p)^[31]。结果分析是用GaussView 5.0软件和Multiwfn^[32]处理的。

1.2 实验方法

1,4-双(1,2,4-三唑-4-基)苯(1,4-bis(1,2,4-triazol-4-yl)benzene, BTB)的合成是参考文献^[33]进行改进的,具体合成步骤如下。 N,N' -双(二甲基氨基亚甲基)肼(5 mmol , 1075 mg)、对苯二胺(5 mmol , 540 mg)与对甲苯磺酸(10 mg)溶于 50 mL 甲苯中,在大力搅拌下, $120\text{ }^\circ\text{C}$ 加热回流 24 h ,冷却后,过滤,用冷的 10 mL 乙醇冲洗三次,干燥,再用乙醇重结晶,得到无色针状晶体($\text{BTB}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$)。通过PXRD(图2)分析,该晶体为已报道的晶体结构^[34]。 $\text{BTB}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 晶体的热重分析(图3)表

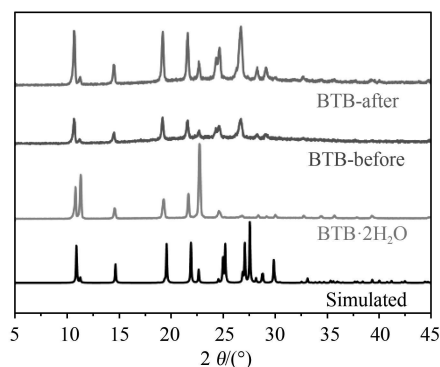


图2 $\text{BTB}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 以及脱水BTB样品光致变色前后(before and after)的粉末衍射图(模拟粉末峰是从单晶X-射线衍射数据中得到的)

明,晶体在 100 °C 以下就可以完全的失去晶格水。因此,BTB 的粉末是在 100 °C 真空状态下加热 12 h 得到的,同时也用热重分析表明了晶格水的完全失去(图 3)。PXRD 谱图表明,BTB 粉末依然保持着晶体结构构型。BTB 粉末的纯度同时也用¹H-NMR (图 4)进行了表征。因此,本文中所做的光致电子转移性能测试均是建立在 BTB 粉末的基础之上。

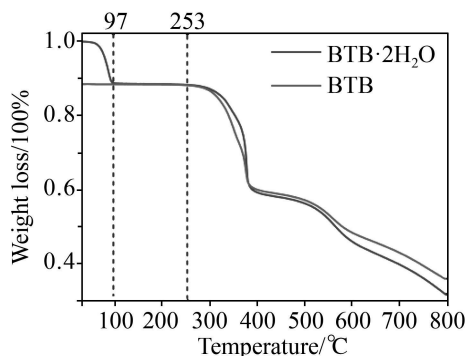


图 3 BTB·2H₂O 和 BTB 在氮气气氛下的热重曲线

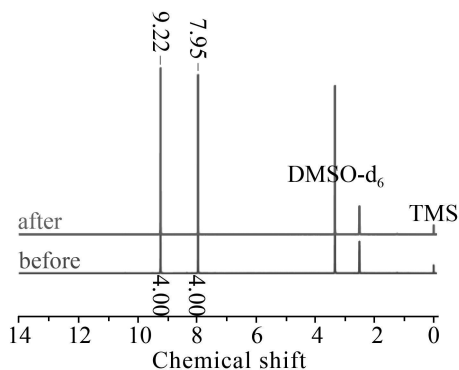


图 4 BTB 样品光致变色前后的样品在氘代 DMSO 中的核磁共振氢谱

2 结果与讨论

2.1 光诱导电荷分离性能表征

BTB 固态样品放到氙灯下,在室温空气中进行光照后,发现样品颜色逐渐加深(图 5)。然后,我们利用 UV/vis/NIR 分光光度计测试了样品在不同时间的固态电子吸收谱。随着光照时间的增加,固态电子吸收谱在 300-600 nm 范围内的吸收强度逐渐增强(图 5)。为了寻找电子吸收谱变化的原因,我们首先对 BTB 固态样品变色前后的物相进行了表征。光照前后的 BTB 样品的核磁共振氢谱(图 4)和粉末衍射图(图 2)并没有明显的变化,如旧峰的消失或新峰的生成。这些数据排除了光分解、光聚合、光异构化或空气中的其它物质反应的可能性。

