

文章编号:1001-7372(2021)10-0045-15

聚氨酯前驱体基化学改性沥青及其改性机理

李添帅¹, 陆国阳², 梁 栋³, 张 洋⁴, 徐加秋¹, 罗 桑⁵,
王大为^{*1,6}, 洪 斌¹, OESER Markus^{1,6}

(1. 哈尔滨工业大学 交通科学与工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150090; 2. 香港理工大学 土木与环境工程系, 香港 999077; 3. 巴斯夫聚氨酯特种产品(中国)有限公司, 上海 200137; 4. 吉林省交通规划设计院, 吉林 长春 130021; 5. 东南大学 智能运输系统研究中心, 江苏 南京 210096;
6. 亚琛工业大学 道路工程研究所, 北莱茵-威斯特法伦 亚琛 52074)

摘要:环保耐久材料的研究与应用对实现道路工程可持续发展具有重大的意义,采用以异氰酸酯为活性官能团的聚氨酯前驱体基反应型改性剂(PRM)制备改性沥青在环境保护和性能提升方面展现出了显著价值。采用“微观-介观-宏观”的跨尺度表征方法,对PRM改性机制进行了详细分析。通过与SBS改性沥青进行对照,评价了PRM改性沥青的流变学性能和抗热氧老化性能,明确了PRM改性沥青混合料的路用性能。研究结果表明:PRM改性过程存在明显化学变化,依托于改性过程中生成的氨基甲酸酯和脲等官能团,能够在沥青内部建立基于沥青质组分的共价交联网络结构。这一过程不仅促使沥青组分发生选择性聚集和沥青质重新构型,同时增大了沥青的表面自由能,从而获得更加稳定的内部结构。PRM改性沥青较基质沥青温度敏感性有所降低,展现出了良好的抵抗高温永久变形、抵抗疲劳破坏、抵抗低温开裂和抵抗热氧老化的能力。与SBS改性沥青相比,PRM在提升沥青高温性能、抗疲劳性能和抗热氧老化性能方面具有明显优势,并有望将改性沥青生产温度降低至140℃~150℃。结合沥青混合料路用性能测试结果,2.5%改性剂掺量PRM改性沥青混合料展现了与4%改性剂掺量SBS改性沥青混合料相当的低温性能、更好的高温性能和水稳定性,PRM在提升沥青混合料路用性能方面具有显著优势。

关键词:道路工程;聚氨酯前驱体基化学改性沥青;试验研究;改性机理;材料性能;对比分析

中图分类号:U414 **文献标志码:**A

Polyurethane-precursor-based Chemically Modified Asphalt and Its Modification Mechanism

LI Tian-shuai¹, LU Guo-yang², LIANG Dong³, ZHANG Yang⁴, XU Jia-qiu¹,
LUO Sang⁵, WANG Da-wei^{*1,6}, HONG Bin¹, OESER Markus^{1,6}

(1. School of Transportation Science and Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, Heilongjiang, China; 2. Department of Civil and Environmental Engineering, Hong Kong Polytechnic University, Hong Kong 999077, China; 3. BASF Polyurethane Specialties (China) Company Ltd., Shanghai 200137, China; 4. Jilin Traffic Planning and Design Institute, Changchun 130021, Jilin, China; 5. Intelligent Transportation System Research Center, Southeast University, Nanjing 210096, Jiangsu, China; 6. Institute of Highway Engineering, RWTH Aachen University, Aachen 52074, North Rhine-Westphalia, Germany)

收稿日期:2021-04-14

基金项目:国家重点研发计划项目(2019YFE0116300);黑龙江省自然科学基金重点项目(JJ2020ZD0015);

国家自然科学基金青年科学基金项目(51908165);中国博士后创新人才支持计划项目(BX20180088)

作者简介:李添帅(1992-),男,河北保定人,工学博士研究生,E-mail:17b932006@stu.hit.edu.cn。

*通讯作者:王大为(1981-),男,黑龙江绥芬河人,教授,博士研究生导师,工学博士,E-mail:dawei.wang@hit.edu.cn。

Abstract: The research and application of the eco-friendly and durable materials are of great significance to realize the sustainable development of road engineering. The preparation of modified asphalt with Polyurethane-precursor-based Reactive Modifier (PRM) with isocyanate as the active functional group shows significant values in environmental protection and performance improvement. The cross-scale (micro-meso-macro) characterization method was used to clarify the modification mechanism of PRM in detail. Compared with SBS modified asphalt, the rheological mechanical properties and thermal-oxidative aging resistance of PRM modified asphalt were characterized, and the road performance of PRM modified asphalt mixture was evaluated. The results show that there are obvious chemical changes in the modification process with PRM. Based on the urethane and urea functional groups formed in the modification process, the covalent crosslinking network structure based on the presence of asphaltene components can be established in asphalt. This process not only promotes the selective aggregation of asphalt fractions and the reconfiguration of asphaltenes, but also increases the surface free energy of asphalt, so as to obtain a more stable internal structure. The temperature sensitivity of PRM modified asphalt is lower than that of base asphalt, showing good resistance to high-temperature permanent deformation, fatigue damage, low-temperature cracking and thermal-oxidative aging. Compared with the SBS modified asphalt, PRM has obvious advantages in improving high-temperature performance, fatigue resistance and thermal-oxidative aging resistance of asphalt. Besides, it is expected to reduce the production temperature of modified asphalt to 140 °C-150 °C. Combined with the test results of pavement performance of asphalt mixture, PRM modified asphalt mixture with 2.5% concentration shows equivalent low-temperature performance as well as better high-temperature performance and water stability as SBS modified asphalt mixture with 4% concentration. PRM has significant advantages in improving pavement performance of asphalt mixture.

Keywords: road engineering; polyurethane-precursor-based chemically modified asphalt; experimental research; modification mechanism; material performance; comparative analyses

Received 14 Apr. 2021

Funding: National Key R & D Program of China (2019YFE0116300); Natural Science Foundation of Heilongjiang Province of China (JJ2020ZD0015); National Natural Science Foundation of China (51908165); China Postdoctoral Science Foundation Funded Project (BX20180088)

*Corresponding author. *E-mail address:* dawei.wang@hit.edu.cn.

<https://doi.org/10.19721/j.cnki.1001-7372.2021.10.004>

0 引言

近年来,中国交通基础设施建设迅速发展,对路面工程材料提出了更高要求。针对现阶段聚合物(如SBS,橡胶粉等)改性沥青多采用物理共混方式实现改性剂与沥青共融,并未发生明显化学反应,存在制备温度高、生产能耗大、改性剂用量多、热储存稳定性差、制备工艺复杂、大气污染物排放严重等难题,研发环保、耐久、节能型改性沥青材料成为当前道路工程研究的重要内容之一。其不仅是保证道路工程可持续发展的有效措施,同时能够有效助力实

现道路工程的“碳中和”目标。为此,以温拌改性技术(如温拌泡沫沥青法、有机添加剂法、乳化沥青法、沥青-矿物法等)和化学改性技术(如多聚磷酸法、硫磺颗粒法)为代表的新型改性沥青制备方法被得以研究应用。然而,温拌助剂的加入并未使得聚合物改性剂含量降低,且大多对沥青混合料的低温性能有负面影响。此外,现有温拌剂价格昂贵,致使道路初建成本提高,严重阻碍了温拌沥青混合料的推广与应用^[1-4]。多聚磷酸等化学改性剂的加入,虽然使得沥青混合料的高温性能有显著提升,但使其低温性能和水稳定性能劣化,需要额外添加抗剥落剂等

外掺助剂以保证其路用性能^[5-8]。因此,开发新型液体化学改性剂用以制备高性能改性沥青,在环境保护和性能提升方面具有显著价值^[9-12]。

采用液体化学改性剂进行沥青改性时,由于液-液共混较液-固共混在材料制备层面更为容易,可不必使用胶体磨对固体聚合物改性剂进行研磨以保证其充分细化,能够有效简化生产工艺,降低设备成本。同时,由于不必采用高温条件以保证固体聚合物改性剂在沥青中充分扩散和溶胀,在降低生产温度方面展现出明显优势,其不仅能够有效降低高温对沥青所造成的老化损伤,同时可以减少能源消耗和污染物排放。化学改性方式旨在使沥青分子与分散在其中的改性剂分子发生化学反应,并以化学键的形式在改性剂与沥青间形成强有力的三维空间网状结构,使得改性沥青的黏弹性能优势得以充分发挥,从而从根本上改善沥青的力学和路用性能。

沥青是由成分复杂的碳氢化合物及氧、硫、氮等衍生物组成的混合物,整体上存在着大量饱和、环状或芳香等结构^[13-15]。除主要组成元素碳、氢(通常占质量分数的 90% 以上)外,少量杂原子如硫、氮和氧等也存在于沥青之中。作为极性官能团的普遍组成部分:硫原子通常以硫化物、硫醇和亚砷的形式存在;氧原子通常以酮、酚和少量羧酸的形式存在;氮原子通常存在于吡咯和吡啶结构中。聚氨酯是主链上含有重复氨基甲酸酯基团的大分子聚合物的总称,就化学组成物质而言,其化学活性主要表现在异氰酸酯基团(—NCO)上^[16-17]。该基团具有重叠双键排列的高度不饱和键结构,能与各种含活泼氢的化合物反应,化学性质极为活泼^[18]。其中,最为基础的是异氰酸酯与醇类和胺类的反应。因此,聚氨酯基材料和沥青在成分组成层面具有良好的亲和性,具备进行液体改性的化学基础。

