

DOI: 10.19951/j.cnki.1672-9331.20220919001

文章编号: 1672-9331(2023)02-0115-10

引用格式: 邓亚军, 琚子豪, 李园勃, 等. 多聚磷酸改性不同种类生物沥青性能研究[J]. 长沙理工大学学报(自然科学版), 2023, 20(2): 115-124.

Citation: DENG Yajun, JU Zihao, LI Yuanbo, et al. Study on the properties of PPA modified different kinds of bio-asphalt[J]. J Changsha Univ Sci Tech (Nat Sci), 2023, 20(2): 115-124.

# 多聚磷酸改性不同种类生物沥青性能研究

邓亚军<sup>1</sup>, 琚子豪<sup>2,3</sup>, 李园勃<sup>2,3</sup>, 葛冬冬<sup>2,3</sup>

(1. 深圳市市政工程总公司, 广东 深圳 518109; 2. 长沙理工大学 交通运输工程学院, 湖南 长沙 410114; 3. 长沙理工大学 特殊环境道路工程湖南省重点实验室, 湖南 长沙 410114)

**摘要:**【目的】为改善新型路用环保材料——生物沥青的高温性能及提高生物油的适用性, 研究多聚磷酸(PPA)和不同来源的生物油复合改性沥青的性能及性能差异。【方法】采用玉米秸秆油(CSO)、厨房废油(KWO)和植物类生物油(VBO)三种常见的生物油, 制备PPA改性生物沥青, 并对其开展常规性能、流变性能和微观形貌试验, 研究其高、低温性能和表面形态。【结果】PPA对沥青的高温性能有较大提升, 三种PPA改性生物沥青的低温抗裂性能均较好; 生物油的种类会影响PPA改性生物沥青的温度敏感性、高温性能和低温性能, 其中PPA/CSO改性沥青的温度敏感性最高, 三种PPA改性生物沥青按其高温性能由高到低排序依次为: PPA/KWO改性沥青、PPA/CSO改性沥青、PPA/VBO改性沥青; 按其低温流变性能由高到低排序依次为: PPA/VBO改性沥青、PPA/CSO改性沥青、PPA/KWO改性沥青。【结论】PPA和生物油共同作用可以明显改善沥青的高、低温性能, 本研究可为生物油的应用和推广提供参考, 使道路工程建设更加绿色和环保。

**关键词:** 多聚磷酸; 生物油; 改性生物沥青; 流变性能; 电镜扫描

**中图分类号:** U416

**文献标志码:** A

## 0 引言

随着交通建设的迅速发展, 截至2021年末我国公路总里程达到528.07万km。沥青路面具有施工简单、性能优良等优点, 被广泛应用于道路建设中。沥青作为石油的附加产物, 属于不可再生资源, 石油资源在大量开采后将逐渐枯竭, 这会严重制约交通建设的可持续发展<sup>[1]</sup>。因此, 寻求石油沥青的替代品成为国内外学者研究的热点与重点。

生物质材料是可再生资源, 是一种以各种农作物秸秆、废油和畜禽粪便等生物质资源为原材料, 通过物理、化学和生物等手段加工而成的新材料。生物油是在一定温度、隔绝氧气或添加催化

剂的条件下, 将生物质材料转化得到的一种棕黑色液体, 具有可再生、来源广泛、价格低廉等优点。由于生物油与石油沥青具有良好的相容性, 两者共混后形成的生物沥青应用于路面工程, 可以缓解石油沥青供应不足, 从而实现交通建设的可持续和绿色发展。生物沥青的性能与基质沥青和生物油的来源紧密相关。廖晓锋等<sup>[2]</sup>将以棉籽、大豆为原材料的生物油与苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物(styrene butadiene styrene block copolymer, SBS)改性沥青混合后进行试验研究, 发现与SBS改性沥青相比, 该生物沥青的车辙因子、软化点和蠕变劲度等高温性能指标有所下降, 而疲劳因子升高; 另外, 其低温性能明显提升。黄显全<sup>[3]</sup>使用废生物油和废机油作为再生剂研究其对老化沥青

收稿日期: 2022-09-19; 修回日期: 2022-11-16; 接受日期: 2022-11-30

基金项目: 长沙理工大学特殊环境道路工程湖南省重点实验室开放基金资助项目(kfj210502)

通信作者: 葛冬冬(1987—)(ORCID: 0000-0003-2890-6552), 男, 教授, 主要从事改性沥青及沥青混合料长期性能方面的研究。E-mail: dge1@csust.edu.cn

的再生效果,发现再生沥青混合料的高温性能比原样沥青混合料的更好,同时其低温性能与水稳定性仍满足规范要求。岳向京<sup>[4]</sup>通过研究以废秸秆为原料加工而成的生物油制备的生物沥青,发现该生物沥青具有更好的温度敏感性,其稳定性较基质沥青的也更优,同时发现生物油制备过程的不同也会对沥青性能产生不同程度的影响。冯学茂等<sup>[5]</sup>研究了由木质纤维素制备的生物油与蒙脱土复合改性沥青,发现该生物油可以使沥青高温抗永久变形能力和低温抗裂性能得到改善,改性沥青黏度有所提升,而掺入蒙脱土后沥青的高温性能得到进一步改善。

多聚磷酸(polyphosphoric acid, PPA)作为一种聚合物改性剂与沥青有良好的相容性,能够与沥青发生磷酸酯化、环化、接枝等化学反应,与沥青共混后可以生成稳定的化学键,保持良好的储蓄稳定性<sup>[6-7]</sup>。宋聪聪等<sup>[8]</sup>、LIU等<sup>[9]</sup>的研究表明PPA的掺入可以使沥青胶浆的车辙因子明显提升,高温抗车辙性能增强,弹性成分也有所增强;PPA使沥青形成了更加稳定的网状结构,提高了沥青的抗裂性能和稳定性。同时,掺入了PPA的改性沥青的温度敏感性降低,高温流变性能提高,抗老化性能也有所提升<sup>[10-11]</sup>。不同学者的研究均表明,PPA与沥青发生化学反应,可以使沥青形成稳定的化学键,沥青良好的高温稳定性得以保持,同时使沥青混合料具有良好的抗变形能力<sup>[12-13]</sup>。