根据前期工作的经验,我们猜测固态电子吸收谱的变化有可能是由自由基的产生引起的。因此,接下来,我们利用电子顺磁共振谱仪对变色前后的 BTB 固态样品进行了表征。测试结果表明,光照前的样品是没有自由基信号的,但是光照后的样品在 $g=2.0043$ 处出现了一个较强的自由基信号(图 6)。

因此,我们推断 BTB 时间分辨固态电子吸收谱的变化是由光诱导电荷分离所生成的自由基导致的。

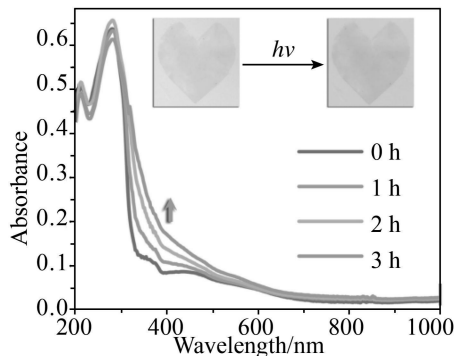


图 5 固态 BTB 样品在室温空气中光照后的时间分辨电子吸收光谱以及颜色变化

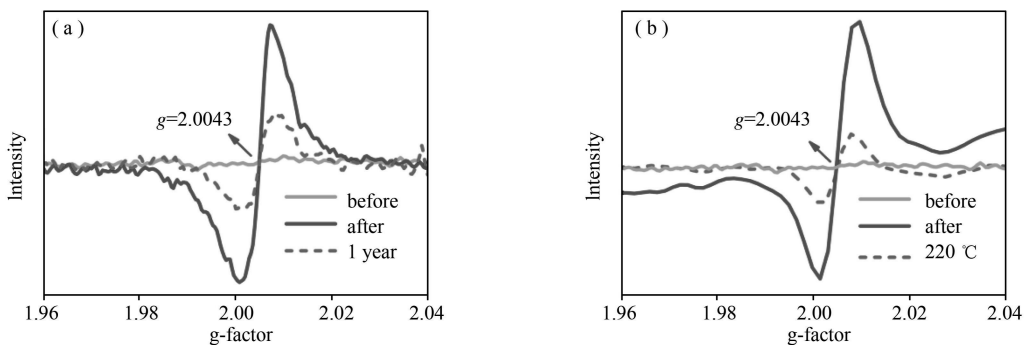


图 6 BTB 变色前后并且光照后的样品(a)在空气中暗室放置一年的和(b)在 220 °C 加热 2 h 的电子顺磁共振谱图

2.2 光诱导电荷分离机理研究

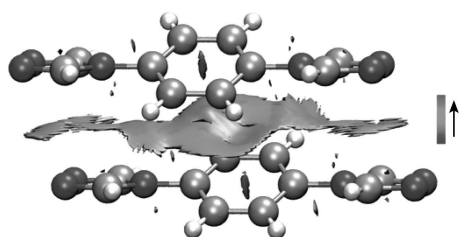
为了进一步研究 BTB 光诱导电荷分离中电子转移的过程,我们对 BTB 单体变色前后的静电势进行了

计算分析。从 BTB 单体闭壳层单重态和光诱导电荷分离态的静电势图的对比来看,三氮唑基团上的静电势值变大,由 -216.35 kJ/mol 增大到 -192.51 kJ/mol;而苯基上的静电势值变小,由 182.55 kJ/mol 减小到 169.87 kJ/mol(图 7)。静电势值越负,表明电子越富有;静电势值越正,表明电子越缺失。也就是说,光照后三氮唑基团失去了电子,而苯基得到了电子。因此,我们根据 BTB 单体闭壳层单重态和光诱导电荷分离态的静电势图的对比,推断出 BTB 光诱导电荷分离中电子转移的方向是从两端的三氮唑基团转移到中间的苯基。另外,BTB 是一个 π 共轭分子,计算出来的自旋密度分布图显示,光致电子转移后,自旋分布在整个分子上,并且主要是集中在苯基(图 7)。