基于聚氨酯基材料的化学特征与功能特性,国内外学者对聚氨酯基改性沥青开展了研究。Singh 等^[19]以甲苯二异氰酸酯生产过程中产生的废渣为改性材料,研究了其对沥青热力学性能和流变性能的影响,并初步证实了异氰酸酯和沥青分子 —OH 和 —NH 等基团的化学反应参与了改性过程。后续有学者对异氰酸酯-多元醇^[20-21]、异氰酸酯-生物醇^[22-23]、异氰酸酯-纳米颗粒^[24]、纳米聚氨酯乳液^[25]、聚氨酯-岩沥青^[26]等多种形式的聚氨酯基改性沥青开展了研究,结合流变学方法和微观表征手段,对聚氨酯基改性沥青的力学性能和功能特性进行了表征和分析。研究结果表明,依托于异氰酸酯

与沥青中含杂原子官能团的反应,聚氨酯基改性存在明显化学反应及大分子间的共价交联,改性后沥青性能良好^[27]。总之,现有研究已经对聚氨酯基改性沥青的流变性能和化学性质进行了广泛分析,但缺少与传统聚合物改性沥青性能的直观对比,且改性机理仍有待进一步研究,特别是异氰酸酯基团作用下改性沥青物化性能的演化规律有待进一步明确。

聚氨酯前驱体作为聚氨酯材料合成的重要中间体,通常以液体低聚物形态存在,并具有丰富的异氰酸酯端基,是一种用于沥青化学改性的理想材料。本研究旨在明确一种以异氰酸酯为活性官能团的新型聚氨酯前驱体基反应型改性剂(Polyurethane-precursor-based Reactive Modifier, PRM)制备改性沥青的技术性能及改性机理。采用“微观-介观-宏观”的跨尺度表征方法,对 PRM 改性机理做详细分析。基于室内试验,通过与 SBS 改性沥青进行对比,明确其基础流变性能、高温性能、低温性能、抗疲劳性能、抗热氧老化性能以及混合料路用性能,从而为聚氨酯基改性沥青材料的进一步研究和应用提供参考。

1 改性沥青制备及试验方法

1.1 试验材料

本研究选用辽宁省某化工企业生产的 70# 道路石油沥青为基质沥青,进行 PRM 改性沥青和 SBS 改性沥青的制备,其性能符合《公路沥青路面施工技术规范》(JTG F40—2004)(简称《技术规范》)对 2-2 区 A 级沥青的性能要求,主要技术性质见表 1。

PRM 由德国巴斯夫集团与笔者团队联合研发,其活性反应基团为异氰酸酯,以低聚物的形式存在,结构通式可用 OCN—R—NCO 表示,其中 R 为烃基结构。该改性剂常温(25 °C)下呈深棕色透明液体状,密度为 $1.2 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$,黏度为 $0.21 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 。参照聚合异氰酸酯的毒理分析,其属于实际无毒级,且挥发性极低,具有良好的热稳定性和抗老化性能。但在使用过程中,仍需做好必要的保护措施并避免过量接触。包装容器保持干燥密封,储存于阴凉、通风场所,远离火种、热源,避免光照。

SBS 改性剂为韩国某化工企业生产的星型和线型改性剂。2 种结构类型的 SBS 改性剂苯乙烯质量分数为 31%,密度为 $0.94 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。

1.2 改性沥青制备

在本研究中,PRM 改性沥青和 SBS 改性沥青

表1 基质沥青技术性质

Table 1 Technical Properties of Base Asphalt

技术指标		检测值	试验方法
针入度(25℃, 5 s, 100 g)/0.1 mm		67.7	T 0604—2011
15℃延度(5 cm·min ⁻¹)/cm		>100	T 0605—2011
软化点/℃		48.9	T 0606—2011
135℃布氏黏度/(Pa·s)		0.383	T 0625—2011
175℃布氏黏度/(Pa·s)		0.084	T 0625—2011
四组分质量 分数/%	饱和分	20.93	T 0618—1993
	芳香分	34.82	
	胶质	32.56	
	沥青质	11.69	
元素质量 分数/%	C	84.61	—
	H	9.89	
	N	0.61	
	S	4.39	
	O	0.50	

注:元素质量分数采用德国 Elementar Vario MICRO 元素分析仪经由燃烧法测试获取,氧元素含量由减差法获得。

采用罗斯 HSM-100L 型高速剪切乳化机制备而成。其中,PRM 改性剂的质量分数为 1.5%、2.5% 和 4%(改性剂与沥青的质量百分比,下同)。依据前期文献调研及生产实际,选取的 SBS 改性剂质量分数为 4%。

基于前期对 PRM 改性沥青材料热力学性质和工艺参数的考察,PRM 改性沥青的制备温度选定为 145℃。在制备 PRM 改性沥青时,首先将基质沥青加热并恒温至 145℃,调节搅拌速率至 300 rad·min⁻¹以下,于 20 min 内将 PRM 改性剂分批缓慢加入基质沥青中,待改性沥青液面稳定后,将剪切机转速调节至 3 000 rad·min⁻¹并保持 145℃搅拌规定时间。

在制备 SBS 改性沥青时,首先将基质沥青加热并维持至 170℃,加入 4% 掺量的 SBS 改性剂,以 1 500 rad·min⁻¹ 的速率剪切 15 min 后再继续以 4 000 rad·min⁻¹ 的速率剪切 60 min,最后在 170℃烘箱中继续溶胀 60 min。

在进行改性沥青的制备时,需保证搅拌机构(定子和转子)完全浸没于沥青试样内,且沥青液面距离搅拌机构上端的距离一致。同时,保证容器尺寸及基质沥青质量一致,以减少搅拌装置对搅拌质量的影响。

1.3 试验方法

本研究结合傅里叶变换红外光谱(Fourier Transform Infrared Spectrum, FTIR)分析、四组分(饱和分、芳香分、胶质、沥青质,即 SARA)分析、接

触角法表面自由能分析、荧光显微(Fluorescence Microscopy, FM)测试和原子力显微(Atomic Force Microscopy, AFM)测试等方法,对 PRM 改性沥青的化学官能团及结构特征、化学组分演化规律、表面微观形貌进行分析研究,进而揭示 PRM 改性机制。

采用室内对比试验的方法,利用频率扫描、多应力重复蠕变恢复(Multiple Stress Creep and Recovery, MSCR)试验、单边缺口小梁(Single Edge Notched Beam, SENB)弯曲试验及时间扫描等方法,结合旋转薄膜烘箱(Rolling Thin Film Oven, RTFO)老化试验和压力老化(Pressure Aging Vessel, PAV)试验,对 PRM 和 SBS 改性沥青的高温性能、低温性能、抗疲劳性能和抗热氧老化性能进行对比分析。

依据《公路工程沥青及沥青混合料试验规程》(JTG E20—2011)(简称《沥青及混合料试验规程》)及《公路工程集料试验规程》(JTG E42—2005)(简称《集料试验规程》)方法,进行了 AC-13 型密级配沥青混合料配合比设计,并采用车辙试验、弯曲试验、冻融劈裂试验和浸水马歇尔试验,对 PRM 和 SBS 改性沥青混合料的高温性能、低温性能及水稳定性进行对比分析。

2 PRM 化学改性机制分析

2.1 基于红外光谱的 PRM 改性产物化学结构分析

采用 Thermo Scientific Nicolet iS 50 型傅里叶变换红外光谱仪,结合衰减全反射附件(Attenuated Total Reflection, ATR),测试并收集了 PRM、基质沥青以及 2.5%PRM 改性沥青的红外光谱图像。1 200~1 800 cm⁻¹ 波长范围内的红外光谱见图 1。

由图 1 可观察到,改性后的沥青在 1 650 cm⁻¹ 处出现了 C=O(酰胺 I 带)的伸缩振动峰,无论是基质沥青抑或 PRM 改性剂均未出现。这表明基质沥青中的—NH 基团和 PRM 改性剂中的—NCO 基团生成脲基。此外,在 1 511 cm⁻¹ 和 1 310 cm⁻¹ 处可观察到的 2 条特征谱带,1 511 cm⁻¹ 处谱带归属于氨基甲酸酯基中的 N—H 弯曲振动与 CO—N 伸缩振动的耦合作用(酰胺 II 带),后者归属于 C—N 伸缩振动与 N—H 弯曲振动的耦合作用(酰胺 III 带)。此外,在 1 235 cm⁻¹ 位置处观察到了酯基 C—O 的伸缩振动谱带。这表明由于基质沥青分子的—OH 基团和 PRM 改性剂的—NCO 基团发生反应,更多的氨基甲酸酯键被激活。

红外光谱直接揭示了 PRM 改性沥青中氨基甲

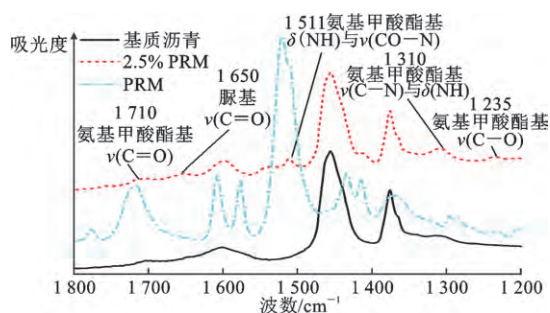
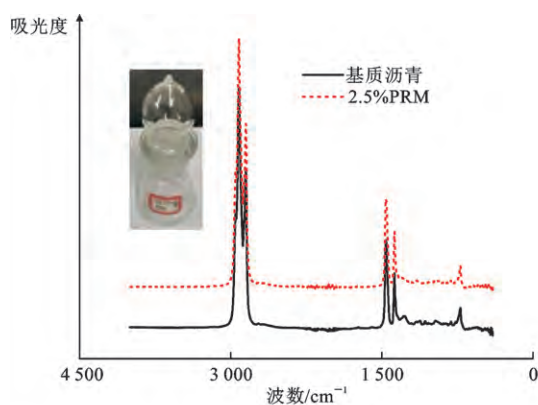
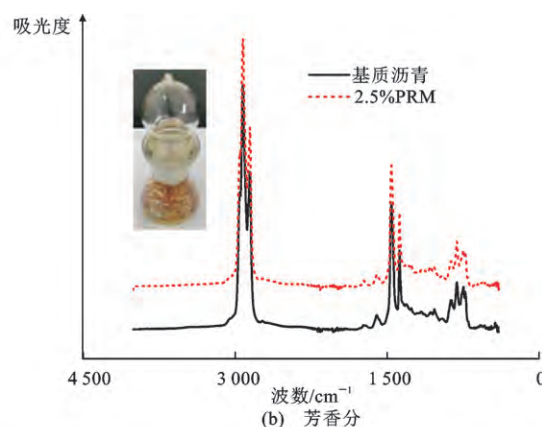