综上所述,大多数种类的生物油会严重影响沥青的高温性能,但可以使沥青的低温性能有所提升。而PPA的掺入可以弥补生物沥青的不足,增强其高温性能。然而,由于生物油的来源多种多样,其对沥青的改善效果存在较大的差异。为了研究不同种类生物沥青的性能,提高生物油的适用性,本文使用市场上常见的三种生物油与

PPA对基质沥青进行复合改性,然后通过开展常规性能试验和流变性能试验来评价该复合改性沥青的高、低温性能,并采用电镜扫描试验分析其改性机理。该研究可为生物沥青的推广和应用提供理论依据。

## 1 试验材料与方案

### 1.1 试验材料

本试验采用中石化公司生产的70#A级基质沥青,按照《公路工程沥青及沥青混合料试验规程》(JTG E20—2011)的相关要求,测试其各项性能指标,测试结果见表1。PPA产自广州川磷化工有限公司,其分子式为 $H_6P_4O_{13}$ ,常温下呈无色黏稠状液体,其主要技术指标见表2。生物油选用目前市场上常见的三种生物油,分别是玉米秸秆油(corn stalk oil, CSO)、厨房废油(kitchen waste oil, KWO)和植物类生物油(vegetables bio-oil, VBO)。CSO由玉米秸秆热解制成;KWO由地沟油经过高温裂解等工业步骤生产而成;VBO由各类植物残渣经过蒸馏后得到。三种生物油在常温下均为黑褐色的黏稠液体,主要成分为烃类化合物、酚类化合物、脂肪酸和植物醇,其主要技术指标见表3。

表1 70#A级沥青性能技术指标

Table 1 Technical indexes of 70#A asphalt performance

试验指标	实测数据	技术要求
针入度(25℃)/(0.1 mm)	65.3	60~80
软化点/℃	47.4	≥46
5℃延度/cm	11.8	实测
15℃密度/(g·cm <sup>-3</sup> )	0.995	实测
闪点/℃	1.04	实测

表2 PPA性能技术指标

Table 2 Technical indexes of PPA performance

P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 质量分数/%	密度/(g·cm <sup>-3</sup> )	硫酸盐/%	熔点/℃	铁质量分数/%	砷质量分数/%
85.40	2.160	0.01	16	≤0.01	≤0.01

表3 生物油技术指标

Table 3 Technical indexes of bio-oil

生物油种类	60℃黏度/(Pa·s)	密度/(g·cm <sup>-3</sup> )	含水率/%	pH	闪点/℃
CSO	89	0.950	0.20	2.9	251
KWO	76	0.970	0.15	2.9	276
VBO	74	0.970	0.20	2.8	242

## 1.2 试验流程

本文的试验流程如图1所示。

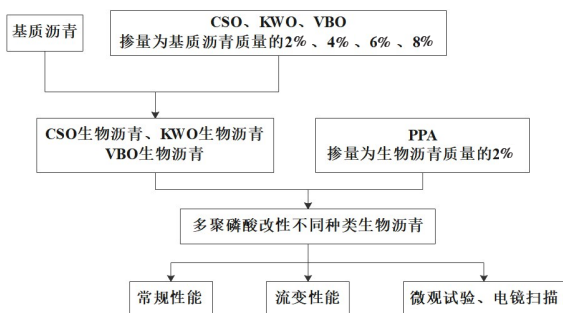


图1 试验流程图

Fig. 1 Test flow chart

### 1.2.1 PPA改性生物沥青的制备

首先,制备不同种类的生物沥青,将基质沥青和生物油均加热至135℃,再将不同掺量(基质沥青质量的2%、4%、6%、8%)的生物油与基质沥青混合,使用剪切仪剪切30 min,剪切速率为1 500 r/min,剪切温度为135℃。需要注意的是,当生物油掺量为6%和8%时,三种生物沥青冷却至室温后均呈现出一定的流动性,并未完全固化。最后,将2%(按生物沥青质量计)的PPA和生物沥青混合,使用剪切仪在150℃下剪切45 min,剪切速率为3 000 r/min<sup>[14]</sup>。制备的三种PPA改性生物沥青分别命名为:PPA/CSO改性沥青、PPA/KWO改性沥青和PPA/VBO改性沥青。

### 1.2.2 试验方法

#### 1) 常规性能试验。

按照《公路工程沥青及混合料试验规程》(JTG E20—2011)进行环球软化点试验,软化点能够反映沥青的黏性和高温稳定性。同时,对沥青试样在5℃的水中进行延度试验,延度可以有效反映沥青的塑性。

#### 2) 流变性能试验。

基于美国公路战略研究计划(strategic highway research program, SHRP)沥青路用性能规范,本试验采用美国TA公司生产的型号为DHR-1的动态剪切流变仪,将沥青试样置于直径为25 mm、厚度为1 mm的两平板之间,通过温度扫描(temperature sweep, TS)试验和多重应力蠕变(multiple stress creep recovery, MSCR)试验评价沥青的高温性能。TS试验采用应变控制方式,应变控制水平为12%,以10 rad/s的剪切速率对沥青施加正弦剪切荷载,温度扫描范围为46~

82℃,升温速率为2℃/min。在MSCR试验中对沥青试样进行应力加载,控制应力分别为0.1和3.2 kPa,试验温度为64℃,加载10个周期,每个周期包括1 s的加载阶段和9 s的恢复阶段。MSCR试验中的沥青试样需经过旋转薄膜老化处理。采用弯曲梁流变(bending beam rheometer, BBR)试验测得试样的劲度模量 $S$ 和蠕变速率 $m$ 来评价沥青的低温性能,试验温度为-18℃。BBR试验中的沥青试样需经过旋转薄膜老化和压力老化处理。

