

基于物化空间交联结构的 SBS-PRM 复合改性沥青

王大为¹, 刘峻甫¹, 樊泽鹏¹, 林 娇¹, 李添帅²

(1. 哈尔滨工业大学 交通科学与工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150008; 2. 河北工业大学 土木与交通学院, 天津 300401)

摘要: 基于 SBS 改性剂和聚氨酯前驱体化学改性剂 (polyurethane-precursor chemical modifier, PRM) 潜在的物理化学空间交联特性, 制备了 SBS-PRM 复合改性沥青。通过三大指标 (针入度、软化点、延度)、动力黏度明确复合改性沥青的高黏特征; 采用频率扫描试验、多应力蠕变恢复试验、线性振幅扫描试验以及弯曲梁流变试验研究了改性沥青的流变特性; 利用傅里叶变换红外光谱、原子力显微镜和荧光显微镜解释了 SBS-PRM 物理化学复合改性机理; 最后验证了沥青混合料性能。结果表明, PRM 通过化学反应改变了沥青分子结构并提升 SBS 与沥青的相容性, 形成了空间交联结构增强沥青的黏度、抵抗高温永久变形、低温开裂和疲劳破坏的性能; 利用 SBS-PRM 复合改性沥青制备的 SMA-13 混合料具有良好的高温抗车辙、低温抗裂、抗水损性能。

关键词: 道路工程; 物理化学空间交联; 聚氨酯前驱体化学改性剂; 路用性能; 改性机理

中图分类号: U414

文献标志码: A

SBS-PRM Composite Modified Asphalt Based on Physicochemical Spatial Crosslinking Structure

WANG Dawei¹, LIU Junfu¹, FAN Zepeng¹, LIN Jiao¹, LI Tianshuai²

(1. School of Transportation Science and Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150008, China; 2. School of Civil and Transportation Engineering, Hebei University of Technology, Tianjin 300401, China)

Abstract: Based on the potential physicochemical spatial crosslinking properties of SBS modifier and polyurethane-precursor chemical modifier (PRM), the SBS-PRM composite modified asphalt was prepared. The high viscosity characteristics of the asphalt samples were clarified by penetration, softening point, ductility, and dynamic viscosity test. Rheological characterization of modified asphalts was investigated using frequency sweep test, multiple stress creep recovery test, linear amplitude

sweep test, and bending beam rheometer test. The physicochemical composite modification mechanism was explained using Fourier transform infrared spectroscopy, atomic force microscopy, and fluorescence microscopy. Finally, the pavement performance of asphalt mixtures was verified. The results show that PRM changes the molecular structure of asphalt through chemical reaction which contributes to improving the compatibility of SBS with asphalt. The formation of spatial crosslinked network structure enhances the viscosity, resistance to high-temperature permanent deformation, low-temperature cracking, and fatigue damage of asphalt. In addition, significant advantages are obtained in high temperature rutting resistance, low temperature cracking resistance, and moisture damage resistance of SMA-13 mixtures prepared with composite modified asphalt.

Keywords: road engineering; physicochemical spatial crosslinking; polyurethane-precursor-based reactive modifier; pavement performance; modification mechanism

21 世纪以来,我国公路交通基础设施发展迅速,但快速增长的交通量也对路面性能提出了挑战;早期公路设计年限的局限也导致了改扩建工程的数量持续走高^[1-2]。面向沥青路面养护,超薄磨耗层研究是主要方向之一,其特点是较薄的设计厚度(通常为 15~25 mm)即可综合改善沥青路面性能,消除路面渗水、老化、表面病害等问题^[3-4]。高性能、高耐久、高韧性的高黏改性沥青是该应用场景不可或缺的核心材料^[5-6]。

SBS 在沥青中混合溶胀并形成交联网络,具有不同力学特性的 SBS 嵌段分别赋予沥青高温下的变形回复能力和低温下的延展性^[7]。但高掺量 SBS 易发生离析并使改性沥青性能衰减,难以适配超薄磨

收稿日期: 2023-12-20

基金项目: 国家重点研发计划(2023YFB2603505)

第一作者: 王大为,教授,博士生导师,工学博士,主要研究方向为绿色功能路面。E-mail: dawei.wang@hit.edu.cn



论文
拓展
介绍

耗层的需求^[8]。基于SBS改性沥青,引进了多种改性剂或添加剂以制备高黏改性沥青,进一步增强胶结料性能和黏度^[9-11]。将橡胶粉(crumb rubber, CR)引入SBS改性沥青,制备SBS/CR复合改性沥青,可提升沥青的抗车辙性能、水稳定性和抗滑性能;但二者的改性方式均为物理共混,制备温度比常规聚合物改性沥青高,其离析问题也值得关注^[12-13]。此外,在SBS改性沥青中添加增黏剂、纤维、环氧树脂等材料也可制备高黏改性沥青;但仍存在改性剂掺量大,存在混合体系稳定性不足,制备工艺复杂等问题^[14]。采用化学改性形式,通过化学反应改变沥青分子结构特性并改善其本身的力学性能,结合SBS形成的交联网络实现物化交联网络,进一步增强沥青性能的方案值得进一步研究。

聚氨酯前驱体反应型改性剂(polyurethane-precursor-based reactive modifier, PRM)中含有丰富的异氰酸酯端基,可与沥青发生化学反应,是一种理想的化学改性剂^[15]。研究表明,PRM的靶向作用位点是沥青分子中含有氧或氮的极性官能团,沥青组分中极性较大的沥青质和胶质在化学改性过程中占主导作用。相比基质沥青,PRM掺量增加到4%(质量分数)时,沥青中的沥青质含量显著增加而胶质含量降低,表明PRM有助于沥青质、胶质的交联,形成分子量更大且占比更多的沥青质组分^[16-17]。采用物理化学混和改性方式可提升沥青性能并改善SBS与沥青的相容性^[18]。因此将PRM和SBS相结合形成“固-液-液”共混形式的沥青复合改性方案,基于

PRM引起的分子交联结构变化和SBS的空间交联网络,以求达到物理化学空间交联网络结构结合,从而制备具备高黏特性的复合改性沥青在理论上是可行的。因此,通过试验研究优化了SBS-PRM复合改性沥青的制备方式,并对沥青胶结料流变性能、微观特性,以及混合料性能进行了较为全面的研究;验证了复合改性沥青的高黏特征,明确了物化复合改性方式对于沥青及其混合料的性能提升效果和微观改性机理。

1 试验材料与方法

本研究的重点在于探究SBS-PRM复合改性沥青及其混合料的性能,采用多种试验方法从多个角度探究其改性机理和路用性能。利用包括三大指标(针入度、软化点、延度)、动力黏度和布氏黏度等传统指标,以及基于动态剪切流变仪(dynamic shear rheometer, DSR)和弯曲梁流变仪(bending beam rheometer, BBR)的流变学指标,共同评价SBS-PRM复合改性沥青性能。此外,采用原子力显微镜(atomic force microscope, AFM)、红外光谱(fourier transform infrared spectroscopy, FTIR)和荧光显微镜(fluorescence microscope, FM)试验揭示其改性机理。最后,选择SMA-13沥青混合料开展冻融劈裂试验、车辙试验、低温弯曲试验评价复合改性沥青混合料路用性能。详细的改性沥青制备方法和试验研究技术路线如图1所示。