2.3 光诱导电荷分离产生自由基稳定性研究

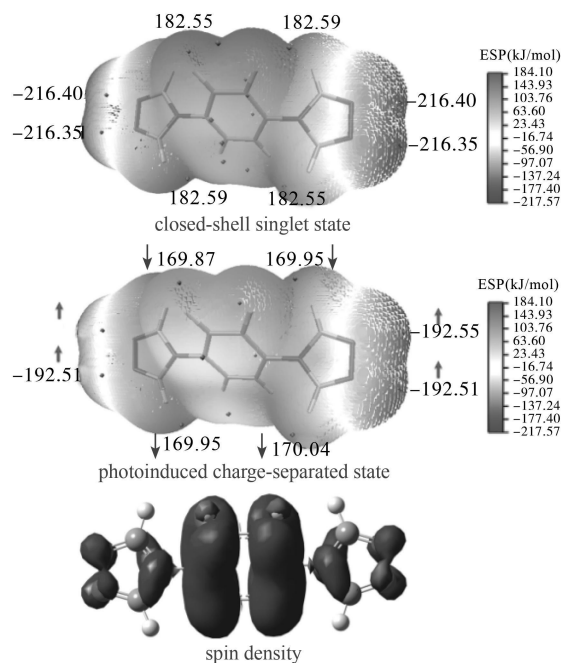
接下来,我们对 BTB 光致电荷分离所生成的自由基的稳定性进行了研究。如图 6(a)所示,光照后的 BTB 固态样品在空气中暗室放置一年后,变色后的 BTB 固态样品依然有自由基信号存在。如图 6(b)所示,光照后的 BTB 固态样品在空气中 220 °C 加热 2 h 后,其自由基信号依然没有完全消退。也就是说,BTB 光致电荷分离所生成的自由基在空气中或者高温下都有一个很好的稳定性。

为了探索光照后的 BTB 固态样品所产生自由基稳定性的原因,我们从结构决定性能的角度,对 BTB 分子间的弱相互作用进行了分析。首先,我们从 BTB $\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 晶体结构中截取了两个距离最近的单体分子组成一个二聚体。然后,根据文献报道的理论计算方法^[35],对该二聚体之间的弱相互作用进行了可视化研究。研究结果如图 8 所示,我们可以很清晰的从图中计算的梯度等值面看出 BTB 二聚体间的 π - π 相互作用。另外,为了进一步表明分子间弱相互作用的存在,我们进行了 BTB 在四氢呋喃稀溶液下和固态下的电子吸收谱的对比,如图 9 所示,固态下的 BTB 电子吸收谱有一个明显的红移。因此,我们推断,分子间 π - π 相互作用的存在应该是固态电子吸收谱红移与固态自由基稳定性的原因^[36]。



注:等值面的颜色是根据 $\text{sign}(\lambda_2)r$ 的值以蓝-绿-红色度标示的范围是 -1.09 到 0.54 eV;蓝色代表强的吸引作用;红的代表强的反键重叠。

图 8 BTB 二聚体理论计算出来的梯度等值面 13.61 eV



注:理论计算方法是 CAM-B3LYP/6-31G(d,p)。在静电势图中,红色和蓝色表面分别代表缺电子区和富电子区。在自旋密度分布图中,蓝色和绿色表面分别代表 α 和 β 自旋密度分布。