#### 3) 微观试验。

为有效了解PPA改性生物沥青的微观结构,本研究采用扫描电镜来观察PPA和生物油使沥青发生的表面形态特征变化,从而揭示其改性机理。

## 2 试验结果与讨论

### 2.1 常规性能

#### 2.1.1 软化点

PPA改性生物沥青的软化点试验结果如图2所示。由图2可以看出,随着生物油掺量的增加,三种PPA改性生物沥青的软化点均逐渐减小。当生物油掺量相同时,PPA/KWO改性沥青的软化点最大,PPA/VBO改性沥青的最小。与基质沥青的软化点相比,当生物油掺量为2%时,PPA/KWO改性沥青的软化点增加了42.0%,PPA/VBO改性沥青的增加了14.6%;当生物油掺量为8%时,PPA/KWO改性沥青的软化点升高了16.9%,而PPA/VBO改性沥青的软化点降低了3.8%。试验结果表明,不同种类的生物油对PPA改性生物沥青的高温性能产生了不同的影响。其软化点提升的原

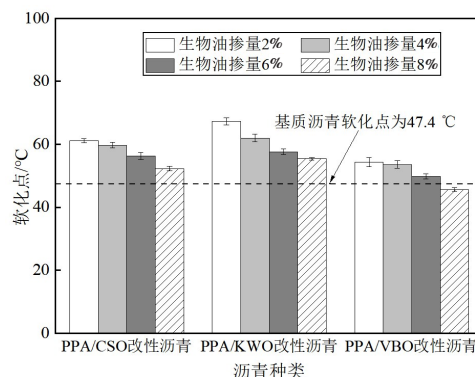


图2 PPA改性生物沥青的软化点

Fig. 2 Softening point of PPA modified bio-asphalts



因主要是由于掺加PPA后,沥青的黏度增加,生物沥青的组分发生改变,即沥青质增加,胶质减少,新的胶体结构使沥青黏度与高温性能大幅提升<sup>[15]</sup>。

### 2.1.2 延度

PPA改性生物沥青的5℃延度试验结果如图3所示。当生物油和PPA掺量均为2%时,三种PPA改性生物沥青的5℃延度均比基质沥青的低。但是,随着生物油掺量的增加,PPA改性生物沥青的5℃延度逐渐增加,其中,PPA/VBO改性沥青的增加得最为显著。当VBO掺量分别为2%、4%、6%、8%时,PPA/VBO改性沥青的5℃延度较基质沥青的分别增加了-4.2%、32.2%、57.6%、70.3%。与PPA/VBO改性沥青相比,PPA/KWO改性沥青的5℃延度增加幅度减小,当KWO掺量分别为2%、4%、6%、8%时,PPA/KWO改性沥青的5℃延度较基质沥青的分别增加了-21.2%、-5.1%、4.2%、9.3%。试验结果表明,三种生物油均可提升沥青的低温塑性,提升效果由高到低依次为:VBO、CSO、KWO。在相同掺量下,三种PPA改性生物沥青按其5℃延度由高到低排序依次为PPA/VBO改性沥青、PPA/CSO改性沥青、PPA/KWO改性沥青。同时,随着生物油掺量的增加,沥青中轻质组分随之增加,沥青的流动性也逐渐增大,其低温延展性提高<sup>[14-16]</sup>。

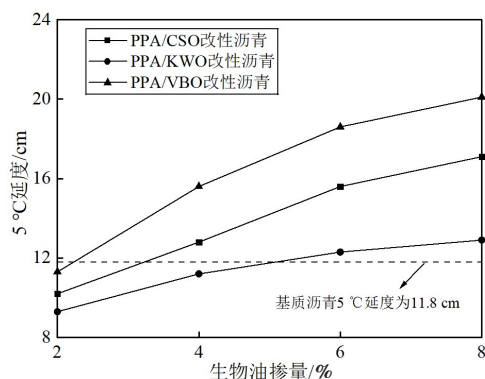


图3 PPA改性生物沥青的5℃延度

Fig. 3 5℃ ductility of PPA modified bio-asphalts

## 2.2 流变性能

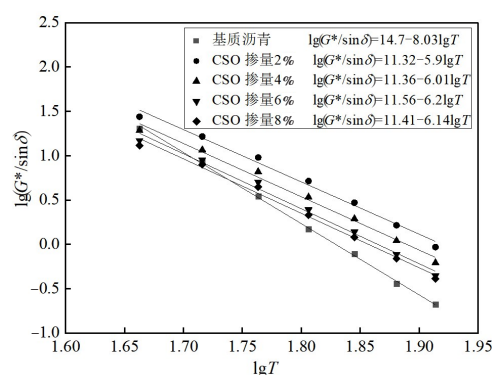
### 2.2.1 温度扫描(TS)试验

通过TS试验,以车辙因子 $G^*/\sin\delta$ 评价沥青的高温性能。车辙因子反映沥青的抗剪切变形能力,车辙因子越大表示沥青的高温抗变形能力越好。当车辙因子、试验温度均为对数时,两者呈线性关系,如式(1)所示,三种PPA改性生物沥青的