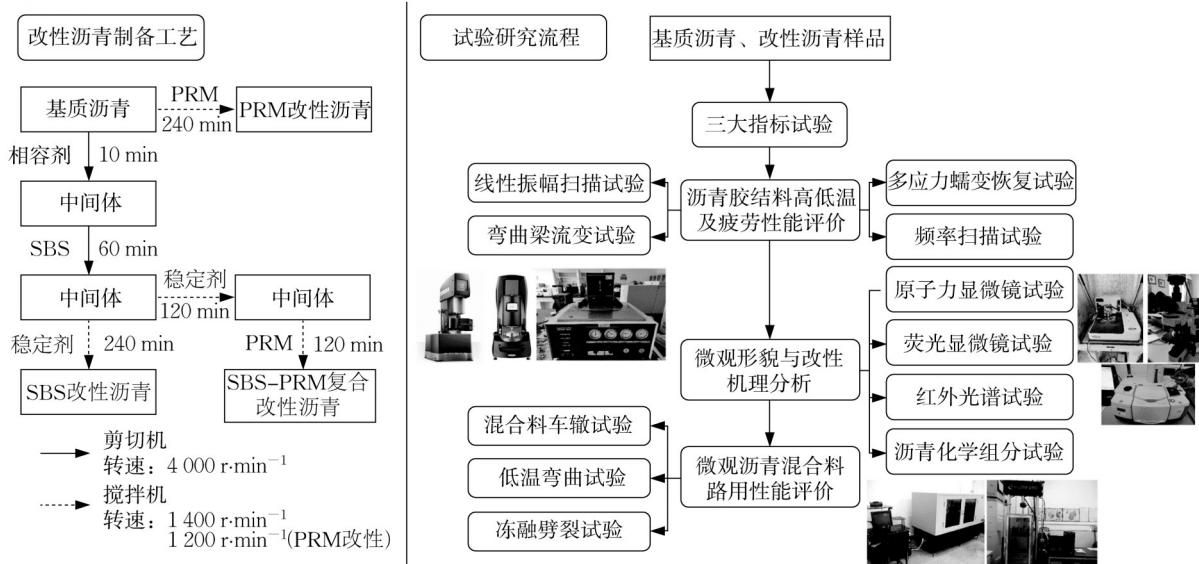


图1 技术路线图

Fig. 1 Technology roadmap

1.1 试验材料

采用山东齐鲁70号道路石油沥青、PRM改性剂、SBS改性剂、相容剂和稳定剂,开展改性沥青制备与研究。根据《公路沥青路面施工技术规范》(JTGF40—2004)(以下简称《技术规范》)中的性能指标要求,进行沥青性能测试;混合料的技术性能测试则依据《公路工程沥青及沥青混合料试验规程》(JTGE20—2011)(以下简称《试验规程》)开展。表1为基质沥青的基本技术指标测试结果。

表1 基质沥青技术指标

Tab. 1 Technical index of base asphalt

技术指标	测试结果	技术要求	测试方法
针入度(25℃)/0.1 mm	65.8	60~80	T 0604
软化点/℃	48.2	≥46	T 0606
15℃延度(5 cm·min ⁻¹)/cm	>100	≥100	T 0605
135℃布氏黏度/(Pa·s)	0.548		T 0625
175℃布氏黏度/(Pa·s)	0.117		T 0625

1.2 沥青胶结料试验方法

本研究中三大指标、动力黏度和布氏黏度试验均采用标准试验仪器开展;频率扫描、温度扫描试验采用TA ARES-G2动态剪切流变仪,其控制模式为应变控制;多应力蠕变恢复试验(MSCR)和线性振幅扫描试验(LAS)采用TA DHR-3动态剪切流变仪,其控制模式为应力控制。采用原子力显微镜、荧光显微镜和傅里叶变换红外光谱分析改性机理与微观结构。

1.2.1 基本性能指标试验

根据《试验规程》中的标准流程开展包括针入度、软化点、延度、聚合物改性沥青离析、60℃动力黏度,以及化学组分等基本性能指标试验。

1.2.2 频率扫描和温度扫描

扫描频率范围为0.1~30.0 Hz,温度范围为0~84℃(每个测试温度间隔为12℃);其中0~36℃温度范围测试所用夹具直径为8 mm,间距为2 mm;36~84℃温度范围测试所用夹具直径为25 mm,间距为1 mm。采用温度扫描试验测试沥青样品的车辙因子,测试夹具为直径25 mm的平行板,扫描温度包括58、64、70、76℃。

1.2.3 多应力蠕变恢复试验

沥青样品依照《试验规程》T 0610,通过旋转薄膜烘箱加热试验(RTFOT)进行短期热氧老化,而后依据美国州公路和运输官员协会标准AASHTO TP 70开展MSCR试验,每个样品进行3次重复试验并取平均值。试验温度选择60℃,选择0.1 kPa和3.2 kPa两个应力等级,每个应力等级分别进行10个

蠕变和恢复循环,其中蠕变加载1 s,卸载恢复9 s。

1.2.4 线性振幅扫描试验

沥青样品依照《试验规程》进行RTFOT和压力老化试验(PAV)模拟长期热氧老化,依据AASHTO TP 101开展LAS试验,试验温度为25℃,每个样品进行3次重复试验。LAS试验分为频率扫描和线性振幅扫描两部分,频率扫描频率范围为0.2~30.0 Hz;线性振幅扫描加载频率为10.0 Hz,加载时间共300 s,扫描过程中荷载振幅从0.1%增加到30.0%。根据频率扫描中沥青的流变特性和振幅扫描结果,基于黏弹性连续损伤(viscoelastic continuum damage, VECD)理论计算得到沥青的疲劳寿命。

1.2.5 弯曲梁流变试验

依据规范AASHTO T 313开展BBR试验,温度为-12℃和-18℃,所有沥青均通过RTFOT和PAV试验模拟长期老化;用模具成型尺寸为127.00 mm×12.70 mm×6.35 mm的沥青试件,重复试验3次并取平均值。

1.2.6 原子力显微镜试验

采用AFM轻敲模式(tapping mode),以30 μm×30 μm的扫描范围测试沥青样品的表面形貌。沥青试样的制作方法如下:将沥青恒温加热至充分流动状态,后将约0.5 g的沥青滴在载玻片上并置于160℃烘箱中加热直至沥青在载玻片上完全流平,冷却后即可用于AFM试验。

1.2.7 荧光显微镜试验

由于沥青和改性剂在单色光照射下的荧光特性不同,可以利用荧光显微镜观察改性剂在沥青中的分布状态。采用Zeiss Axioscope 5荧光显微镜观察不同沥青样品的荧光特性并确定改性剂在沥青样品内部的分散状态,放大倍数为200倍。