图 7 BTB 的静电势图 and 自旋密度图

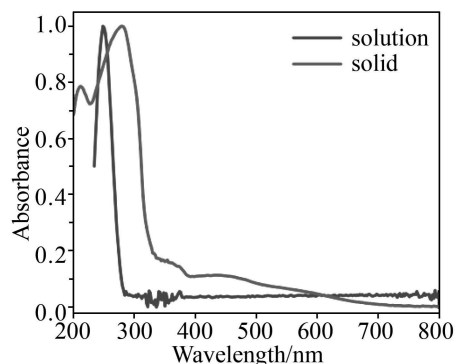


图 9 BTB 在四氢呋喃稀溶液和固态的电子吸收谱的对比

3 结论

总之,在这个工作中,我们首次发现了一例可以在固态下发生光诱导电荷分离产生自由基的非极性三氮唑基有机小分子,1,4-双(1,2,4-三唑-4-基)苯(BTB)。研究表明,该化合物光诱导电荷分离中电子转移的过程是由两边的三氮唑基团转移到苯基上。同时,该化合物光诱导电荷分离所产生的自由基对空气和高温环境都有一个很好的稳定性。实验和理论计算结果表明,其稳定性源于分子间的 π - π 相互作用。BTB 分子不仅合成简便,同时还是很好的多齿配体。在未来,BTB 分子作为光诱导电荷分离功能基元^[37-39],有可能在光开关、光致变色、能量转换以及光催化等方面具有广阔的应用前景。

参 考 文 献

- [1] GOMBERG M. An instance of trivalent carbon: triphenylmethyl [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1900, 22: 757-771.
- [2] ABEM, YJ, MISHIMA M. The chemistry of localized singlet 1,3-diradicals (biradicals): from putative intermediates to persistent species and unusual molecules with a p-single bonded character [J]. *Chemical Society Reviews*, 2012, 41: 3808-3820.
- [3] ABE M. Diradicals [J]. *Chemical Reviews*, 2013, 113: 7011-7088.
- [4] ZENG Z, SHI X, CHI C, et al. Pro-aromatic and anti-aromatic π -conjugated molecules: an irresistible wish to be diradicals [J]. *Chemical Society Reviews*, 2015, 44: 6578-6596.
- [5] HUGHES R M, MARVIN C M, RODGERS Z L, et al. Phototriggered secretion of membrane compartmentalized bioactive agents [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2016, 55: 16080-16083.
- [6] SCHWEDTMANN K, SCHULZ S, HENNERSDORF F, et al. Synthesis and EPR/UV/Vis-NIR Spectroelectrochemical Investigation of a Persistent Phosphanyl Radical Dication [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2015, 54: 11054-11058.
- [7] LI T, WEI H J, FANG Y, et al. Elusive antimony-centered radical cations: isolation, characterization, crystal structures, and reactivity studies [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2017, 56: 632-636.
- [8] LU X F, LEE S S, KIM J O, et al. Stable 3,6-linked fluorenyl radical oligomers with intramolecular antiferromagnetic coupling and polyradical characters [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, 138: 13048-13058.
- [9] ZENG W D, SUN Z, HERNG T S, et al. Super-heptazethrene [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2016, 55: 8615-8619.
- [10] LI Y, HUANG K W, SUN Z, et al. Kinetically blocked 1,14;11,12-dibenzopentacene: a persistent triplet diradical of a non-Kekulé polycyclic benzenoid hydrocarbon [J]. *Chemical Science*, 2014, 5: 1908-1914.
- [11] WANG Y Z, HICKOX H P, XIE Y M, et al. A stable anionic dithiolene radical [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, 139: 6859-6862.
- [12] HUANG R, PHAN H, HERNG T S, et al. Higher order π -conjugated polycyclic hydrocarbons with open-shell singlet ground state: nonazethrene versus nonacene [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, 138: 10323-10330.
- [13] POSTULKA L, WINTER S M, MIHAILOV A G, et al. Spin frustration in an organic radical ion salt based on a kagomecoupled chain structure [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, 138: 10738-10741.
- [14] Albright T R, Winter A H. A fine line separates carbocations from diradical ions in donor-unconjugated cations [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137: 3402-3410.
- [15] THOMPSON A L, AHN T S, THOMAS K R J, et al. Using meta conjugation to enhance charge separation versus charge recombination in phenylacetylene donor-bridge-acceptor complexes [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2005, 127: 16348-16349.
- [16] ZHENG Z L, MANNA A K, HENDRICKSON H P, et al. Molecular structure, spectroscopy, and photoinduced kinetics in trinuclear cyanide bridged complex in solution: a first-principles perspective [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, 136: 16954-16957.
- [17] LIM C H, RYAN M D, MCCARTHY B G, et al. Intramolecular charge transfer and ion pairing in N,N-diaryl dihydrophenazine photoredox catalysts for efficient organocatalyzed atom transfer radical polymerization [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, 139: 348-355.
- [18] FU Y H, SUN D R, CHEN Y J, et al. An amine-functionalized titanium metal-organic framework photocatalyst with visible-light-induced activity for CO₂ reduction [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2012, 51: 3364-3367.
- [19] RUDOLF M, KIRNER S V, GULDI D M. A multicomponent molecular approach to artificial photosynthesis—the role of fullerenes and endohedral metallofullerenes [J]. *Chemical Society Reviews*, 2016, 45: 612-630.
- [20] WANG M S, XU G, ZHANG Z J, et al. Inorganic-organic hybrid photochromic materials [J]. *Chemical Communications*, 2010, 46: 361-376.
- [21] LI P X, WANG M S, ZHANG M J, et al. Electron-transfer photochromism to switch bulk second-order nonlinear optical properties with high contrast [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2014, 53: 11529-11531.
- [22] SATO O, TAO J, ZHANG Y Z. Control of magnetic properties through external stimuli [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2007, 46: 2152-2187.
- [23] SUN C, XU G, JIANG X M, et al. Design strategy for improving optical and electrical properties and stability of lead-halide semiconductors [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2018, 140: 2805-2811.
- [24] AN W, AULAKH D, ZHANG X, et al. Switching of adsorption properties in a zwitterionic metal-organic framework triggered by photo-generated radical triplets [J]. *Chemistry of Materials*, 2016, 28: 7825-7832.
- [25] ZHANG N N, HAN Y F, SUN C, et al. Enhanced photoinduced electron transfer and stability of diradicals in neutral extended pyridine N-oxides [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2019, 123: 24670-24675.
- [26] ZHANG N N, WANG M S, GUO G C. Photoresponsive sulfone-based molecules: photoinduced electron transfer and heat/airstable radi-