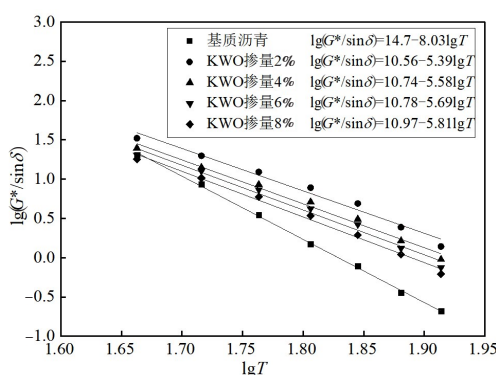
TS试验拟合结果如图4所示。

$$\lg(G^*/\sin\delta) = a \lg T + b \quad (1)$$

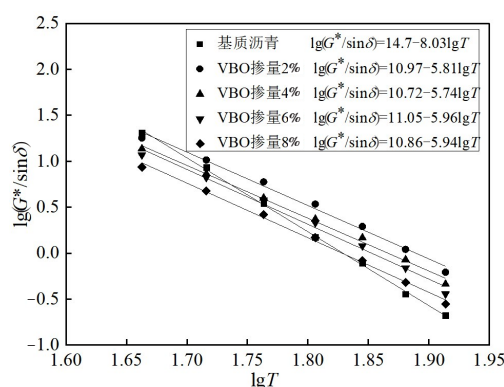
式中: $T$ 为试验温度; $a$ 、 $b$ 为拟合参数,参数 $a$ 可以有效反映沥青的温度敏感性。



(a) PPA/CSO改性沥青



(b) PPA/KWO改性沥青



(c) PPA/VBO改性沥青

图4 PPA改性生物沥青TS试验结果

Fig. 4 TS test results of PPA modified bio-asphalts

由图4(a)可以看出,当试验温度为46℃( $\lg T=1.66$ ),CSO掺量高于2%时,PPA/CSO改性沥青的车辙因子比基质沥青的低;随着温度的升高,PPA/CSO改性沥青的车辙因子显著高于基质沥青的。当温度为64℃( $\lg T=1.81$ ),PPA掺量为2%,CSO掺量分别为2%、4%、6%、8%时,PPA/CSO改性沥青

的车辙因子分别为5.17、3.42、2.46、2.14 kPa,与基质沥青的车辙因子相比,该值分别增加了246.9%、129.5%、65.1%、43.6%。

由图4(b)可以看出,在温度为58~82 °C( $\lg T=1.76 \sim 1.91$ )时,不同掺量的PPA/KWO改性沥青的车辙因子均比基质沥青的高。当温度为64 °C( $\lg T=1.81$ ),PPA掺量为2%,KWO掺量分别为2%、4%、6%、8%时,PPA/KWO改性沥青的车辙因子分别为7.79、5.14、4.21、3.42 kPa,与基质沥青的车辙因子相比,该值分别增加了422.8%、245.0%、182.5%、129.5%。

由图4(c)可以看出,当试验温度为46 °C( $\lg T=1.66$ )时,不同掺量的PPA/VBO改性沥青的车辙因子均比基质沥青的小;当试验温度高于58 °C( $\lg T=1.76$ ),VBO掺量为2%~6%时,PPA/VBO改性沥青的车辙因子比基质沥青的高;当试验温度低于70 °C( $\lg T=1.85$ ),VBO掺量为8%时,PPA/VBO改性沥青的车辙因子均比基质沥青的低。当温度为64 °C( $\lg T=1.81$ ),PPA掺量为2%,VBO掺量分别为2%、4%、6%、8%时,PPA/VBO改性沥青的车辙因子分别为3.42、2.35、2.14、1.48 kPa,与基质沥青的车辙因子相比,该值分别增加了129.5%、57.7%、43.6%、-0.7%。

综上所述,三种不同的PPA改性生物沥青的车辙因子均随着温度的升高而逐渐降低。在高温条件下,其车辙因子与基质沥青的相比有较大的提升。这应该是由PPA与生物沥青发生磷酸酯化、环化、接枝等一系列的化学反应,生物沥青中轻物质、饱和分和胶质含量降低,沥青质含量增加,从而使沥青的胶体结构由溶胶向溶-凝胶结构或凝胶结构转变<sup>[14]</sup>。对比参数 $a$ 可以发现,三种PPA改性生物沥青的温度敏感性均比基质沥青的低,其中,PPA/CSO改性沥青的温度敏感性最高,PPA/KWO改性沥青的温度敏感性最低。在相同掺量下,这三种PPA改性生物沥青按其高温性能由高到低排序依次为:PPA/KWO改性沥青、PPA/CSO改性沥青、PPA/VBO改性沥青。

## 2.2.2 多重应力蠕变(MSCR)试验

对三种PPA改性生物沥青进行MSCR试验,试验温度为64 °C,以蠕变恢复率 $R$ 和不可恢复蠕变柔量 $J_{ir}$ 作为评价指标,MSCR的试验结果如图5所示。 $R$ 反映沥青在不同应力条件下的回弹性能, $R$ 越大表示沥青的高温性能越好; $J_{ir}$ 可以评价沥青在不同应力条件下的抗车辙变形能力, $J_{ir}$ 越小表示沥青的高温性能越好。在应力水平为