1.2.8 傅里叶变换红外光谱试验

利用Thermo Scientific Nicolet iS 50型傅里叶变换红外光谱仪,开展FTIR试验并结合衰减全反射附件(attenuated total reflection, ATR),对比分析基质沥青和改性沥青的官能团特征。FTIR试验选择扫描范围为400~4 000 cm⁻¹,光谱分辨率为4 cm⁻¹,扫描次数为16次。

1.3 沥青混合料配合比设计

SMA-13沥青混合料作为路面面层材料的性能优势已在工程中被充分验证,因此选择SMA-13作为级配类型检验复合改性沥青的路用性能。根据《试验规程》确定混合料级配如表2所示。

表2 SMA-13沥青混合料级配

Tab. 2 Gradation design for SMA-13 asphalt mixture

矿料粒径/mm	矿料级配通过百分率/%			
	上限	下限	中值	合成
16	100.0	100.0	100.0	100.0
13.2	100.0	90.0	95.0	92.6
9.5	75.0	50.0	62.5	56.8
4.75	34.0	20.0	27.0	25.0
2.36	26.0	15.0	20.5	19.6
1.18	24.0	14.0	19.0	17.2
0.6	20.0	12.0	16.0	14.9
0.3	16.0	10.0	13.0	13.1
0.15	15.0	9.0	12.0	11.9
0.075	12.0	8.0	100.0	9.4

沥青混合料制备和拌和的相关参数如表3所示。混合料制备工艺细节如下:将充分加热恒温的集料放入拌锅并加入纤维,搅拌30 s;之后加入改性沥青搅拌90 s;随后加入矿粉再次搅拌90 s。

表3 SMA-13混合料制备参数

Tab. 3 Preparation parameters of SMA-13 asphalt mixture

样品种类	矿料加热温度/°C	沥青加热温度/°C	拌和温度/°C	击实温度/°C
PRM改性沥青	160	155	155	155
SBS改性沥青	185	180	180	180
复合改性沥青	185	180	180	180

根据SBS-PRM复合改性沥青确定最佳沥青用量为5.7%,最佳沥青用量下的体积指标如表4所示。

表4 SBS-PRM改性沥青混合料体积指标

Tab. 4 Volume index of SBS-PRM modified asphalt mixture

指标类型	空隙率/%	矿料间隙率/%	沥青饱和度/%
测试结果	3.8	17	77.4
设计要求	[3,4]	≥17	[75,85]

1.4 沥青混合料试验方法

1.4.1 沥青混合料车辙试验

根据《试验规程》T 0703—2011成型沥青混合料试件,尺寸为300 mm(长)×300 mm(宽)×50 mm(厚);并按照T 0719—2011进行车辙试验评价其高温性能。试验温度为60 °C,进行3个试件的重复试验。

1.4.2 沥青混合料冻融劈裂试验

根据《试验规程》T 0702—2011,成型两组马歇尔试件,一组试件进行饱水和冻融处理,另一组试件不进行处理作为对照。根据T 0729—2000进行冻

融劈裂试验,计算残留强度比表征混合料水稳定性。

1.4.3 沥青混合料低温弯曲试验

依据《试验规程》T 0703—2011成型沥青混合料试件,并切割成250 mm(长)×30 mm(宽)×35 mm(高)的棱柱形试件。依据《试验规程》T 0715—2011进行沥青混合料弯曲试验,试验温度为-10 °C,以此表征其低温抗裂性能。进行5个试件的重复试验。

2 SBS-PRM复合改性沥青性能分析

2.1 基本性能指标

研究表明,2.5%掺量的PRM与沥青能充分反应并提升其性能,因此选择2.5% PRM(25P)改性沥青进行对比研究^[15,19]。SBS改性沥青在工程应用中常用掺量为4%~5%,研究中选择掺量为4.5% SBS(45S)的样品。经过测试比选,复合改性选择掺量为3.5% SBS/1.0% PRM(35S10P)、3.0% SBS/1.5% PRM(30S15P)的2种样品。4种样品基本性能如表5所示。结合表1可知,所有改性方式均使基质沥青的针入度降低且软化点提升,35S10P和45S对软化点的提升效果最佳,30S15P次之。35S10P和45S表现出优秀的低温延度,25P和30S15P延度则相对较低,PRM掺量提升引起的硬化对于沥青延度的影响较大。60 °C动力黏度是判断沥青高黏特性的重要参数,25P动力黏度较小,45S、35S10P、30S15P均具有较高的动力黏度,其中样品35S10P的动力黏度最大,可认为其具备高黏度特征。而175 °C的布氏黏度小于0.5 Pa·s,表明在具备良好的动力黏度的同时,其施工和易性并未受到较大影响,施工温度于普通聚合物改性沥青相近。

聚合物改性沥青在储存、运输过程中易产生离析导致沥青路用性能衰减并影响施工质量,因此采用离析试验评估储存稳定性。由表5可知,PRM的液体化学改性方式可与沥青完全混溶,离析现象十分轻微。SBS改性沥青的离析较为明显,软化点差为1.9 °C;而采用PRM复合改性后,软化点差均不超过1.0 °C。由此可见,PRM可以提升沥青与SBS改性剂之间的相容性,起到增强储存稳定性的效果。

基于上述基本性能指标可知35S10P这一样品的复合改性方案具备良好的性能,因此选择对该样品展开流变试验、微观分析和混合料性能评价,以基质沥青、25P和45SBS作为对照进行后续的试验研究。

表 5 改性沥青基本性能

Tab. 5 Basic performance of modified asphalt binder

样品类型	针入度(25℃)/ 0.1 mm	软化点/℃	延度(5℃)/cm	动力黏度(60℃)/ (Pa·s)	布氏黏度(175℃)/ (Pa·s)	离析软化点差/℃
25P	50.2	53.6	3.2	1 088	0.148	0.2
35S10P	54.1	85.4	27.6	261 881	0.443	0.9
30S15P	53.7	72.5	15.9	50 446	0.388	0.6
45S	50.4	87.3	27.5	151 205	0.503	1.9

2.2 沥青胶结料高温流变性能

2.2.1 频率扫描试验结果

以 36℃为基准参考温度,依据时温等效原理和 WLF (Williams-Landel-Ferry) 方程,构建了基于 CAM(Christensen-Anderson-Marasteanu)模型的动态剪切模量(G^*)及相位角(δ)主曲线,如图 2 所示。在代表高温的低频区间内,35S10P、45S 和 25P 的模量大于基质沥青,表明两种改性剂均能提升沥青在高温下的硬度和刚度,增强剪切载荷作用下抵抗变形的能力。3 种改性沥青相位角均明显小于基质沥青,在低频区间内相位角降低更明显,改性剂增强了沥青的弹性响应。与 25P 不同,35S10P、45S 在低频区间内存在明显的相位角减小区域和平台区域,这与 SBS 颗粒的交联、PRM 和沥青形成的分子链交联有关,深度交联微观形态使沥青在此区域内的相态发生变化,弹性性能得以更进一步的提升。