图 1 沥青与 PRM 的 FTIR 谱

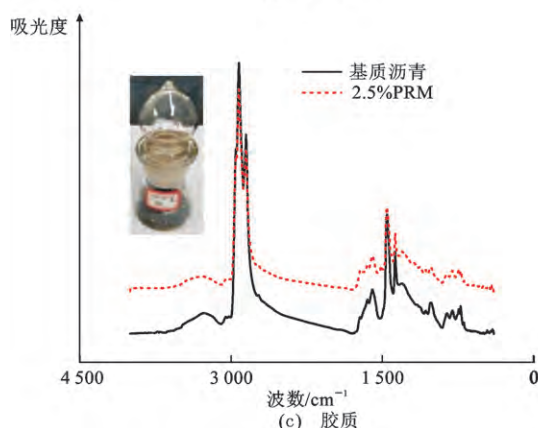
Fig. 1 FTIR Spectrums for Asphalt Binders and PRM
 酸酯基和脬基等化学产物的生成,证明了 PRM 和沥青分子之间产生了化学交联作用,从而有望获得



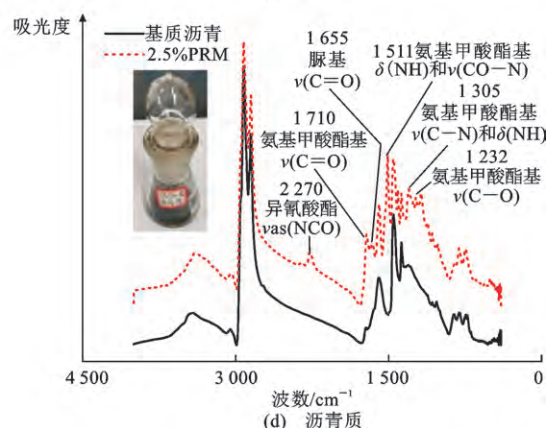
(a) 饱和分



(b) 芳香分



(c) 胶质



(d) 沥青质

图 2 基质沥青与 PRM 改性沥青四组分 FTIR 谱图

Fig. 2 FTIR Spectrums of SARA Fractions for Neat and PRM Modified Asphalt Binders

对比图 2 改性前后各组分的 FTIR 光谱图像可以发现,改性后饱和分、芳香分和胶质的吸收谱带较未改性对应组分没有明显差异,说明上述组分的化学组成没有明显变化。改性后的沥青质红外光谱图像中在 2270 cm^{-1} 位置处有一小吸收峰,表明有少量游离的异氰酸酯基团存在,在 1655 , 1511 , 1305 , 1232 cm^{-1} 等位置处观察到了与 PRM 改性沥青(图 1)特征一致的归属于脬基、氨基甲酸酯基等化学基团的特征峰。上述结果直接显示,PRM 改

更稳定的内部结构。据此可推测,在沥青中能与异氰酸酯官能团发生反应的活性基团中,吡咯、吡啶、苯酚和羧酸等基团发挥着重要作用。

为明确 PRM 改性对沥青组分的影响,依据《沥青及混合料试验规程》中 T 0618—1993 沥青化学组分试验(四组分法),采用正庚烷、甲苯、乙醇等溶液对改性前后沥青试样的饱和分、芳香分、胶质和沥青质进行了分离和提取,并做了进一步的 FTIR 分析。因沥青质为黑色脆性固体物质,胶质为具黏性半固体物质,故利用溴化钾(KBr)压片采用透射方法进行了沥青质和胶质试样的制备与测试。各组分的红外光谱见图 2。

性沥青中共价键连结构的构建基体为沥青质组分。换言之,PRM 改性沥青内部共价交联网络结构主要依托沥青质组分建立。

2.2 PRM 改性沥青化学组分演化律分析

2.2.1 四组分演化规律分析

为进一步验证 PRM 改性所引入官能团对沥青化学组成的影响,对改性前后沥青试样饱和分、芳香分、胶质和沥青质的含量(质量分数)进行了计算,结果见图 3。

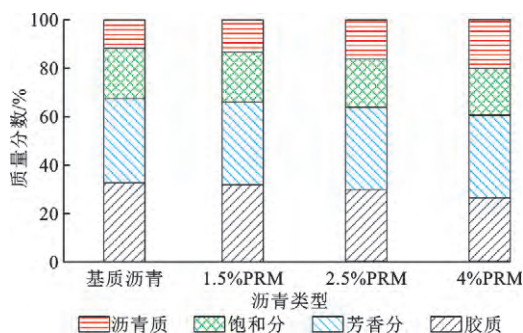


图3 基质沥青与PRM改性沥青四组分含量

Fig. 3 Content of SARA Fractions for Neat and PRM Modified Asphalt Binders

由图3可以看出,PRM的加入导致沥青质质量分数的显著增加和胶质的显著减少。4%质量分数PRM的加入使得沥青质含量由基质沥青的11.69%提升至改性沥青的20.02%,胶质含量由基质沥青的32.56%下降到26.37%。已有研究认为,沥青组分中沥青质极性最大,胶质分子结构类似于沥青质,但分子量较小,极性次之^[28]。沥青质和胶质分子上极性官能团可被认为是实现与PRM共价交联的潜在最佳靶点,故PRM的加入导致了胶质的消耗和沥青质的重新构型。

2.2.2 表面自由能分析

表面自由能的基本定义是在恒温恒压条件下使体系增加单位表面积,外界必须对体系所做的功^[29]。当液体滴在固体表面后,液体和固体的接触角与液体表面自由能、固体表面自由能以及二者的界面自由能有关,如图4所示。

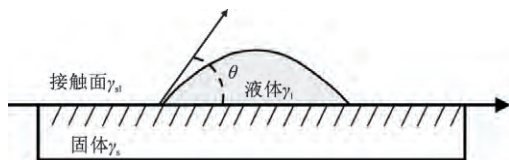


图4 液体-固体接触角示意

Fig. 4 Illustration of Contact Angle

Between Solid and Liquid

液滴在固体表面受界面间力影响处于平衡状态时,可以使用Young方程描述液体在固体上的接触角与表面自由能的关系

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

式中: γ_l 为液体的表面自由能; γ_s 为固体的表面自由能; γ_{sl} 为固-液界面的表面自由能; θ 为接触角。

Fowkes理论认为液体的表面自由能 γ_l 或固体的表面自由能 γ_s 分别由两部分组成,即

$$\gamma_l = \gamma_l^d + \gamma_l^p; \gamma_s = \gamma_s^d + \gamma_s^p \quad (2)$$

式中: γ_l^d 和 γ_l^p 分别表示液体表面自由能的色散分量(Lifshitz-Vander Waals力)和极性分量(Lewis酸碱作用力); γ_s^d 和 γ_s^p 分别表示固体表面自由能的色散分量和极性分量。

Owens和Wendt基于Fowkes理论,结合Young方程推导获得下列方程式

$$\frac{1 + \cos(\theta)}{2} \frac{\gamma_l}{\sqrt{\gamma_l^d}} = \sqrt{\gamma_s^p} \sqrt{\frac{\gamma_l^p}{\gamma_l^d}} + \sqrt{\gamma_s^d} \quad (3)$$

基于方程式(3)所示变量关系,将 $\frac{1 + \cos(\theta)}{2}$

$\frac{\gamma_l}{\sqrt{\gamma_l^d}}$ 与 $\sqrt{\frac{\gamma_l^p}{\gamma_l^d}}$ 作图并获取线性关系,所绘直线斜率的平方即为待测固体(本研究中为沥青)表面自由能的极性分量(γ_s^p),截距的平方即为待测固体表面自由能的色散分量(γ_s^d),二者分量之和即为待测固体表面自由能,计算结果见表2。

表2 基质沥青与PRM改性沥青表面自由能及其分量

Table 2 Surface Free Energies and Components for Neat and PRM Modified Asphalt Binders $\text{mJ} \cdot \text{m}^{-2}$

沥青类型	γ_s^p	γ_s^d	γ_s
基质沥青	3.89	12.66	16.55
1.5%PRM	3.96	14.47	18.43
2.5%PRM	4.07	15.81	19.88
4%PRM	4.10	17.19	21.29

由表2可以看出,不同掺量PRM改性沥青的表面自由能中非极性部分占据主要作用,且沥青表面自由能及其分量均随着改性剂掺量的增加呈现增大趋势。PRM改性剂的加入通过引入氨基甲酸酯和脲等极性官能团,促使沥青分子的活性基团与异氰酸酯官能团产生化学交联作用,从而提高了沥青的表面自由能。此外,PRM改性沥青表面自由能及其分量的提升能够在沥青-集料间获得更大的黏附功,从而有望提升沥青-集料间的黏附性能。