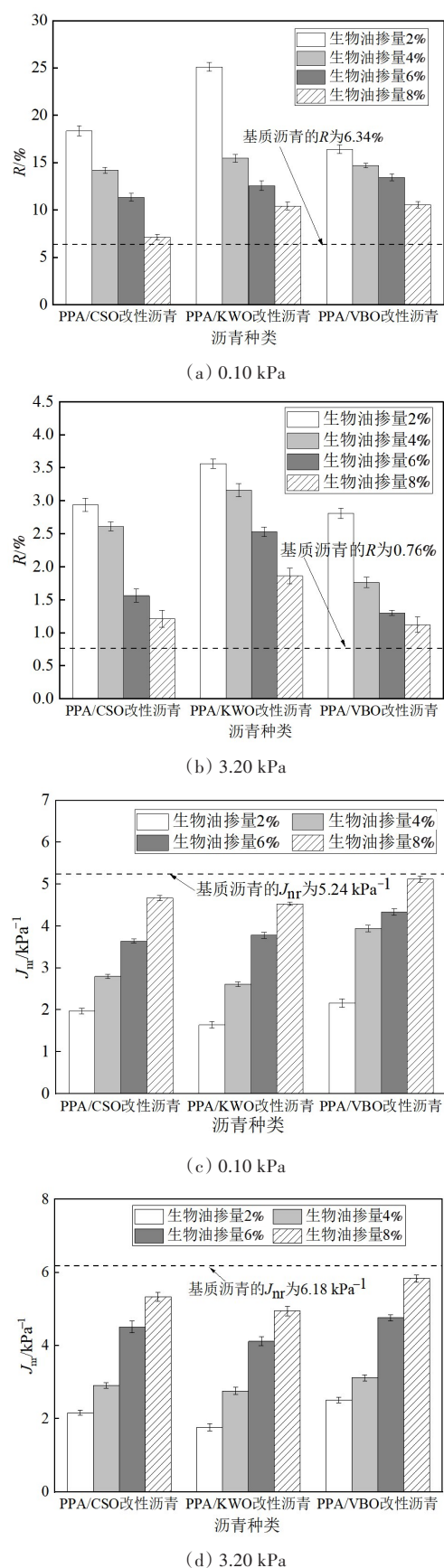


图5 PPA改性生物沥青MSCR试验结果

Fig. 5 MSCR test results of PPA modified bio-asphalts

0.10 kPa 时, 基质沥青的  $R$  为 6.34%、 $J_{tr}$  为 5.24 kPa<sup>-1</sup>; 在应力水平为 3.20 kPa 时, 基质沥青的  $R$  为 0.76%、 $J_{tr}$  为 6.18 kPa<sup>-1</sup>。

由图 5 可以看出, 不同种类的 PPA 改性生物沥青的  $R$ 、 $J_{tr}$  相差较大。随着生物油掺量的增加, PPA 改性生物沥青的  $R$  逐渐减小, 而  $J_{tr}$  逐渐增加, 这表明生物油对沥青的高温性能不利<sup>[17]</sup>。这主要是由于生物油中含有较多的轻质组分, 生物油与沥青共混, 使沥青的黏度和高温性能降低<sup>[18]</sup>。

当应力水平为 0.10 kPa, KWO 掺量由 2% 增加至 4% 时, PPA/KWO 改性沥青的  $R$  有显著变化, 降低了 38.5%。当生物油掺量相同时, PPA/KWO 改性沥青的  $R$  比另外两种改性沥青的高。当生物油掺量为 2% 时, PPA/KWO 改性沥青的  $R$  分别是 PPA/CSO 改性沥青、PPA/VBO 改性沥青的 1.37、1.54 倍。相对于  $R$ , 三种 PPA 改性生物沥青的  $J_{tr}$  相差不大。当生物油掺量相同时, PPA/KWO 改性沥青的  $J_{tr}$  比另外两种改性沥青的低, 这表明该改性沥青的高温抗车辙性能最好。当生物油掺量为 2% 时, 与基质沥青的  $R$ 、 $J_{tr}$  相比, PPA/CSO 改性沥青的  $R$  增加了 189.3%,  $J_{tr}$  降低了 62.4%; PPA/KWO 改性沥青的  $R$  增加了 296.2%,  $J_{tr}$  降低了 68.7%; PPA/VBO 改性沥青的  $R$  增加了 159.1%,  $J_{tr}$  降低了 58.8%。较高的  $R$  和较低的  $J_{tr}$  表明 PPA 改性生物沥青在 64 °C、低应力水平时, 其高温抗车辙性能优于基质沥青的。这主要是由于 PPA 使沥青的胶体结构发生了改变, 新的胶体结构使其高温性能得到明显提升<sup>[8,19]</sup>。在应力水平为 3.20 kPa 时, 不同种类的 PPA 改性生物沥青的  $R$  与在低应力 (0.10 kPa) 水平时的  $R$  相比显著降低, 这表明在高应力水平下沥青的黏性性能更加突出、弹性性能降低, 沥青的抗车辙性能明显降低, 这与实际工程中荷载越大沥青路面的车辙深度越深的变化趋势是一致的。

综上所述, 不同种类的 PPA 改性生物沥青的高温性能与基质沥青的相比均有所提升, 高温性能提升幅度约为基质沥青的 1.5 倍左右。不同的生物油对沥青弹性恢复性能产生了不同程度的影响, 三种 PPA 改性生物沥青按其弹性恢复性能由高到低排序依次为: PPA/KWO 改性沥青、PPA/CSO 改性沥青、PPA/VBO 改性沥青。MSCR 的试验结果与 TS 的一致。

## 2.2.3 低温弯曲梁流变 (BBR) 试验

沥青在低温时表现为弹性体, 温度应力难以松弛释放, 当温度低于极限值时沥青路面会产生低温开裂。本研究采用 BBR 试验测得的劲度模量  $S$  和蠕变速率  $m$  来评价沥青的低温性能, 该试验温度设定为 -18 °C。 $S$  和  $m$  用来表征沥青的低温抗裂性能,  $S$  越小表示沥青适应温度应力的能力越强;  $m$  越大表示沥青的松弛性能越好。在 -18 °C 时, 基质沥青的  $S$  为 362 MPa、 $m$  为 0.18。按照沥青性能 (performance grade, PG) 分级要求, 即  $S$  应小于 300 MPa、 $m$  应大于 0.3, 则基质沥青在 -18 °C 时不满足该要求。BBR 试验结果如图 6 所示。