车辙因子 $G^*/\sin \delta$ 是评价沥青高温性能的流变性能参数,其值越高表示沥青抵抗高温永久变形的能力越强^[20]。沥青试样的车辙因子测试结果如表 6 所示。沥青样品的车辙因子从大到小依次是 45S、35S10P、25P;改性剂掺量不变,在两种改性方式和不同温度下,45S 和 35S10P 的车辙因子值相近。这说明加入 PRM、SBS 两种改性剂均能显著增大基质沥青的车辙因子,极大改善沥青的高温抗变形能力。

2.2.2 多应力蠕变恢复试验结果

开展 MSCR 试验,以恢复率(R)、不可恢复蠕变柔量(J_{nr})表征沥青在剪切载荷下的变形恢复能力。 R 为一个蠕变和恢复循环后,样品产生的可恢复变形在总变形量中所占的比例,体现沥青在载荷作用下的恢复能力,而 J_{nr} 则表征沥青样品抵抗永久变形的能力。较高的 R 和较低的 J_{nr} 意味着沥青具有较好的变形恢复能力和抵抗永久变形的能力。图 3 展示了沥青样品的 R 和 J_{nr} 测试结果。

由图 3 可知,3.2 kPa 剪切载荷作用下的 R 值均低于 0.1 kPa 剪切载荷作用下的 R 值,荷载增加导致不可恢复变形增加且恢复能力减弱。两种载荷水平

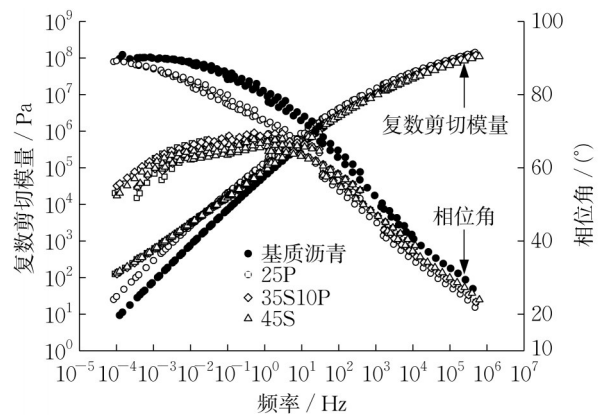


图 2 沥青复数剪切模量测试结果

Fig. 2 Complex shear modulus and phase angle of asphalt

表 6 改性沥青车辙因子

Tab. 6 Rutting factor of modified asphalt

样品类型	车辙因子/kPa			
	58℃	64℃	70℃	76℃
基质沥青	2.81	1.31	0.64	0.33
25P	6.82	4.08	1.83	0.89
35S10P	7.81	4.52	2.63	1.61
45S	7.91	4.50	2.67	1.64

下,基质沥青 R 值均小于零且 J_{nr} 值较高,因此不具备变形恢复的能力。同等条件下,改性沥青的 R 值更高且 J_{nr} 值更低,35S10P 在 0.1 kPa 荷载下表现出高达 90% 的 R 略高于 45S,二者 J_{nr} 值均低于 20;25P 的 R 值略低且 J_{nr} 值较高,变形恢复能力略弱于 45S 和 35S10P。由此可知,低掺量 PRM(1%) 即可通过液体化学改性方式在沥青中形成交联体系,从而与 SBS 在沥青中形成的聚合物交联网络,进一步提高沥青在高温载荷作用下抵抗变形的能力,有效提升沥青胶结料的高温性能。

2.3 沥青胶结料低温流变性能

基于 BBR 试验,采用蠕变劲度模量 S 和蠕变速率 m 评价沥青的低温性能; S 值越小且 m 值越大时表明沥青在低温下的柔性和应力松弛能力越强,低温性能越好。由图 4a 可知, S 值从大到小依次为 25P、基质沥青、35S10P 和 45S。25P 和 35S10P 较大

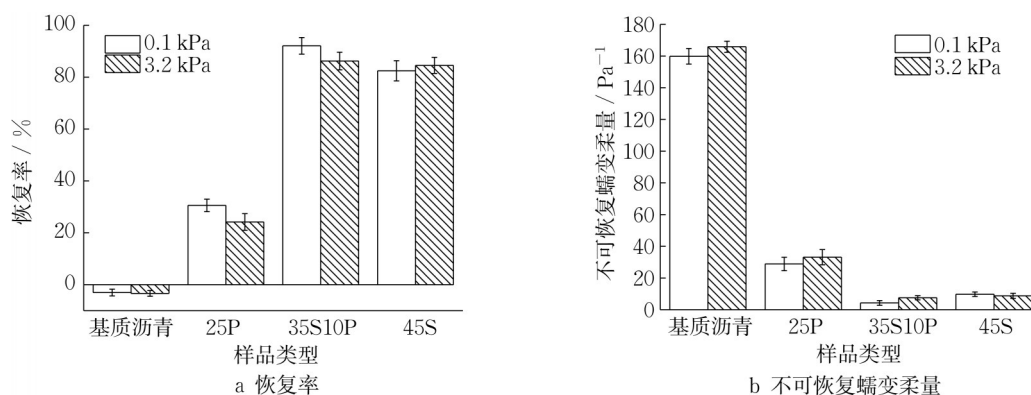


图3 MSQR试验结果

Fig. 3 Results of MSQR test

的 S 值,与PRM和沥青化学反应导致的硬化有关;35S10P的 S 值显著降低,表明加入SBS可以缓解PRM导致的硬化。由图4b可知,在两个测试温度下,改性沥青的 m 值均大于基质沥青,3种改性方式均可提升沥青在低温下的应力松弛能力。PRM改性提高沥青的 m 值,但表现出较大的 S 值,虽然应力

松弛能力增强,但会导致沥青的低温性能达不到预期的效果。而SBS改性则在降低沥青 S 值的同时使 m 值也有所增加,表现出较好的低温流变性能。复合改性则在进一步提升沥青 m 值的同时降低了 S 值,因此具备良好的低温流变性能。