2.3 PRM改性沥青的微观形貌特征分析

2.3.1 基于荧光显微成像的相容性分析

利用沥青受蓝光等单色光照射发出极少量的荧光,而SBS等具有自发荧光特性的材料受激发可产生肉眼明显可见黄绿色荧光现象,荧光显微(FM)测试方法被广泛用于观测改性剂在沥青相中的分布状态。将约0.5g沥青试样滴在载玻片上,并在145℃的烘箱中加热5min,使沥青完全铺展。在干燥器内冷却至室温(19℃)后,采用OLYMPUS BX53荧光显微镜观测了改性剂在沥青试样内部分散状态,放大倍数是100倍,荧光显微图像见图5。

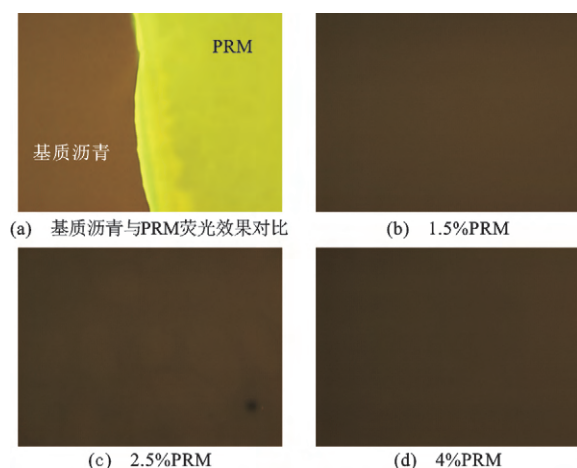


图 5 基质沥青与 PRM 改性沥青荧光显微 (FM) 图像

Fig. 5 FM Images for Neat and PRM Modified Asphalt Binders

在进行改性剂分散状态的分析前,对比了 PRM 和基质沥青的荧光显像效果。将 PRM 滴落至基质沥青表面,并移至荧光显微镜载物台上进行观测,成像结果见图 5(a),可以发现 PRM 显现出了明显的黄绿色荧光。不同于文献[30]~[32]所示 SBS 改性沥青 FM 测试结果,采用不同质量分数(1.5%、2.5%和 4%)PRM 制备的改性沥青均未发现相态分离或改性剂析出团聚现象,见图 5(b)~(d),证明 PRM 与沥青的相容性良好,能够在沥青均匀融合,形成稳定的共混体系。

2.3.2 基于原子力显微成像的表面形貌分析

采用 Bruker Dimension FastScan 型原子力显微镜(AFM)获取了轻敲模式(Tapping Mode)下沥青试样表面形貌,用于进行 AFM 分析的沥青试样制作方法同荧光显微,测试温度为 20℃,扫描区域的范围是 30 μm×30 μm,基质沥青和 PRM 改性沥青相对应的 AFM 显微图像见图 6。

如图 6(a)所示,基质沥青的 AFM 图像基本上呈现了 3 种典型的相态结构,即黑-白色条纹相间的蜂状结构(沥青质),包裹在蜂状结构周围的蜂壳结构以及分散在蜂壳结构外的间隙结构^[33]。就整体而言,分为了以蜂状结构为核心的分散相和以围绕在蜂状结构周围的轻组分为主的连续相。不同于文献[33]~[35]所述,SBS 改性剂的加入通常会使得沥青蜂状结构尺寸的减小,随着 PRM 掺量的增加,蜂状结构规模明显增大,并呈现明显的交织。当 4%质量分数 PRM 加入时,沥青试样内部的蜂状结构显现出了明显的交联状态,意味着 PRM 可以促使沥青质区域产生交联,增加硬质结构的区域范围,

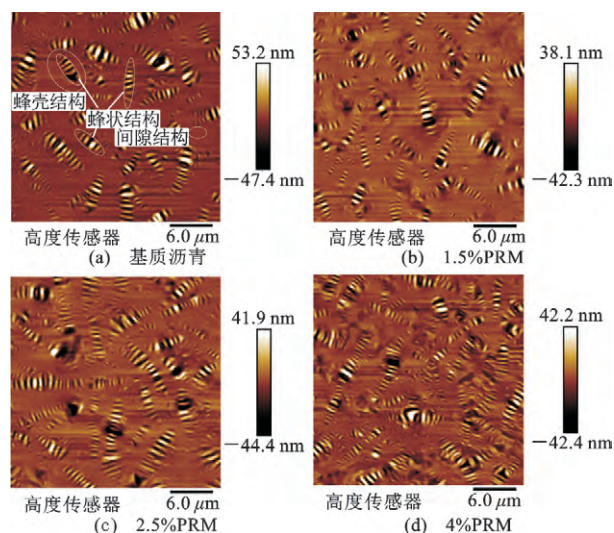


图 6 基质沥青与 PRM 改性沥青 AFM 图像

Fig. 6 AFM Images for Neat and PRM Modified Asphalt Binders

降低沥青的热敏感性,从而改善沥青的高温性能。此外,就沥青内部相态结构而言,可以观察到,当 1.5%质量分数 PRM 加入后,蜂状结构与基体颜色对比度提升。当 2.5%和 4%质量分数 PRM 加入时,间隙结构被进一步分散成了更加小的区域。由于蜂壳结构和间隙结构与胶质和芳香分等混合组分有关,上述分散现象证明了 PRM 的引入造成了沥青组分的选择性聚集。

3 PRM/SBS 改性沥青性能对比分析

3.1 频率扫描试验结果与分析

采用美国 TA 公司 Ares-G2 动态剪切流变仪测试获取了沥青试样线性黏弹性范围内的动态剪切模量($|G^*|$)和相位角(δ),扫描温度为 0℃~84℃(相邻温度间隔 12℃),扫描频率范围是 0.1~30 Hz。其中,0℃~36℃试验采用 8 mm 直径平行板和 2 mm 板间距,48℃~84℃试验采用 25 mm 直径平行板和 1 mm 板间距。以 36℃为参考温度,根据时温等效原则和 WLF(Williams-Landel-Ferry)方程,构建了基于 CAM(Christensen-Anderson-Marasteanu)模型的动态剪切模量和相位角主曲线,分别见图 7,8。CAM 模型的表达式为

$$|G^*(f, T)| = \frac{G_g}{[1 + (f_c/\alpha_T f)^k]^{\frac{m_e}{k}}} \quad (4)$$

式中: f 为加载频率; T 为测试温度; G_g 为玻璃态剪切模量; f_c 为位置参数; k 和 m_e 均为量纲一的形状参数; α_T 是与 WLF 方程相关的位移因子。

由动态剪切模量主曲线[图(7)]可以发现,

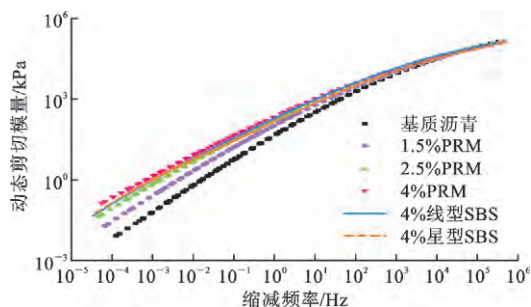


图7 沥青试样动态剪切模量主曲线(参考温度 36 °C)

Fig. 7 Master Curves of Dynamic Shear Modulus (Reference Temperature 36 °C) for Asphalt Binders

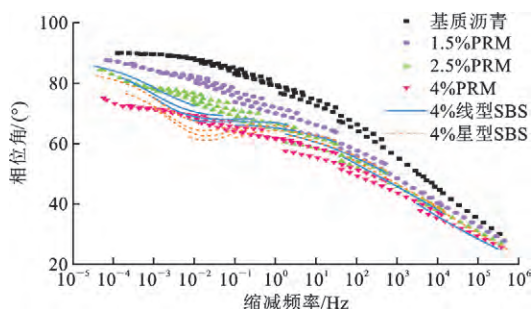


图8 沥青试样相位角主曲线(参考温度 36 °C)

Fig. 8 Master Curves of Phase Angles (Reference Temperature 36 °C) for Asphalt Binders

PRM 改性沥青在低频(对应高温)范围内动态剪切模量明显高于基质沥青,且随 PRM 掺量的增加逐渐增大,增幅逐渐减小。在高频(对应低温)范围内,PRM 改性沥青动态剪切模量接近并小于基质沥青。说明 PRM 能够有效提升沥青硬度,改善其高温条件下的抗永久变形能力。此外,与线型和星型 SBS 改性沥青相比,4%改性剂质量分数的 PRM 改性沥青在低频范围的动态剪切模量已经超过同等改性剂用量 SBS 改性沥青,表明 PRM 在改善沥青高温性能方面更具优势。

由相位角主曲线[图(8)]可以发现,随着 PRM 掺量的增加,PRM 改性沥青相位角呈现明显的降低,且低频范围内相位角降低幅度较高频范围更大,说明 PRM 提升了基质沥青的弹性响应。结合动态剪切模量主曲线[图(7)]可以看出,就整体缩减频率范围内,PRM 改性沥青动态剪切模量和相位角的变化幅度小于基质沥青,PRM 用量越大,变化幅度越小。PRM 改性沥青内部共价网络结构的形成和重质组分含量的增加不仅能够显著提升沥青的高温性能,同时有效降低了沥青的温度敏感性。作为聚合物弹性网络结构形成或分子链缠结的标志,在约 $10^{-3} \sim 10^0$ Hz 的缩减加载频率范围内,SBS 改性沥