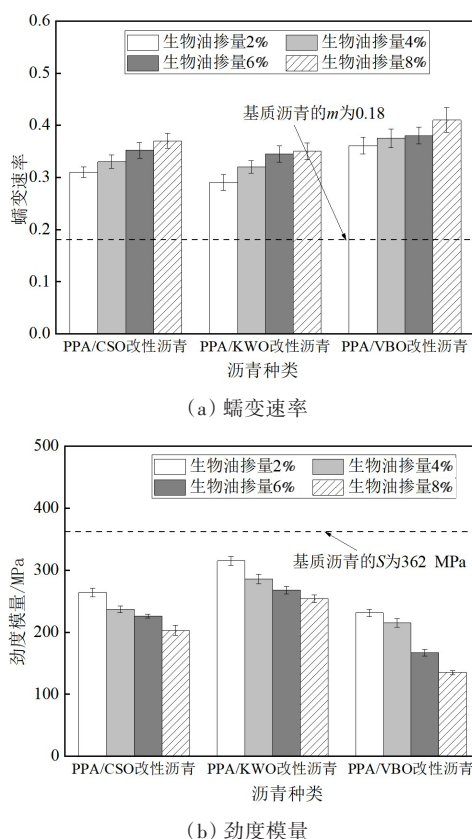


图 6 PPA 改性生物沥青的 BBR 试验结果

Fig. 6 BBR test results of PPA modified bio-asphalt

由图 6 可以看出, 随着生物油掺量的增加, 三种 PPA 改性生物沥青的  $m$  逐渐增加、 $S$  逐渐降低。当生物油掺量由 2% 增加至 8% 时, PPA/KWO 改性沥青的  $m$  增加了 20.7%、 $S$  降低了 19.4%; PPA/CSO 改性沥青的  $m$  增加了 19.4%、 $S$  降低了 23.1%; PPA/VBO 改性沥青的  $m$  增加了 13.6%、 $S$  降低了 42.0%。该试验结果表明, 生物油对沥青的低温弯曲蠕变性能有积极作用, 掺入生物油后沥青不易发生脆性破坏<sup>[20]</sup>。当 KWO 和 PPA 掺量为 2% 时, PPA/

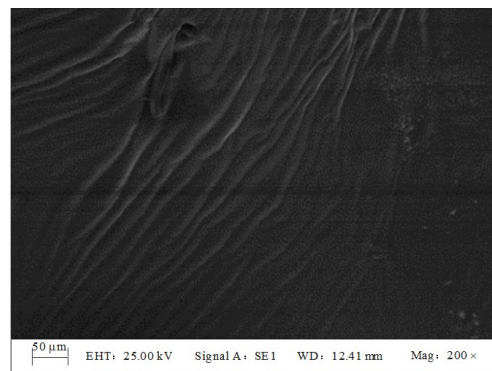


KWO改性沥青的 $m$ 为0.29、 $S$ 为315 MPa,其低温流变性能在 $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时不满足要求。而其余的PPA改性生物沥青的 $S$ 和 $m$ 均满足要求,这表明在 $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,PPA改性生物沥青具有良好的低温抗裂性能。当生物油掺量相同时,PPA/KWO改性沥青的 $m$ 最小, $S$ 最大;而PPA/VBO改性沥青恰恰相反,其 $m$ 最大, $S$ 最小。这表明不同种类的生物油对沥青的低温性能产生了不同的影响,三种PPA改性生物沥青按其低温流变性能由高到低排序依次为:PPA/VBO改性沥青、PPA/CSO改性沥青、PPA/KWO改性沥青。基质沥青在 $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,其 $m$ 小于0.3,而PPA改性生物沥青的 $m$ 比基质沥青的高,其低温流变性能明显提升<sup>[21]</sup>。根据PPA改性生物沥青动态剪切流变试验结果,在保证复合改性沥青高温性能提升的基础上尽可能地多掺加生物油,这对实现交通建设的可持续和绿色发展有积极作用<sup>[22]</sup>。

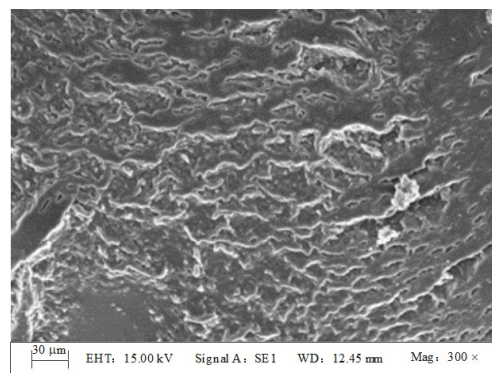
### 2.3 电镜扫描试验

为了解PPA和生物油对沥青微观结构的影响,本研究利用扫描电镜对基质沥青、PPA掺量为2%的PPA改性基质沥青、CSO生物沥青、KWO生物沥青、VBO生物沥青、PPA/CSO改性沥青、PPA/KWO改性沥青和PPA/KWO改性沥青的表面形貌进行观察,其中三种生物沥青中生物油掺量为2%,三种PPA改性生物沥青中PPA和生物油的掺量均为2%。电镜扫描结果如图7所示。

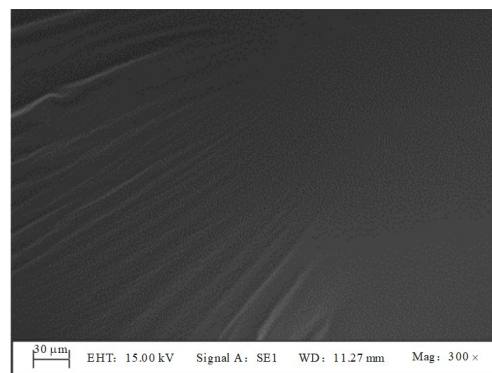
对比图7(a)、7(b)可知,PPA使基质沥青表面产生了大量分布均匀的褶皱,这表明PPA与基质沥青发生了化学反应,使沥青黏度增加,高温性能提升<sup>[23]</sup>。对CSO、KWO、VBO生物沥青进行电镜扫描后发现这三种沥青的外貌形态基本相同,故用其中一种即VBO生物沥青的进行展示,如图7(c)所示。对比图7(a)、7(c)可知,生物油使基质沥青的表面更加光滑,这是由于生物油中含有的较多的轻质组分,使生物沥青产生了更多较小的支链,从而生物沥青具有良好的流动性能和低温性能<sup>[24]</sup>。对比图7(d)、7(e)和7(f)可知,三种PPA改性生物沥青微观结构相差不大,均出现褶皱现象,这是PPA的加入所致;但与图7(b)相比,PPA改性生物沥青的颜色更加深沉,这应该是生物油本身的黑褐色引起的<sup>[24-25]</sup>。