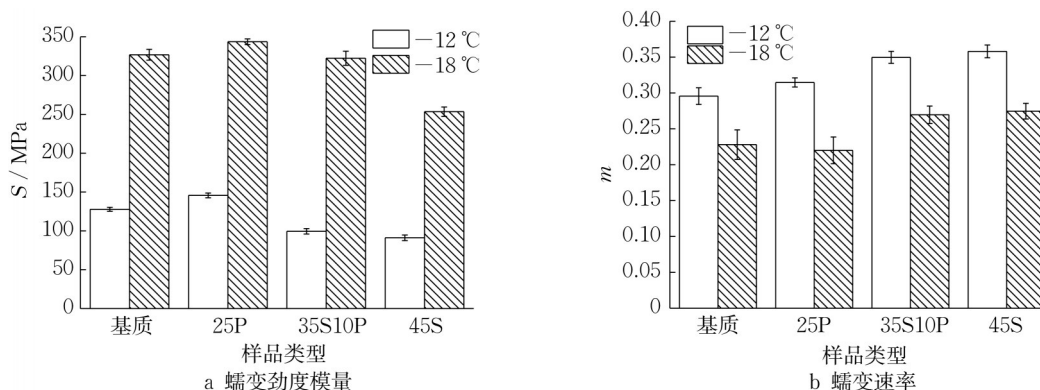


图4 BBR试验结果

Fig. 4 Results of BBR test

2.4 沥青胶结料疲劳性能

LAS试验根据VECD理论建立了沥青材料的虚应变和累计疲劳破坏变量之间的关系并预测其疲劳寿命^[21]。图5a为4种沥青样品LAS试验的应力应变曲线。由图5a可知,剪切应力存在明显峰值,当剪切应变增大时,剪切应力出现拐点并减小,表明沥青发生破坏。基质沥青曲线拐点的应变仅为12.5%,且在12.5%至20.0%的应变区间内,其剪切应力值迅速下降至0。25P的峰值应力更大且拐点的应变增加至17.5%,表明PRM可有效提升沥青的硬度和弹性响应,使其能承受更大的应变和峰值应力,延缓疲劳破坏;当剪切应变达到30%才出现完全破坏。35S10P和45S的应力应变曲线出现了

更为明显的应力峰值平台区,较宽的平台区内沥青承受重复载荷的能力增强,抗疲劳性能更强。35S10P的峰值应力略大于45S,这与PRM造成的沥青硬化有关;二者在应变水平达到30%时的剪切应力值较高。在同等改性剂掺量情况下,复合改性对沥青应变敏感性的改善更为有效,延缓疲劳破坏的能力更强。基于VECD模型的 $D-C$ 损伤曲线如图5b所示,其中 C 为沥青性能完整性参数, $C=1$ 表示沥青性能完整, $C=0$ 表示沥青样品完全破坏。 D 表示沥青累计疲劳损伤, C 值一定, D 值越大表示沥青抵抗疲劳破坏能力越强。由图5b可知,当 D 超过100时,基质沥青曲线的 C 值迅速减小,表示其快速出现疲劳破坏;相比于其他沥青样品,PRM改性沥

青在试验初期的损伤积累较快,但整体下降较基质沥青更为平缓。35S10P和45S的损伤曲线相近且损伤速度均小于其余两种沥青,并且当 $D=300$ 时, C

值仍大于0,沥青并未完全破坏,样品的抗疲劳性能明显提升。

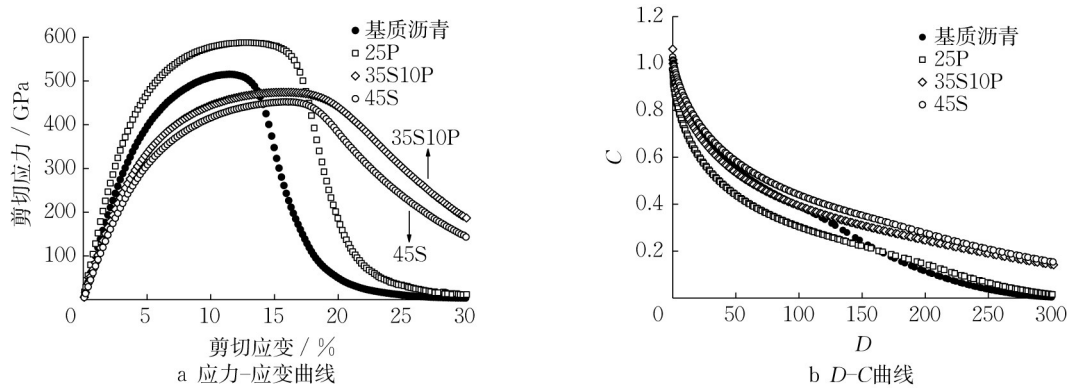


图5 LAS试验结果

Fig. 5 Results of LAS test

研究表明,高强度路面采用2.5%应变水平计算疲劳寿命,而低强度路面则采用5.0%的应变水平计算疲劳寿命。表7为基于LAS试验的疲劳寿命,两种应变水平下,4种沥青的疲劳寿命由大到小依次为:35S10P、45S、25P、基质沥青,这与应力应变曲线、 $D-C$ 曲线的分析结果相同。复合改性和SBS改性均增强了沥青的抗疲劳性能,且在同等改性剂掺量情况下,复合改性样品提升效果略好;在2.5%应变水平下,PRM改性的沥青样品25P也表现出较高的疲劳寿命。

表7 基于LAS试验的疲劳寿命

Tab. 7 Fatigue life based on LAS test

样品类型	疲劳寿命	
	2.5% 应变水平	5.0% 应变水平
基质沥青	34 843	4 060
25P	142 010	10 123
35S10P	170 705	18 494
45S	163 781	18 323

3 SBS-PRM复合改性沥青改性机理

流变试验结果证明,复合改性方式可以有效提升沥青性能。为探究复合改性内在作用机理,进一步开展微观试验,采用AFM、荧光显微镜和FTIR 3种试验分析改性剂的作用形式和机制。

3.1 AFM的表面形貌分析

沥青的AFM图像呈现3种典型相态区域:第一种是由黑色和白条纹组成,以分散相形式存在的蜂状结构,通常被认为是沥青中的沥青质;第二种是围绕在蜂状结构外的蜂壳状结构;第三种是分散在蜂状结构外的间隙结构,这些将蜂状结构连结的分散相被认为是沥青中的轻质组分^[20,22]。4种沥青样品的AFM微观形貌如图6所示,利用图像处理方法提取图像中的蜂状结构特征的统计信息如表8所示。

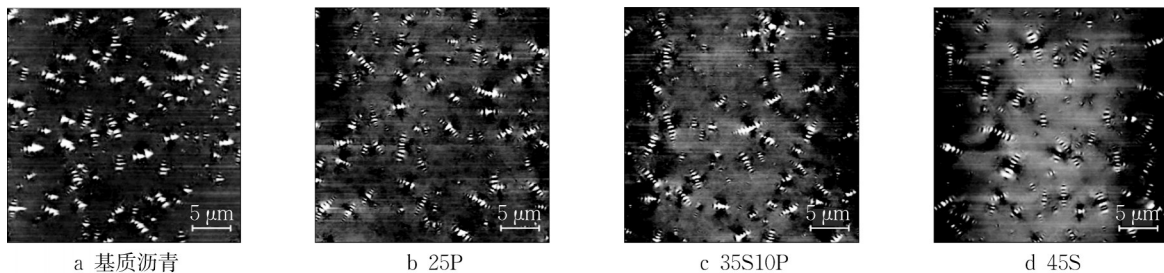


图6 沥青AFM形貌测试结果

Fig. 6 Morphological results of asphalt binder based on AFM

所有沥青样品的均具有明显的蜂状结构特征,相比于基质沥青,PRM改性沥青样品25P中的蜂状

结构尺寸有所增大,这与PRM导致的沥青质交联有关,沥青质的尺寸增大使得蜂状结构的尺寸也增大,

宏观上表现为沥青硬度和模量增加。样品45S蜂状结构的数量减少,35S10P和25P的蜂状结构数量相比基质沥青变化不大,但蜂状结构总面积和平均面积均显著提升,且平均面积均超过 $1.8 \mu\text{m}^2$;尺寸增大表明复合改性沥青样品中由于PRM的化学改性产生了极性组分沥青质或胶质交联的情况,而数量减少则是SBS在沥青中发育的结果;微观特征的变化是改性沥青高低温流变性能改善的原因。