青相位角主曲线呈现了明显的平台区,显示出了聚合物改性沥青的典型特性。与 SBS 改性沥青相比,PRM 改性沥青相位角主曲线同样在相关加载频率范围展现出明显波动与平台,这说明 PRM 与沥青分子产生了交联,并在此区域发生相态转变。但由于 PRM 的链段长度较 SBS 更短,网络结构的构建尺度更小,使得相位角平台区没有 SBS 改性沥青明显。

3.2 多应力重复蠕变恢复试验结果与分析

依据 ASTM D7405 规定方法,采用多应力重复蠕变恢复(MSCR)试验对改性沥青高温性能进行了评价。在 0.1 kPa 剪切载荷下进行前 10 个循环的蠕变和恢复(1 s 剪切蠕变和 9 s 蠕变恢复),然后在 3.2 kPa 剪切载荷水平下对同一试样进行后 10 个循环的蠕变和恢复。本试验温度为 60 °C,计算得到的不同剪切荷载作用下的恢复率(R)和不可恢复蠕变柔量(J_{nr})见图 9。

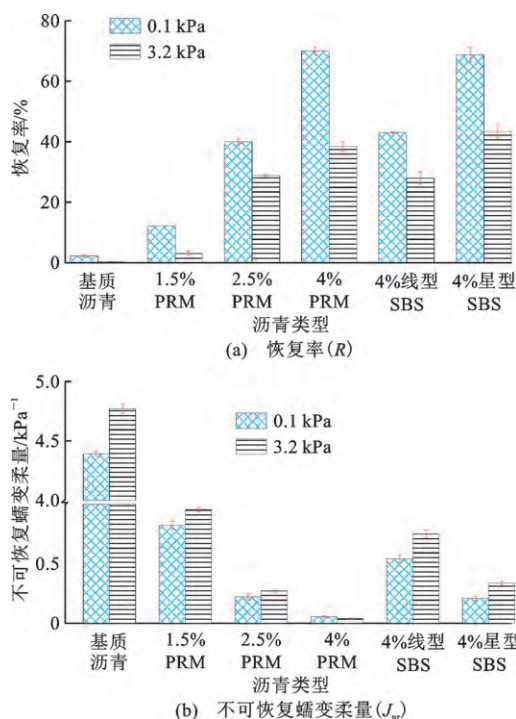


图9 沥青试样多应力重复蠕变恢复试验(MSCR)结果

Fig. 9 Multiple Stress Creep Recovery (MSCR) Test Result for Asphalt Binders

由图 9 可明显看出,所有沥青试样在 3.2 kPa 时恢复率都远低于 0.1 kPa 时恢复率,表明蠕变应力水平的增加导致永久变形的增加。此外,由于应力水平的增加导致了不可逆变形增加和恢复率的降低,在 3.2 kPa 时出现了较高的不可恢复蠕变柔量。基质沥青在 0.1 kPa 和 3.2 kPa 应力水平下具有极

低的恢复率和较高的不可恢复蠕变柔量,PRM 的加入提高了两个应力水平下恢复率并降低了不可恢复蠕变柔量,且这一趋势随着 PRM 用量的增加而增大,增幅逐渐减小,表明 PRM 有效提升了沥青材料的弹性恢复能力和抵抗高温永久变形能力。就 SBS 改性沥青而言,星型 SBS 改性沥青较线型 SBS 改性沥青展现出更好的高温性能。与 SBS 改性沥青对比可以发现,当 PRM 用量达到 2.5% 时,PRM 改性沥青的两级应力水平下的 J_{nr} 已经小于 SBS 改性沥青, R 达到了与线型 SBS 改性沥青相当的水平,意味着较低掺量的 PRM 能够发挥出良好的弹性恢复能力和高温抗变形能力。上述结果证明了 PRM 与沥青基体形成的交联体系能够显著提升其在高温下抵抗变形的能力,从而有效改善沥青材料的高温性能。

3.3 单边缺口小梁弯曲试验结果与分析

基于断裂力学理论,单边缺口小梁 (SENB) 弯曲试验被广泛用于评价材料的抗裂性能及断裂韧性评价。研究表明,基于断裂力学的 SENB 试验更能体现沥青胶结料的低温抗裂性,特别是改性沥青材料在大应变条件下的断裂行为^[36-38]。利用哈尔滨工业大学研制的 SENB 装置^[39],对沥青试件的低温断裂行为进行了评价,如图 10 所示。

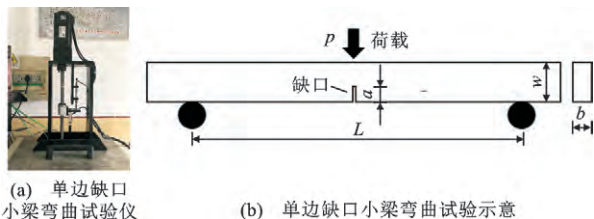


图 10 沥青试样单边缺口小梁 (SENB) 弯曲试验示意

Fig. 10 Illustration of Single Edge Notched Beam

(SENB) Bending Test for Asphalt Binders

本试验试件采用弯曲梁流变试验预制切口小梁模具制备而成,试件尺寸为 12.7 mm (高) × 6.35 mm (宽) × 127 mm (长)。测试前,将冷却脱模后的试件置于乙醇恒温水浴中并恒温保持 60 min 后,安放于支架上进行测试。支点间距 $L=110$ mm,预制缺口深度 $a=2.8$ mm。在本试验中,以 $0.05 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ 的速率向梁的顶部中心施加荷载,程序将自动记录随时间变化的荷载和位移值。本试验每组设置 5 个平行试件,测试温度为 -18°C 和 -24°C ,选用断裂能 (G_f) 进行沥青试件的断裂行为评估。 G_f 的计算见式 (5),测试结果见图 11。

$$G_f = \frac{W_f}{A_{\text{lig}}} \quad (5)$$

式中: $W_f = \int p du$ 为自试件受力变形至断裂破坏过程荷载-挠度曲线下的总面积; p 为作用力; u 为加载点处的竖向位移; $A_{\text{lig}} = b(w-a)$ 为韧带面积。

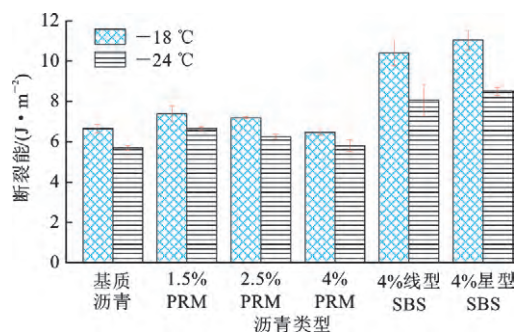


图 11 不同温度下沥青试样的断裂能

Fig. 11 Fracture Energies of Asphalt Binders at Different Temperatures

根据材料损伤理论,当试件加载过程中累积能量大于临界极限时,发生即失效。图 11 所示断裂能结果显示,PRM 改性沥青的断裂能随着改性剂掺量的增加呈现先增大后减小的趋势。结合上文改性机制分析可推断,PRM 改性沥青低温抗裂性能得到了提升,这可能归因于在 PRM 改性沥青中形成的交联网络。然而,较高掺量 PRM 的加入造成了以轻组分为主的连续相比比例的减小,沥青质与周围沥青分子的性质差异变大。由于交联尺度和力学强度有限,上述结果不仅降低了沥青结合料的断裂韧性,亦加重内部应力集中,致使更易产生微裂纹,故高掺量的 PRM 加入时,改性沥青材料的断裂能降低。与 SBS 改性沥青相对比,尽管 PRM 改性沥青的断裂能小于 SBS 改性沥青,但相较于基质沥青仍展现出了对低温抗裂性能良好的改善作用。

3.4 时间扫描试验结果与分析

采用应变控制模式,对经由 RTFO 和 PAV 模拟长期老化后的沥青试样进行往复剪切加载,加载频率为 10 Hz,应变水平为 5%,试验温度为 19°C 。本研究选用的疲劳性能评价指标包括经验性的 N_{f50} (模量衰减到初始 50% 时的加载次数) 和基于耗散能理论的 N_{p20} 。

耗散能理论提出疲劳试验中存在能量耗散并转换为疲劳损伤,累积耗散能比 (Dissipated Energy Ratio, DER) 是基于耗散能变化概念提出的用于表征沥青疲劳性能变化规律的指标,已有研究选用 N_{p20} 作为沥青的疲劳寿命,即以 DER 的值 R_{DER} 与加载次数 (N) 关系曲线偏离 $R_{\text{DER}} = N$ 直线 20% 的加载次数作为疲劳寿命^[40-41]。基于耗散能理论的第 i

次荷载耗散计算式为

$$\omega_i = \pi \varepsilon_i \sigma_i \sin(\delta_i) \quad (6)$$

式中: i 为疲劳试验循环荷载作用次数; σ_i 为第 i 次加载时的应力; ε_i 为第 i 次加载时的应变; δ 为第 i 次加载时相位角。

DER 的定义为前 n 次加载累积耗散能与第 n 次加载的耗散能之比, 计算式如下

$$R_{\text{DER}} = \frac{\sum_{i=1}^n \omega_i}{\omega_n} \quad (7)$$

式中: ω_n 为第 n 次加载的耗散能。

以 N_{f50} 和 N_{p20} 为疲劳破坏准则计算获得的沥青试件疲劳寿命如图 12 所示, 可以看出上述两疲劳准则下的改性沥青展现出了一致的变化规律。PRM 的加入显著提升了基质沥青的疲劳寿命, 且随 PRM 掺量的增加而增大, 但当 PRM 质量分数超过 2.5% 后, 疲劳寿命的增幅明显降低。星型 SBS 改性沥青的疲劳寿命大于线型 SBS 改性沥青, 但与 PRM 改性沥青相比, 未展现出优势。2.5% 改性剂质量分数下的 PRM 改性沥青疲劳寿命已超 SBS 改性沥青, 说明 PRM 在提升沥青材料抗疲劳性能方面展现出明显优势。