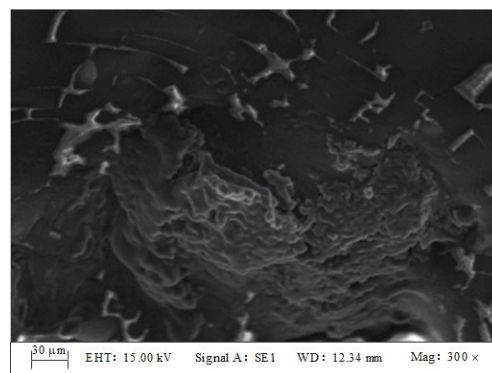
(a) 基质沥青



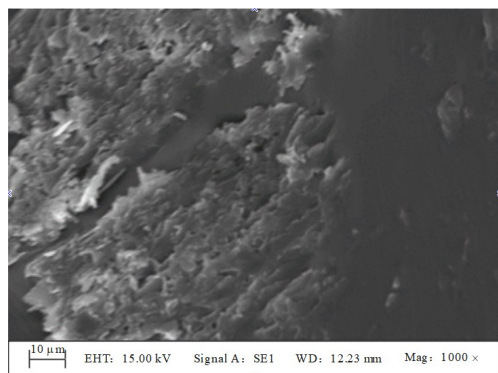
(b) PPA改性基质沥青



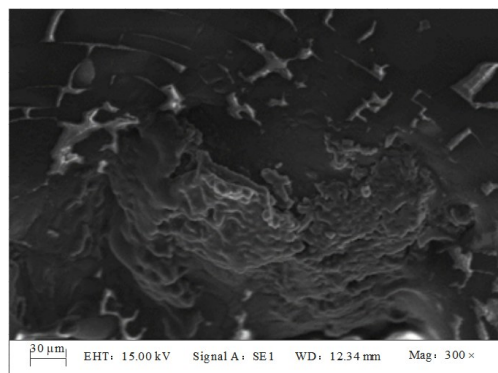
(c) VBO生物沥青



(d) PPA/CSO改性沥青



(e) PPA/KWO 改性沥青



(f) PPA/VBO 改性沥青

图 7 不同种类沥青的电镜扫描图

Fig. 7 SEM of different kinds of asphalt

### 3 结论

为推进交通建设的绿色发展,本文研究生物油对沥青性能的影响,并使用 PPA 和三种常用生物油对基质沥青进行复合改性,通过开展常规性能试验和流变性能试验评价 PPA 改性生物沥青的高、低温性能,并采用电镜扫描试验分析其微观形貌,得到以下主要结论:

1) 随着生物油掺量的增加,PPA 改性生物沥青的软化点、车辙因子逐渐下降,黏度降低,但其延度和低温流变性能显著提升。另外,PPA 对沥青的高温性能具有积极作用,与基质沥青相比,三种 PPA 改性生物沥青的高、低温性能均有显著提升。

2) 不同种类的生物油对沥青的温度敏感性、高温性能和低温性能产生了不同程度的影响。其中,PPA/CSO 改性沥青对温度变化最敏感,而 PPA/KWO 改性沥青的温度敏感性最低。三种 PPA 改性生物沥青按其高温性能由高到低排序依次为:PPA/KWO 改性沥青、PPA/CSO 改性沥

青、PPA/VBO 改性沥青;按其低温流变性能由高到低排序依次为:PPA/VBO 改性沥青、PPA/CSO 改性沥青、PPA/KWO 改性沥青。

3) 通过电镜扫描试验观察沥青的微观结构,发现 PPA 与沥青发生化学反应,使沥青表面产生了大量分布均匀的褶皱,生物油使基质沥青的表面更加光滑,不同种类的 PPA 改性生物沥青微观结构相差不大。

### [参考文献]

- [1] 王家庆,吴健生,黄凯健,等.生态混凝土绿色护坡的植生性与耐久性[J/OL].土木与环境工程学报(中英文): 1-12 [2023-02-17]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/50.1218.TU.20211105.1043.002.html>. DOI: 10.11835/j.issn.2096-6717.2021.191.  
WANG Jiaqing, WU Jiansheng, HUANG Kaijian, et al. Planting performance and durability of eco-concrete for slope protection [J/OL]. Journal of Civil and Environmental Engineering: 1-12 [2023-02-17]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/50.1218.TU.20211105.1043.002.html>. DOI: 10.11835/j.issn.2096-6717.2021.191.
- [2] 廖晓峰,雷茂锦,陈忠达,等.生物结合料共混沥青的路用性能试验研究[J].材料导报,2014,28(2):144-149.  
LIAO Xiaofeng, LEI Maojin, CHEN Zhongda, et al. Experimental research on the pavement performance of bio-binder mixing asphalt [J]. Materials Review, 2014, 28(2):144-149.
- [3] 黄显全.废生物油与废机油复配再生沥青及混合料研究[J].西部交通科技,2021,169(8):100-103.DOI: 10.13282/j.cnki.wccst.2021.08.027.  
HUANG Xianquan. Study on recycling asphalt and mixture with waste bio-oil and waste engine oil [J]. Western China Communications Science & Technology, 2021, 169 (8) : 100-103. DOI: 10.13282/j.cnki.wccst.2021.08.027.
- [4] 岳向京.秸秆液化制备生物沥青工艺及其性能研究[D].西安:长安大学,2021.  
YUE Xiangjing. Processes and performances of bio-asphalt preparation by straw liquefaction [D]. Xi'an: Chang'an University, 2021.
- [5] 冯学茂,张宇豪,韦慧,等.有机化蒙脱土改性生物沥青的流变性能研究[J].铁道科学与工程学报,2021,18(3):687-694. DOI: 10.19713/j.cnki.43-1423/u.T20200447.  
FENG Xuemao, ZHANG Yuhao, WEI Hui, et al. Research on rheological properties of organic montmorillonite modified bio-asphalt [J]. Journal of Railway Science and Engineering, 2021, 18 (3) : 687-694. DOI: 10.19713/j.cnki.43-1423/u.T20200447.
- [6] 尉燕斌.多聚磷酸改性沥青的性能及微观结构研究[D].昆明:昆明理工大学,2015.  
YU Yanbin. Research on the performance and