3.2 荧光显微镜相容性分析

沥青样品的荧光显像结果如图7所示,由图7a、7b可知,25P无其他荧光现象,与基质沥青的荧光显像无明显差别,充分混合反应后PRM与沥青形成了稳定的共混体系;作为对比,图7c中展示了不添加稳定剂的SBS改性沥青荧光图像,荧光圆点为分散在沥青中的

表8 基于AFM的微观结构统计信息

Tab. 8 Microstructure statistics based on AFM

样品类型	标记面积/ μm^2	标记面积百分比/%	蜂状结构数量/个	平均面积/ μm^2
基质沥青	113.41	12.61	93	1.22
25P	160.92	17.88	88	1.83
35S10P	171.54	19.06	91	1.88
45S	141.57	15.73	78	1.82

SBS颗粒;图7d中白色絮状的荧光呈像是深度交联的SBS颗粒,表明稳定剂能增强SBS的交联从而提升与沥青的相容性;图7e中35S10P复合改性沥青未能观察到SBS的荧光呈像,这表明PRM与沥青形成的化学共价交联网络可以一步强化SBS在沥青中的相容性,形成更为稳定的改性混溶体系。荧光显微镜结果解释了复合改性方式具备更佳储存稳定性的原因。

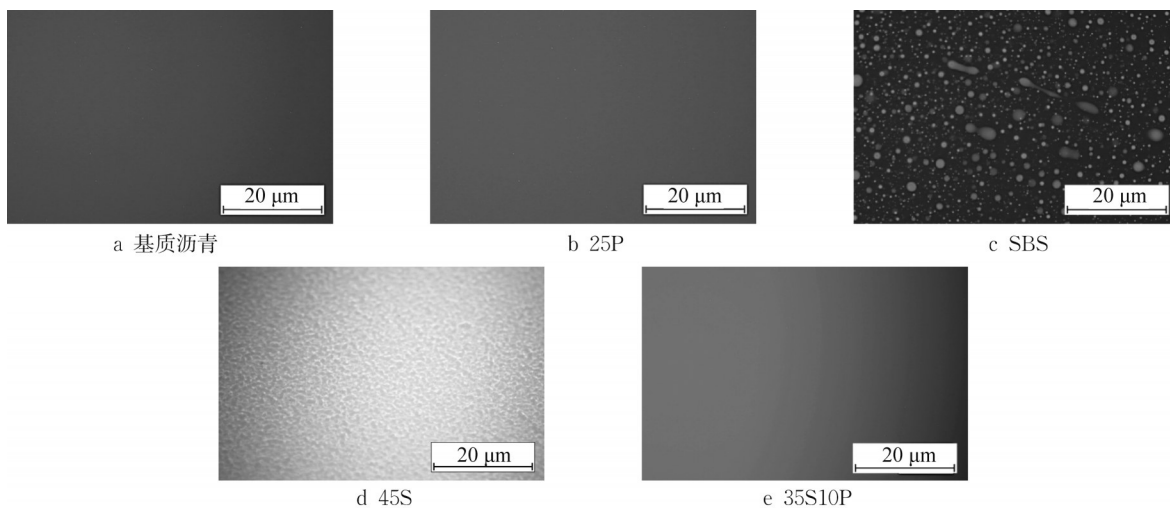


图7 沥青荧光显微镜测试结果

Fig. 7 Results of asphalt fluorescence microscopy

3.3 基于四组分试验与傅里叶变换红外光谱的改性产物分析

通过FTIR试验及光谱特征区域对改性过程中的官能团特征和化学反应进行探讨。如图8a所示,除基质沥青外,可在 966 、 911 和 699 cm^{-1} 处观察到归属于SBS的典型红外吸收峰,分别对应丁二烯嵌段C—H弯曲振动、苯乙烯-丁二烯嵌段双键附近 $-\text{CH}_2$ 弯曲振动以及苯乙烯嵌段单取代苯环C—H弯曲振动。与此同时,可以发现PRM的加入使得沥青红外谱图均呈现出一系列新的吸收峰,分别对应于酰胺I带C=O的伸缩振动(1710 、 1650 cm^{-1})、酰胺II带N—H弯曲振动与CO—N伸缩振动的耦合作用(1511 cm^{-1})、酰胺III带C—N伸缩振动与N—H弯曲振动的耦合作用(1310 cm^{-1})、酯基C—O的伸缩振动(1235 cm^{-1})。结合PRM的化学性质可

知,其能与沥青中的活性基团,如吡咯、吲哚苯酚和羧酸等产生化学结合,进而生成氨基甲酸酯、脲等化学产物,从而与SBS发挥化学-物理作用,协同提升沥青材料性能。

对4种沥青样品进行化学组分分析试验,分离得到沥青质、胶质、芳香分和饱和分。如表9所示,PRM改性与SBS改性均对沥青样品的沥青质含量有影响,样品25P中的沥青质含量相比基质沥青增加了71.0%,且胶质含量减少了23.6%;35S10P中的沥青质和胶质含量也发生了相同趋势的变化,加入PRM促使胶质组分向沥青质组分转变。样品45S中的芳香分含量增加是由于加入了相容剂,而饱和分减少则与SBS颗粒对轻质组分的吸附有关。结合FTIR结果确定了PRM的化学改性形式和作用机理。

基于上述微观试验分析,结合文献中对于PRM

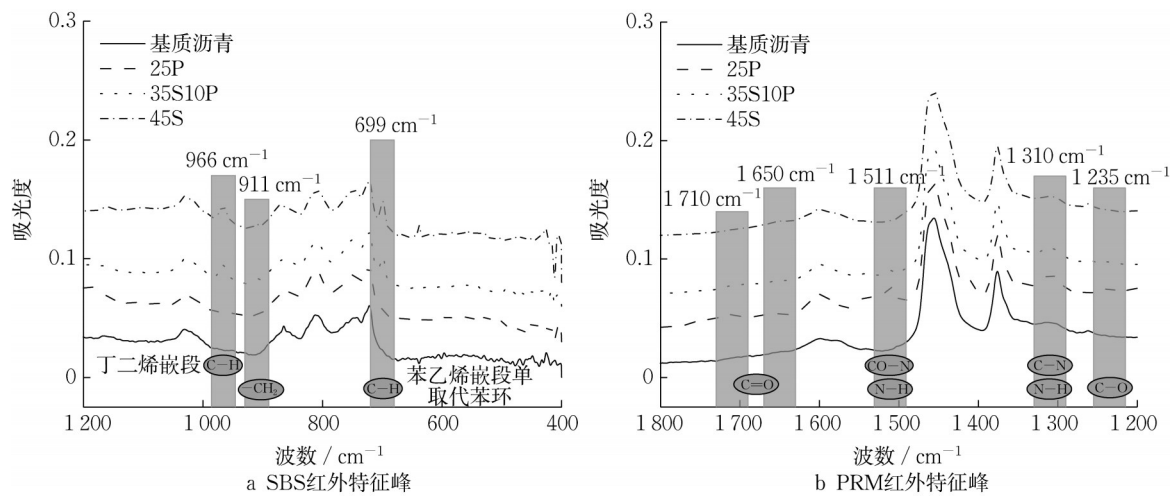


图8 沥青样品FTIR光谱对比图

Fig. 8 Comparison of FTIR spectra of asphalt samples

表9 沥青样品化学组分试验结果

Tab. 9 Test results of chemical components of asphalt sample

样品类型	质量分数/%			
	沥青质	胶质	芳香分	饱和分
基质沥青	11.17	28.30	49.83	10.38
25P	19.18	21.62	48.15	10.73
35S10P	16.28	22.48	50.13	10.20
45S	13.24	26.33	50.99	9.16