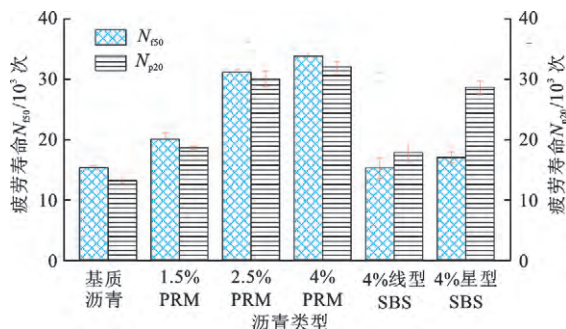


图 12 不同评价准则下沥青试样的疲劳寿命

Fig. 12 Fatigue Lives of Asphalt Binders at Different Criteria

3.5 抗老化性能试验结果与分析

相关研究表明, 基于动态模量主曲线的流变老化指数 (Rheological Aging Index, RAI) 能够有效评价沥青结合料的抗老化性能^[42-43]。依据双对数坐标系下 CAM 拟合动态剪切模量主曲线计算获取了 RAI, 如图 13 所示, 对沥青试样抵抗短期和长期热氧老化的性能进行了评价与分析。

在本研究中, 选用 10^{-4} 和 10^4 Hz 缩减频率作为积分限值, 并依据式 (8) 进行 RAI 值 I_{RAI} 的计算 (该等式仅在动态剪切模量主曲线在选定积分域内的双对数积分大于零时适用), 结果见图 14。

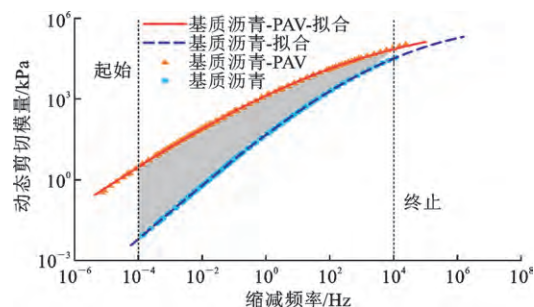


图 13 流变老化指数 (RAI) 计算示意

Fig. 13 Illustration of Calculation of Rheological Aging Index (RAI)

$$I_{\text{RAI}} = \frac{\int_{-4}^4 [\lg |G^*|(\xi_{\text{aged}}) - \lg |G^*|(\xi_{\text{unaged}})] d\xi}{\int_{-4}^4 \lg |G^*|(\xi_{\text{unaged}}) d\xi} \times 100\% \quad (8)$$

式中: ξ 为取对数后的缩减频率。

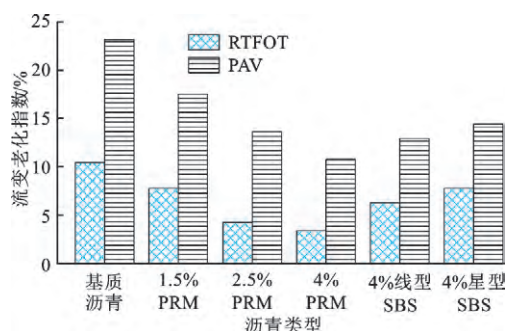


图 14 不同老化方式下沥青试样的流变老化指数 (RAI)

Fig. 14 Rheological Aging Indexes (RAI) of Asphalt Binders at Different Aging Methods

由图 14 可知, 热氧老化对改性沥青材料的老化性能有着重要的影响。相同老化条件下, PRM 改性沥青的 RAI 低于基质沥青, 说明 PRM 改性沥青的抗老化性能优于基质沥青。同时发现, 随着 PRM 用量的增加, PRM 改性沥青的老化程度降低, 且降低速率随着改性剂用量的增大而降低。2 种类型 SBS 改性沥青较基质沥青展现了更低的 RAI, 且线型 SBS 改性沥青的 RAI 小于星型 SBS 改性沥青, 展现出更好的抗热氧老化性能。与 SBS 改性沥青相比, 当 PRM 质量分数达到 2.5% 时, PRM 改性沥青就已达到并超过 SBS 改性沥青在抵抗热氧老化方面的优势。由于 PRM 改性过程中, 沥青分子中的端羟基等活性官能团 (如苯酚、苯甲醇等) 有望与异氰酸酯官能团反应并被消耗, 在一定程度上减少了热氧老化的潜在靶点, 故老化过程中 PRM 改性沥青中生成的含羰基老化产物会减少, 使得 PRM 改性沥青的老化程度小于未改性基质沥青。

4 PRM/SBS 改性沥青混合料性能对比分析

4.1 配合比设计

选定细粒式 AC-13 为混合料级配类型,并结合上述分析,采用 2.5%质量分数 PRM 制备改性沥青混合料(拌和温度为 160 ℃)。通过与基质沥青混合料、SBS(改性剂质量分数为 4%)改性沥青混合料性能进行对比试验,明确了 PRM 改性沥青混合料的路用性能。

为减少试验过程中数据的变异性,根据《集料试验规程》对粗细集料进行逐档筛分。采用《技术规范》中规定的级配中值为设计级配,以 0.5%为变化间隔选取 5 种沥青用量,依据马歇尔设计方法进行配合比设计并确定最佳沥青用量,各最佳沥青用量下的沥青混合料力学及体积指标见表 3。

表 3 最佳沥青掺量下沥青混合料的力学体积指标

Table 3 Volume and Mechanical Parameters of Asphalt Mixtures at Optimal Asphalt Contents

混合料类型	最佳沥青用量/%	毛体积密度/(g·cm ⁻³)	空隙率/%	沥青饱和度/%	稳定度/kN	流值/0.1 mm
基质沥青	5.0	2.481	3.52	74.61	12.2	32.2
2.5%PRM	5.1	2.477	3.64	74.14	15.0	36.6
4%线型 SBS	5.1	2.473	3.67	74.16	14.9	36.2
4%星型 SBS	5.1	2.475	3.60	74.54	15.8	38.1

4.2 路用性能对比分析

4.2.1 高温性能试验结果及分析

在高温环境下,沥青路面承受车辆荷载的反复作用,易产生车辙、推移、拥包等永久变形,从而严重影响路面平整性及行车舒适性,因此需保证良好的高温稳定性能。依据《沥青及混合料试验规程》,采用轮碾法成型沥青混合料试件(T 0703—2011),并进行标准工况下的车辙试验(T 0719—2011)。试件尺寸是 300 mm(长)×300 mm(宽)×50 mm(厚),测试温度为 60 ℃,往返碾压速度 42 次·min⁻¹,试验轮与试件的接触压强为 0.7 MPa,碾压行走时间为 60 min。试验结果见图 15。

车辙试验结果显示,2.5%PRM 改性沥青混合料的动稳定度为 3 729 次·mm⁻¹,60 min 车辙深度为 1.58 mm,远超《技术规范》对夏炎热-冬冷/冬温区(1-3/4 区)高速公路和一级公路密级配沥青混合料要求(2 800 次·mm⁻¹),显著提升了沥青混合料高温性能。与 SBS 改性沥青对比,2.5%质量分数 PRM 改性沥青混合料的动稳定度和车辙深度指标略优于 4%质量分数 SBS 改性沥青混合料,说明

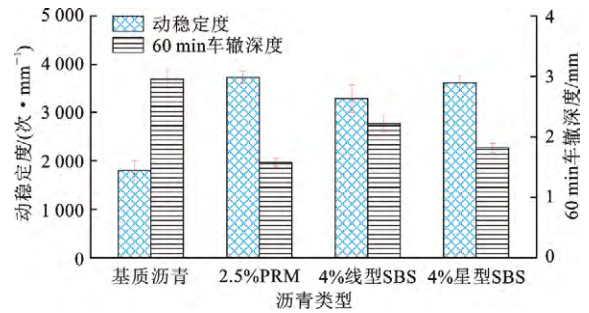


图 15 沥青混合料试样动稳定度和 60 min 车辙深度

Fig. 15 Dynamic Stabilities and 60 min Rutting Depths for Asphalt Mixtures

PRM 在提升沥青混合料高温性能方面具有明显优势。

4.2.2 低温性能试验结果及分析

低温性能是沥青混合料重要性能之一,良好的低温抗裂性能能够有效避免早期病害的发生,对于寒区沥青路面意义重大。依据《沥青及混合料试验规程》,采用轮碾法成型沥青混合料板块并切割棱柱体试件,并进行标准工况下的弯曲试验(T 0715—2011)。试件尺寸是 250 mm(长)×30 mm(宽)×35 mm(高),在 UTM 万能试验机上进行加载。测试温度为 -10 ℃,加载速率是 50 mm·min⁻¹,支点间距为 200 mm。试验结果见表 4 所示。

表 4 沥青混合料试样小梁弯曲试验测试结果

Table 4 Beam Bending Test Result for Asphalt Mixtures

混合料类型	最大弯拉应变/ 10^{-6}	抗弯拉强度/MPa	弯曲劲度模量/MPa
基质沥青	2 376	7.53	3 291.52
2.5%PRM	3 220	8.82	2 860.77
4%线型 SBS	3 194	8.73	2 733.10
4%星型 SBS	3 407	10.33	3 030.78