- cals in the solid state [J]. *New Journal of Chemistry*, 2019, 43: 4506-4510.
- [27] ZHANG N N, SA R J, SUN S S, et al. Photoresponsive triazole-based donor-acceptor molecules; color change and heat/air-stable diradicals [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2019, 7: 3100-3104.
- [28] DING B, YANG P, LIU Y Y, et al. Hydrothermal syntheses and characterization of a series of luminescent Cd(II) frameworks with pyridine-based and benzene-based bis-triazole ligands [J]. *CrystEngComm*, 2013, 15: 2490-2503.
- [29] HUANG G, YANG L, YIN Q, et al. A comparison of two isoreticular metal-organic frameworks with cationic and neutral skeletons: stability, mechanism, and catalytic activity [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2020, 59: 4385-4390.
- [30] FRISCH M J, TRUCKS G W, SCHLEGEL H B, et al. *Gaussian 09, Revision A.02*, Gaussian, Inc, Wallingford C T, 2009.
- [31] LEE C T, YANG W T, PARR R G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density [J]. *Physical Review B*, 1988, 37: 785-789.
- [32] LU T, CHEN F W. Multiwfn: A multifunctional wavefunction analyzer [J]. *Journal of Computational Chemistry*, 2012, 33: 580-592.
- [33] BONDAR O A, LUKASHUK L V, LYSENKO A B, et al. New microporous copper(II) coordination polymers based upon bifunctional 1,2,4-triazole/tetrazolate bridges [J]. *CrystEngComm*, 2008, 10: 1216-1226.
- [34] Cai H, Hu H-M, Chen W-Z, et al. 1,4-Bis(4H-1,2,4-triazol-4-yl) benzene monohydrate [J]. *Acta Crystallogr. Sect. C, Cryst. Struct. Commun*, 1999, 55: 9900082.
- [35] JOHNSON E R, KEINAN S, MORI-SANCHEZ P, et al. Revealing noncovalent interactions [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, 132: 6498-6506.
- [36] ZHANG N N, Sun C, JIANG X M, et al. Single-component small-molecule white light organic phosphors [J]. *Chemical Communications*, 2017, 53: 9269-9272.
- [37] GUO G C, YAO Y G, WU K C, et al. Studies on the structure-sensitive functional materials [J]. *Progress in Chemistry*, 2001, 13: 151-155.
- [38] GUO S P, CHI Y, GUO G C. Recent achievements on middle and far-infrared second-order nonlinear optical materials [J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2017, 335: 44-57.
- [39] LIU B W, ZHANG M Y, JIANG X M, et al. Large second-harmonic generation responses achieved by the dimeric $[\text{Ge}_2\text{Se}_4(\mu\text{-Se}_2)]_4$ -functional motif in polar polyselenides $\text{A}_4\text{Ge}_4\text{Se}_{12}$ (A=Rb, Cs) [J]. *Chemistry of Materials*, 2017, 29: 9200-9207.