改性沥青和SBS改性沥青微观交联结构的描述与成果,提出图9所示SBS-PRM物化空间交联结构^[15]。SBS嵌段在沥青内形成交联网络结构,而沥青质、胶质等分子通过PRM形成共价键形式的化学连接,促使沥青分子形成共价交联,两种交联形式共同形成了复合改性沥青的物化空间交联结构,从而进一步提升了沥青在高温条件下的抗变形能力和黏度,而SBS交联网络缓解了化学交联沥青质导致的硬化,进而改善其低温性能,即从机理层面印证了前文中性能测试结果。

4 改性沥青混合料性能试验结果与分析

前文明确了复合改性方式对沥青胶结料的性能提升,并解释了复合改性微观作用机理。基于此,进一步开展沥青混合料试验,验证SBS-PRM复合改性方式在沥青混合料性能层面的增强效果。

4.1 高温性能试验结果与分析

高温下的反复车辆荷载会使沥青路面产生永久变形,造成车辙、推移、拥包等病害,影响路面平整性、安全性和舒适性,因此沥青混合料应具备良好的

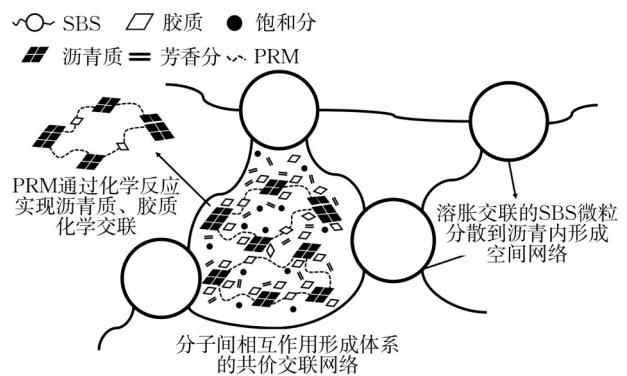


图9 SBS-PRM复合改性沥青物化空间交联结构示意图

Fig. 9 Physicochemical space crosslinking structure of SBS-PRM composite modified asphalt

高温性能。采用车辙试验表征3种改性沥青混合料的高温性能,如表10所示。相比于25P和45S,35S10P动稳定度超过9500次·mm⁻¹,而45min和60min车辙深度分别为1.42mm和1.49mm,远超《技术规范》的相关要求,表明SBS-PRM复合改性可有效提升沥青混合料的抗车辙性能。而本研究中PRM改性沥青混合料的抗车辙性能低于参考文献中的试验结果,原因可能是基质沥青与PRM的配伍性较差,但复合改性之后,PRM通过化学反应方式改变了沥青的分子结构,也增强了SBS改性对于沥青性能的提升。因此采用复合改性方式可充分发挥PRM改性剂在沥青改性体系中的重要作用,在同等改性剂掺量的情况下,显著增强沥青混合料抵抗高温变形的能力。

4.2 低温性能试验结果与分析

沥青是温度敏感型材料,沥青的低温收缩会使

表10 沥青混合料车辙试验结果

Tab. 10 Rutting test results of asphalt mixture

样品类型	45 min 车辙深度/ mm	60 min 车辙深度/ mm	动稳定度/(次· mm ⁻¹)
25P	3.081	3.324	2 592
35S10P	1.427	1.491	9 843
45S	1.573	1.642	9 030

沥青混合料发生开裂并加速路面的失稳和破坏;良好的低温性能可以降低沥青出现低温开裂的可能性,并抑制早期开裂的发展。本研究开展沥青混合料弯曲试验表征其低温性能,结果见表11。改性沥青的抗弯拉强度从大到小依次为45S、35S10P、25P,弯拉应变值从大到小依次为35S10P、45S、25P;PRM改性沥青的抗弯拉强度和弯拉应变值较低,这与沥青化学反应后产生的硬化有关;而SBS改性沥青则具备最高的抗弯拉强度,表明SBS在提升沥青低温下的变形延展能力有优势,混合料试验结果与沥青胶结料的BBR测试结果匹配。SBS-PRM复合改性沥青表现出最高的弯拉应变且弯拉强度值超过13 MPa,这意味着复合改性体系中,PRM和SBS改性剂的优势均得以发挥,进而提升了混合料试件在荷载作用下弯曲变形的延展能力。

表11 沥青混合料低温弯曲试验结果

Tab. 11 Low-temperature bending test results of asphalt mixtures

样品类型	抗弯拉强度/ MPa	最大弯拉应变/ 10 ⁻⁶	弯曲劲度模量/ MPa
25P	8.53	2 276.3	3 747.8
35S10P	13.61	3 004.6	4 536.6
45S	15.38	2 515.5	6 103.2

4.3 抗水损害性能试验

良好的抗水损害性能保障了沥青可以充分黏附在集料表面。本研究采用冻融劈裂试验评估沥青混合料的抗水损能力,试验结果如表12所示。25P、35S10P、45S 3种混合料试件的残留强度比分别为99.2%、88.9%和92.1%,且冻融循环之后仍具有较高的劈裂强度。PRM改性沥青混合料在冻融循环后的劈裂强度损失小于1%,表明PRM改性有利于降低沥青在冻融过程中与集料发生黏附失效,极大地增强沥青混合料抵抗水损害的能力;其原因是由于加入PRM可以增强沥青分子极性,从而使沥青的表面自由能得以增强,而沥青中的极性基团有利于提升沥青-集料之间的黏附能力,从而改善混合料抵抗水损害的能力。虽然35S10P、45S混合料小于25P混合料的

残留强度,但仍具备优异的抗水损性能。

表12 沥青混合料冻融劈裂试验结果

Tab. 12 Freeze-thaw splitting test results of asphalt mixtures

样品类型	劈裂强度/MPa		残留强度比/%
	冻融组	对照组	
25P	1.19	1.20	99.2
35S10P	1.27	1.43	88.9
45S	1.16	1.26	92.1