沥青混合料的最大破坏弯拉应变和抗弯拉强度越大,表明其抵抗变形和荷载破坏能力越大,低温抗裂性能越好。弯曲试验试验结果显示,2.5%质量分数 PRM 改性沥青混合料的最大弯拉应变为 $3\,220\times10^{-6}$,抗弯拉强度为 8.82 MPa,弯曲劲度模量为 2 860.77 MPa。PRM 的加入导致混合料的最大弯拉应变和抗拉强度均呈现一定程度的提高,说明 PRM 有效提升了混合料的低温抗裂性能。与 4%质量分数 SBS 改性沥青混合料相比较,其最大弯拉应变虽未及星型 SBS 改性沥青,但与线型 SBS 持平,说明 PRM 改性沥青混合料展现出了良好的低温抗裂性能。

4.2.3 水稳定性性能试验结果及分析

水损害是沥青路面常见病害之一,沥青与集料

间良好的黏附性对于保证沥青混合料水稳定性能尤为重要,特别是对于降雨丰富地区。依据《沥青及混合料试验规程》,采用浸水马歇尔试验(T 0709—2011)和冻融劈裂试验(T 0729—2000)分别对沥青混合料的水稳定性能进行评价。其中,浸水马歇尔试验试件于 60 °C 恒温水槽中的保温时间为 48 h。冻融劈裂试件采用马歇尔击实仪双面击实各 50 次,真空饱水(T 0717—1993)处理后进行冻融循环(置于-18 °C 条件下保持 16 h 后,于 60 °C 恒温水槽保温 24 h,最后于 25 °C 恒温水槽保温不少于 2 h),之后进行劈裂试验。试验结果见图 16。

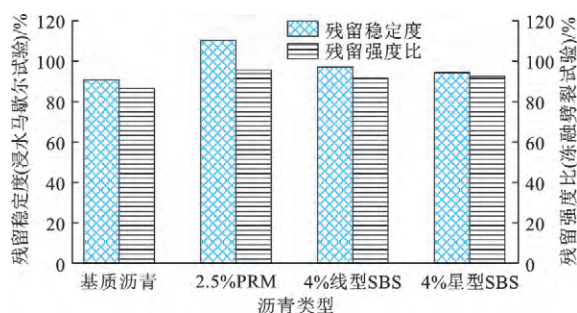


图 16 沥青混合料试样残留稳定度和残留强度比

Fig. 16 Residual Stabilities and Splitting Strength Ratios for Asphalt Mixtures

浸水马歇尔试验和冻融劈裂试验测试结果显示,PRM 改性沥青混合料的残留稳定度和残留强度比分别是 110.05% 和 95.56%,相较于基质沥青混合料有着显著的提升,且明显优于 SBS 改性沥青混合料。说明 PRM 的加入能够有效提升沥青混合料抵抗水损害的能力,改善其水稳定性能。如沥青试样表面自由能测试结果分析所论述,PRM 的加入使得沥青的极性增强,并增大了沥青表面自由能。依托分布于沥青表面的极性基团和非极性的碳氢基团,发挥了抗剥落剂作用,从而提升了沥青-集料界面黏附能力,促使沥青与集料的抗水损害能力增强^[44]。

5 结 语

本文结合化学结构及微观形貌表征手段,对 PRM 改性机理做了详细分析。基于室内试验,通过与 SBS 改性沥青进行对比,明确了 PRM 改性沥青及其混合料的力学与路用性能,得到如下结论:

(1)PRM 改性过程中存在氨基甲酸酯基和脲基等化学产物的生成,故沥青组分中吡咯、吡啶、苯酚、羧酸等基团对化学改性过程发挥着重要作用。通过与沥青分子活性基团产生化学交联作用,PRM 的引

入不仅促使沥青组分发生选择性聚集并建立基于沥青质组分的交联结构,同时增大了其表面自由能,形成具有稳定结构的共混体系,从而有效改善了沥青材料的力学性能。

(2)受化学改性及其所致热氧老化潜在靶点减少的影响,PRM 改性沥青较基质沥青温度敏感性有所降低,并展现出了良好的抵抗高温永久变形能力、抵抗疲劳破坏能力和抵抗低温开裂能力。与 SBS 改性沥青相比,PRM 在提升沥青高温性能、抗疲劳性能和抵抗热氧老化性能方面具有明显优势。

(3)混合料试验结果显示,PRM 能够有效提升沥青混合料的高温性能、低温性能和水温定性能。2.5% 改性剂质量分数的 PRM 改性沥青混合料展现了与 4% 改性剂质量分数的 SBS 改性沥青混合料具有相当的低温性能,并具有更好的高温性能和水稳定性能,PRM 在提升沥青混合料路用性能方面具有显著优势。

(4)采用 PRM 制备改性沥青有望将生产温度降低至 140 °C~150 °C,可有效地减少高温对基质沥青造成的损伤,并减少能源消耗和污染物排放,在简化生产工艺、提升沥青性能和降低生产温度方面具有独特的优势,是一种环保、经济、理想的沥青改性材料,符合新时期道路工程可持续发展的要求和碳中和科技创新的需要。

(5)PRM 改性沥青具有路用性能好、生产工艺简单、储存稳定性高和生产温度低等特点。考虑到 PRM 改性沥青的改性剂用量为 2.5%,远小于 4% 的 SBS 改性剂用量,从材料组成角度保守估计生产每吨 PRM 改性沥青的价格与 SBS 改性沥青持平。由于 PRM 改性沥青具有较低的制备温度,故 PRM 改性沥青的生产成本有望进一步降低。

(6)后续将结合国内外研究现状,明确基质沥青对改性效果的影响,并结合化学分析、分子结构和分子模拟等手段,对其改性机理做进一步深入研究。此外,将通过铺筑试验路段对 PRM 的应用可行性做进一步验证,并对施工过程的技术要点进行总结,以期今后 PRM 改性沥青的大规模应用奠定基础。

参考文献:

References:

- [1] GUO M, LIU H Q, JIAO Y B, et al. Effect of WMA-RAP Technology on Pavement Performance of Asphalt Mixture: A State-of-the-art Review [J].

- Journal of Cleaner Production, 2020, 266: 1-8.
- [2] 王朝辉,陈 姣,侯明业.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.
- WANG Chao-hui, CHEN Jiao, HOU Ming-ye. Status and Performance Evaluation of Common Warm Mix Modifier in Road [J]. Materials Reports, 2016, 30 (7): 102-108.
- [3] YU H Y, LENG Z, DONG Z J, et al. Workability and Mechanical Property Characterization of Asphalt Rubber Mixtures Modified with Various Warm Mix Asphalt Additives [J]. Construction and Building Materials, 2018, 175: 392-401.
- [4] YU X, LENG Z, WEI T Z. Investigation of the Rheological Modification Mechanism of Warm-mix Additives on Crumb-rubber-modified Asphalt [J]. Journal of Materials in Civil Engineering, 2014, 26 (2): 312-319.
- [5] COOPER S, MOHAMMAD L N, ELSEIFI M A. Laboratory Performance Characteristics of Sulfur-modified Warm-mix Asphalt [J]. Journal of Materials in Civil Engineering, 2011, 23 (9): 1338-1345.
- [6] 曹晓娟,张振兴,郝培文,等.多聚磷酸对沥青混合料高温性能影响研究[J].武汉理工大学学报,2014,36(6):47-53.
- CAO Xiao-juan, ZHANG Zhen-xing, HAO Pei-wen, et al. Effect of Polyphosphoric Acid on the High-and-low Temperature Property of Matrix Asphalt Mixture [J]. Journal of Wuhan University of Technology, 2014, 36 (6): 47-53.
- [7] 周水文,陈 静,张 蓉,等. Thiopave 温拌改性沥青和混合料性能研究[J].石油沥青,2019,33(5):37-44.
- ZHOU Shui-wen, CHEN Jing, ZHANG Rong, et al. Study on the Properties of Thiopave Warm-mix Modified Asphalt and Mixture [J]. Petroleum Asphalt, 2019, 33 (5): 37-44.
- [8] XIAO F P, AMIRKHANIAN S, WANG H N, et al. Rheological Property Investigations for Polymer and Polyphosphoric Acid Modified Asphalt Binders at High Temperatures [J]. Construction & Building Materials, 2014, 64: 316-323.
- [9] 《中国公路学报》编辑部.中国路面工程学术研究综述·2020[J].中国公路学报,2020,33(10):1-66.
- Editorial Department of *China Journal of Highway and Transport*. Review on China's Pavement Engineering Research: 2020 [J]. China Journal of Highway and Transport, 2020, 33 (10): 1-66.
- [10] 孙大权,拾方治,周海生,等.沥青-聚合物反应性共混改性技术研究进展[J].石油沥青,2004,18(1):6-9.
- SUN Da-quan, SHI Fang-zhi, ZHOU Hai-sheng, et al. Research Progress of Asphalt-polymer Reactive Blending Modification Technology [J]. Petroleum Asphalt, 2004, 18 (1): 6-9.
- [11] ZHANG K, KEVERN J. Review of Porous Asphalt Pavements in Cold Regions: The State of Practice and Case Study Repository in Design, Construction, and Maintenance [J]. Journal of Infrastructure Preservation and Resilience, 2021, 2 (1): 1-17.
- [12] XU X, LENG Z, LAN J T, et al. Sustainable Practice in Pavement Engineering Through Value-added Collective Recycling of Waste Plastic and Waste Tyre Rubber [J]. Engineering, 2020, 7 (6): 857-867.
- [13] 徐培林,张淑琴.聚氨酯材料手册[M].北京:化学工业出版社,2002.
- XU Pei-lin, ZHANG Shu-qin. Handbook of Polyurethane Materials [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2002.
- [14] 洪 斌,陆国阳,高峻凌,等.路用聚氨酯胶结料的抗紫外老化性能[J].中国公路学报,2020,33(10):240-253.
- HONG Bin, LU Guo-yang, GAO Jun-ling, et al. Anti-ultraviolet Aging Performance of Polyurethane Binders Used in Roads [J]. China Journal of Highway and Transport, 2020, 33 (10): 240-253.
- [15] 李添帅,陆国阳,王大为,等.高性能聚氨酯透水混合料关键性能研究[J].中国公路学报,2019,32(4):158-169.
- LI Tian-shuai, LU Guo-yang, WANG Da-wei, et al. Key Properties of High-performance Polyurethane Bounded Pervious Mixture [J]. China Journal of Highway and Transport, 2019, 32 (4): 158-169.
- [16] LESUEUR D. The Colloidal Structure of Bitumen: Consequences on the Rheology and on the Mechanisms of Bitumen Modification [J]. Advances in Colloid and Interface Science, 2009, 145 (1-2): 42-82.
- [17] YANG Q L, QIAN Y, FAN Z P, et al. Exploiting the Synergetic Effects of Graphene and Carbon Nanotubes on the Mechanical Properties of Bitumen Composites [J]. Carbon, 2021, 172: 402-413.
- [18] WANG D W, LIU Q, YANG Q L, et al. Thermal Oxidative and Ultraviolet Ageing Behavior of Nanomontmorillonite Modified Bitumen [J]. Road Materials and Pavement Design, 2010, 22 (1): 121-139.
- [19] SINGH B, TARANNUM H, GUPTA M. Use of