(上接第 56 页)

参 考 文 献

- [1] 李祝龙,丁小军,赵述曾,等.沥青混合料应用中的环境保护[J].*交通运输工程学报*,2004(4):1-4.
- [2] 刘至飞,吴少鹏,陈美祝,等.温拌沥青混合料现状及存在问题[J].*武汉理工大学学报*,2009,31(4):170-173.
- [3] 纪小平,孙云龙.Sasobit 温拌沥青混合料的试验研究[J].*武汉理工大学学报*,2010,32(14):75-78.
- [4] 王朝辉,陈姣,侯明.道路常用温拌改性剂现状与路用性能评价[J].*材料导报*,2016,30(7):102-108,137.
- [5] 杨航.掺温拌剂的沥青及其混合料性能研究[D].长沙:长沙理工大学,2010.
- [6] 王文奇,邱延峻,郭玉金,等.有机降黏型温拌沥青添加剂发展现状及展望[J].*化工新型材料*,2017,45(4):210-212.
- [7] CAPITAO S D, PICADO-SANTOS L G, MARTINHO F. Pavement engineering materials: Review on the use of warm-mix asphalt[J]. *Construction and Building Materials*, 2012, 36: 1016-1024.
- [8] 左锋,叶奋.国外温拌沥青混合料技术与性能评价[J].*中外公路*,2007(6):164-168.
- [9] KIM H H, JEONG K D, LEE M S, et al. Effect of FT paraffin wax contents on performance properties of crumb rubber-modified asphalt binders[J]. *American Society of Civil Engineers*, 2015(3): 11-15.
- [10] 张战军.温拌橡胶沥青发展现状及展望[J].*炼油与化工*.2021,32(1):1-5.
- [11] 郭胜龙.新型温拌沥青改性剂的研制和性能研究[D].武汉:武汉科技大学,2015.
- [12] 贺海,王朝辉,孙晓龙,等.新型温拌改性沥青的研发及其路用性能[J].*建筑材料学报*,2014,17(5):927-932.
- [13] PROWELL B, HURLEY G, CREWS E. Field performance of warm mix asphalt at the NCAT test track. [J]. *Journal of the Transportation Research Board*.2007(98): 96-102.
- [14] 秦永春,黄颂昌,徐剑,等.基于表面活性剂的温拌 SMA 混合料性能[J].*建筑材料学报*,2010,13(1):32-35.
- [15] 何永泰,李炜,雷俊安,等.不同温拌剂对沥青及混合料性能的影响研究[J].*公路*,2020(9):59-64.
- [16] 王岚,李冀,桂婉妹.表面活性剂对温拌胶粉改性沥青高低温性能的影响[J].*材料导报*,2019,33(6):986-990.
- [17] 魏西莲,桑青,石成法.一类新型表面活性剂表面活性的研究[J].*聊城师院学报(自然科学版)*,1996(3):47-49+56.
- [18] 时敬涛,范维玉,赵品晖,等.Sasobit 温拌剂对高黏沥青流变性能的影响[J].*中国石油大学学报(自然科学版)*,2020,44(6):141-148.