5 结论

(1)SBS与PRM复合改性方式有效提升了沥青的黏度,达到高黏沥青要求,同时增强了沥青高温性能和疲劳性能。且较于单一改性,PRM有助于改善SBS与沥青的相容性,提高改性沥青的高温储存稳定性;SBS的存在改善了PRM引起的沥青低温硬化,使沥青的低温性能得以显著增强。

(2)SBS颗粒在沥青体系中形成交联的网络结构;PRM与沥青极性基团之间发生化学反应并形成了分子间共价交联,两种作用形式结合形成的空间交联结构是复合改性沥青表现出高黏度、良好高温性能的机理所在。

(3)沥青混合料层面,SBS和PRM的共同作用进一步提升了沥青混合料的高温抗车辙和低温抗裂性能,且PRM中活性基团的作用对于提升沥青混合料的水稳定性具有积极作用。沥青与沥青混合料试验结果表明,采用3.5%SBS和1.0%PRM的复合改性是一种有效可行的方案。

SBS-PRM复合改性的性能、机理及其高黏特性对胶结料和混合料的性能影响,沥青或SBS品类的影响,以及制备工艺和改性剂掺量的系统评估是目前尚未完成的工作,往后研究中值得更多关注。

作者贡献声明:

王大为:研究方向确定,论文修改。

刘峻甫:试验开展,论文撰写与修改。

樊泽鹏:试验设计,论文修改。

林 娇:试验开展,数据采集。

李添帅:数据采集,数据分析。

参考文献:

- [1] 郑健龙,吕松涛,刘超超.长寿命路面的技术体系及关键科学问题与技术前沿[J].科学通报,2020,65(30):3219.

- ZHENG Jianlong, LÜ Songtao, LIU Chaochao. Technical system, key scientific problems and technical frontier of long-life pavement [J]. Chinese Science Bulletin, 2020, 65(30): 3219.
- [2] 《中国公路学报》编辑部. 中国路面工程学术研究综述[J]. 中国公路学报, 2020, 33(10): 1.
Editorial Department of China Journal of Highway and Transport. Review on China's pavement engineering research [J]. China Journal of Highway and Transport, 2020, 33(10): 1.
- [3] PANIAGUA F, PANIAGUA J, MATEOS A, *et al.* Full-scale evaluation of concrete-asphalt interphase in thin bonded concrete overlay on asphalt pavements [J]. Transportation Research Record, 2020, 2674(9): 676.
- [4] CHAN S, LANE B, KAZMIEROWSKI T, *et al.* Pavement preservation: a solution for sustainability [J]. Transportation Research Record, 2011, 2235(1): 36.
- [5] XU B, LI M, LIU S, *et al.* Performance analysis of different type preventive maintenance materials for porous asphalt based on high viscosity modified asphalt [J]. Construction and Building Materials, 2018, 191: 320.
- [6] LIU Q, CAO D. Research on material composition and performance of porous asphalt pavement [J]. Journal of Materials in Civil Engineering, 2009, 21(4): 135.
- [7] BEHNOOD A, MODIRI GHAREHVERAN M. Morphology, rheology, and physical properties of polymer-modified asphalt binders [J]. European Polymer Journal, 2019, 112: 766.
- [8] HU K, YU C, YANG Q, *et al.* Multi-scale enhancement mechanisms of graphene oxide on styrene-butadiene-styrene modified asphalt: an exploration from molecular dynamics simulations [J]. Materials & Design, 2021, 208: 109901.
- [9] CHEN J, HUANG Z, WANG H, *et al.* Investigating the rheological properties of styrene-butadiene-styrene-based high-viscosity modified asphalt using carbon nanotubes [J]. Sustainability, 2022, 15(1): 71.
- [10] ZHAO Q, JING S, LU X, *et al.* The properties of micro carbon fiber composite modified high-viscosity asphalts and mixtures [J]. Polymers, 2022, 14(13): 2718.
- [11] PEI Y, JIANG S, DING Z, *et al.* Preparation and performance analysis of high-viscosity asphalt containing high-content SBS and crumb rubber by oxygen-free high-temperature treatment [J]. Construction and Building Materials, 2023, 402: 132763.
- [12] REN S, LIU X, XU J, *et al.* Investigating the role of swelling-degradation degree of crumb rubber on CR/SBS modified porous asphalt binder and mixture [J]. Construction and Building Materials, 2021, 300: 124048.
- [13] LIU Z, WANG X, LUO S, *et al.* Asphalt mixture design for porous ultra-thin overlay [J]. Construction and Building Materials, 2019, 217: 251.
- [14] 李添帅, 陆国阳, 梁栋, 等. 聚氨酯前驱体基化学改性沥青及其改性机理[J]. 中国公路学报, 2021, 34(10): 45.
LI Tianshuai, LU Guoyang, LIANG Dong, *et al.* Polyurethane-precursor-based chemically modified asphalt and its modification mechanism [J]. China Journal of Highway and Transport, 2021, 34(10): 45.
- [15] LI T, GUO Z, LU G, *et al.* Experimental investigations and quantum chemical calculations of methylene diphenyl diisocyanate (MDI)-based chemically modified bitumen and its crosslinking behaviours [J]. Fuel, 2022, 321: 124084.
- [16] LI T, CARREÑO GÓMEZ N H, LU G, *et al.* Use of polyurethane precursor-based modifier as an eco-friendly approach to improve performance of asphalt [J]. Journal of Transportation Engineering Part B: Pavements, 2021, 147(3): 04021031.
- [17] 李鹏飞, 胡观峰, 王大为, 等. 聚氨酯前驱体/苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物复合改性沥青及其改性机理[J]. 北京工业大学学报, 2022, 48(6): 655.
LI Pengfei, HU Guanfeng, WANG Dawei, *et al.* Polyurethane-precursor/styrene-butadiene-styrene composite modified asphalt and its modification mechanism [J]. Journal of Beijing University of Technology, 2022, 48(6): 655.
- [18] LI T, LUO S, LIN J, *et al.* Physicochemical and quantum chemical studies of the thermal-oxidative aging resistance of bitumen modified with isocyanate-based reactive additive [J]. Construction and Building Materials, 2023, 408: 133427.
- [19] YAN K, HONG Z, YOU L, *et al.* Influence of ethylene-vinyl acetate on the performance improvements of low-density polyethylene-modified bitumen [J]. Journal of Cleaner Production, 2021, 278: 123865.
- [20] MASSON J F, LEBLOND V, MARGESON J. Bitumen morphologies by phase-detection atomic force microscopy [J]. Journal of Microscopy, 2006, 221(1): 17.
- [21] 张喜军, 全配配, 蔺习雄, 等. 基于线性振幅扫描试验评价硬质沥青的疲劳性能[J]. 材料导报, 2021, 35(18): 18083.
ZHANG Xijun, TONG Peipei, LIN Xixiong, *et al.* Fatigue characterization of hard petroleum asphalt based on the linear amplitude sweep test [J]. Materials Reports, 2021, 35(18): 18083.
- [22] YU X, BURNHAM N A, TAO M. Surface microstructure of bitumen characterized by atomic force microscopy [J]. Advances in Colloid and Interface Science, 2015, 218: 17.