- Isocyanate Production Waste in the Preparation of Improved Waterproofing Bitumen [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 90 (5): 1365-1377.
- [20] CARRERA V, MOISES G M, PARTAL P, et al. Novel Bitumen/Isocyanate-based Reactive Polymer Formulations for the Paving Industry [J]. Rheologica Acta, 2010, 49: 563-572
- [21] MARTÍN-ALFONSO M J, PARTAL P, NAVARRO F J, et al. Effect of Processing Temperature on the Bitumen/MDI-PEG Reactivity [J]. Fuel Processing Technology, 2009, 90 (4): 525-530.
- [22] CUADRI A A, MOISES G M, NAVARRO F J, et al. Processing of Bitumens Modified by a Bio-oil-derived Polyurethane [J]. Fuel, 2014, 118: 83-90.
- [23] XIA L, CAO D W, ZHANG H Y, et al. Study on the Classical and Rheological Properties of Castor Oil-polyurethane Pre Polymer (C-PU) Modified Asphalt [J]. Construction and Building Materials, 2016, 112(1): 949-955.
- [24] FANG C Q, YU X, YU R E, et al. Preparation and Properties of Isocyanate and Nano Particles Composite Modified Asphalt [J]. Construction and Building Materials, 2016, 119 (30): 113-118.
- [25] YU R E, ZHU X J, ZHOU X, et al. Rheological Properties and Storage Stability of Asphalt Modified with Nanoscale Polyurethane Emulsion [J]. Petroleum Science and Technology, 2018, 36 (1): 85-99.
- [26] 金鑫,郭乃胜,闫思檬,等. 聚氨酯复合改性沥青的制备与性能研究[J]. 中国公路学报, 2021, 34(3): 80-94.
- JIN Xin, Guo Nai-sheng, YAN Si-meng, et al. Preparation and Performance Evaluation on Polyurethane Composite Modified Asphalt [J]. China Journal of Highway and Transport, 2021, 34 (3): 80-94.
- [27] 金鑫,郭乃胜,尤占平,等. 聚氨酯改性沥青研究现状及发展趋势[J]. 材料导报, 2019, 33(11): 3686-3694.
- JIN Xin, GUO Nai-sheng, YOU Zhan-ping, et al. Research and Development Trends of Polyurethane Modified Asphalt [J]. Materials Reports, 2019, 33 (11): 3686-3694
- [28] MOUSAVI M, FINI E H. Moderating Effects of Paraffin Wax on Interactions Between Polyphosphoric Acid and Bitumen Constituents [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2019, 7: 19739-19749.
- [29] 张德润,罗蓉,陈彧,等. 基于表面自由能的煤直接液化残渣改性沥青性能分析[J]. 中国公路学报, 2016, 29(1): 22-28.
- ZHANG De-run, LUO Rong, CHEN Yu, et al. Performance Analysis of DCLR-modified Asphalt Based on Surface Free Energy [J]. China Journal of Highway and Transport, 2016, 29 (1): 22-28.
- [30] 康爱红,张吴红,孙立军. 基于显微形态观测的 SBS 改性沥青储存后性能评价[J]. 中国矿业大学学报, 2012, 41(6): 988-992.
- KANG Ai-hong, ZHANG Wu-hong, SUN Li-Jun. Evaluation on the Performances of Stored Sbs Modified Asphalt Based on Fluorescence Microstructure [J]. Journal of China University of Mining & Technology, 2012, 41 (6): 988-992.
- [31] 王明,刘黎萍,吴后选. SBS 改性沥青显微相态与宏观性能相关性研究[J]. 建筑材料学报, 2016, 19 (1): 119-123.
- WANG Ming, LIU Li-ping, WU Hou-xuan. Correlation Between Phase Microstructure and Macroscopic Performance of SBS Modified Bitumen [J]. Journal of Building Materials, 2016, 19 (1): 119-123.
- [32] DONG Z J, TAO Z, LUAN H, et al. Composite Modification Mechanism of Blended Bio-asphalt Combining Styrene-butadiene-styrene with Crumb Rubber: A Sustainable and Environmental-friendly Solution for Wastes [J]. Journal of Cleaner Production, 2019, 214: 593-605.
- [33] 单丽岩,张恩浩,刘爽,等. 基于原子力显微镜的沥青微观损伤机理分析[J]. 中国公路学报, 2020, 33 (10): 171-177.
- SHAN Li-yan, ZHANG En-hao, LIU Shuang, et al. Analysis of Microscopic Damage Mechanism of Asphalt Binder Through Atomic Force Microscopy (AFM) [J]. China Journal of Highway and Transport, 2020, 33 (10): 171-177.
- [34] 马翔,崔宇超,梁长哲,等. 2 种改性剂对沥青表面形貌的影响[J]. 建筑材料学报, 2017, 20 (4): 569-574.
- MA Xiang, CUI Yu-chao, LIANG Chang-zhe, et al. Effects of Two Kinds of Modifier on Surface Morphology of Asphalt [J]. Journal of Building Materials, 2017, 20 (4): 569-574.
- [35] XU J, SUN L J, PEI J Z, et al. Microstructural, Chemical and Rheological Evaluation on Oxidative Aging Effect of Sbs Polymer Modified Asphalt [J]. Construction and Building Materials, 2020, 267: 121028.
- [36] HOARE T, HESP S. Low-temperature Fracture Testing of Asphalt Binders: Regular and Modified

- Systems [J]. Transportation Research Record, 2000 (1728): 36-42.
- [37] ZHANG L, HUSSAIN B, TAN Y Q. Effect of Bio-based and Refined Waste oil Modifiers on Low Temperature Performance of Asphalt Binders [J]. Construction & Building Materials, 2015, 86: 95-100.
- [38] 王 岚,单鸣宇,常春清. 基于 DIC 技术的老化作用下温拌胶粉改性沥青胶浆低温抗裂性能研究[J]. 中国公路学报, 2020, 33(10): 265-275.
WANG Lan, SHAN Ming-yu, CHANG Chun-qing. Low Temperature Crack Resistance of Warm-mixed Crumb Rubber Asphalt Mortar Under Aging Effect based in DIC technology [J]. China Journal of Highway and Transport, 2020, 33 (10): 265-275.
- [39] 刘明鹏. 物理硬化对沥青材料低温性能影响机理研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学. 2019.
LIU Ming-peng. Study on the Influence Mechanism of Physical Hardening on Low Temperature Properties of Asphalt Materials [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2019.
- [40] BONNETTI K S, NAM K, BAHIA H U. Measuring and Defining Fatigue Behavior of Asphalt Binders [J]. Transportation Research Record, 2002 (1810): 33-43.
- [41] 罗 东,刘黎萍,孙立军,等. 布敦岩沥青改性沥青老化性能和疲劳性能评[J]. 交通科学与工程, 2016, 32 (4): 29-35.
- LUO Dong, LIU Li-ping, SUN Li-jun, et al. Evaluation of Aging and Fatigue Performance of the Buton Rock Asphalt Modified Asphalt [J]. Journal of Transport Science and Engineering, 2016, 32 (4): 29-35.
- [42] CAVALLI M C, ZAUMANIS M, MAZZAA E, et al. Effect of Ageing on the Mechanical and Chemical Properties of Binder from RAP Treated with Bio-based Rejuvenators [J]. Composites Part B Engineering, 2018, 141: 174-181.
- [43] POULIKAKOS L D, CANNONE F A, WANG D, et al. Impact of Asphalt Aging Temperature on Chemo-mechanics [J]. RSC Advances, 2019, 9 (21): 11602-11613.
- [44] 魏建明,张玉贞,张 晏,等. 抗剥落剂对沥青表面自由能的影响[J]. 中国石油大学学报: 自然科学版, 2011, 35(2): 162-165.
WEI Jian-ming, ZHANG Yu-zhen, ZHANG Yan, et al. Effect of Anti-stripping Agents on Surface Free Energy of Asphalt Binders [J]. Journal of China University of Petroleum: Edition of Natural Science, 2011, 35 (2): 162-165.