- microstructure of polyphosphoric acid modified asphalt [D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2015.
- [7] HAN Y J, CUI B Y, TIAN J H, et al. Evaluating the effects of styrene-butadiene rubber (SBR) and polyphosphoric acid (PPA) on asphalt adhesion performance [J]. Construction and Building Materials, 2022, 321: 126028. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2021.126028.
- [8] 宋聪聪, 张青, 魏艳楠, 等. 多聚磷酸改性沥青胶浆性能 [J]. 公路, 2021, 66(4): 268–273.
- SONG Congcong, ZHANG Qing, WEI Yannan, et al. Performance of polyphosphoric acid modified asphalt mortar [J]. Highway, 2021, 66(4): 268–273.
- [9] LIU H Y, CHEN Z J, WANG Y D, et al. Effect of polyphosphoric acid (PPA) on creep response of base and polymer modified asphalt binders/mixtures at intermediate-low temperature [J]. Construction and Building Materials, 2018, 159: 329–337. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2017.10.087.
- [10] 陈钊, 杜鑫, 李良. 多聚磷酸复合SBS改性沥青耐老化性能研究 [J]. 中外公路, 2021, 41(4): 341–344. DOI: 10.14048/j.issn.1671-2579.2021.04.067.
- CHEN Zhao, DU Xin, LI Liang. Study on aging resistance properties of asphalt modified by polyphosphate and SBS [J]. Journal of China & Foreign Highway, 2021, 41(4): 341–344. DOI: 10.14048/j.issn.1671-2579.2021.04.067.
- [11] BEHNOOD A, OIEK J, et al. Rheological properties of asphalt binders modified with styrene-butadiene-styrene (SBS), ground tire rubber (GTR), or polyphosphoric acid (PPA) [J]. Construction and Building Materials, 2017, 151: 464–478. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2017.06.115.
- [12] 周绍斌. 多聚磷酸改性生物沥青及混合料性能研究 [D]. 衡阳: 南华大学, 2020. DOI: 10.27234/d.cnki.gnhuu.2020.000344.
- ZHOU Shaobin. Study on the performance of polyphosphate modified bio asphalt and its mixture [D]. Hengyang: University of South China, 2020. DOI: 10.27234/d.cnki.gnhuu.2020.000344.
- [13] 马峰, 郭兴隆, 傅珍, 等. PPA/SBS及PPA/橡胶粉复合改性沥青性能 [J]. 应用化工, 2021, 50(3): 561–564. DOI: 10.16581/j.cnki.issn1671-3206.202021.012.
- MA Feng, GUO Xinglong, FU Zhen, et al. Performance of PPA/SBS and PPA/rubber powder composite modified asphalt [J]. Applied Chemical Industry, 2021, 50(3): 561–564. DOI: 10.16581/j.cnki.issn1671-3206.202021.012.
- [14] LYU S T, JU Z H, PENG X H, et al. Preparation and performance of polyphosphoric acid/bio-oil composite-modified asphalt containing a high content bio-oil [J]. Journal of Materials in Civil Engineering, 2022, 34(3). DOI: 10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0004124.
- [15] 马庆丰, 辛雪, 范维玉, 等. 多聚磷酸改性沥青流变性能及改性机制研究 [J]. 中国石油大学学报(自然科学版), 2015, 39(6): 165–170. DOI: 10.3969/j.issn.1673-5005.2015.06.022.
- MA Qingfeng, XIN Xue, FAN Weiyu, et al. Rheological properties and modification mechanism of PPA modified asphalt [J]. Journal of China University of Petroleum (Edition of Natural Science), 2015, 39(6): 165–170. DOI: 10.3969/j.issn.1673-5005.2015.06.022.
- [16] 汪海年, 徐宁, 陈玉, 等. 生物油再生老化沥青材料研究进展 [J/OL]. 中国公路学报: 1–31 [2023-02-17]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/61.1313.U.20220816.1218.002.html>.
- WANG Hainian, XU Ning, CHEN Yu, et al. Advances in bio-oil regenerated aged asphalt materials [J]. Journal of China Highway Engineering: 1–31 [2023-02-17]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/61.1313.U.20220816.1218.002.html>.
- [17] 赵建华, 李小龙, 吴博文, 等. 生物油/SBS改性沥青制备及性能研究 [J]. 化工新型材料, 2020, 48(5): 246–250. DOI: 10.19817/j.cnki.issn1006-3536.2020.05.056.
- ZHAO Jianhua, LI Xiaolong, WU Bowen, et al. Study on preparation and property of bio-oil/SBS modified asphalt [J]. New Chemical Materials, 2020, 48(5): 246–250. DOI: 10.19817/j.cnki.issn1006-3536.2020.05.056.
- [18] 曹雪娟, 刘誉贵, 曹芯芯, 等. 生物质重油与生物沥青制备及性能 [J]. 长安大学学报(自然科学版), 2019, 39(3): 27–35. DOI: 10.19721/j.cnki.1671-8879.2019.03.004.
- CAO Xuejuan, LIU Yugui, CAO Xinxin, et al. Preparation and properties of biomass heavy oil and bio-asphalt [J]. Journal of Chang'an University (Natural Science Edition), 2019, 39(3): 27–35. DOI: 10.19721/j.cnki.1671-8879.2019.03.004.
- [19] 王岚, 任敏达, 李超. 多聚磷酸改性沥青改性机制 [J]. 复合材料学报, 2017, 34(10): 2330–2336. DOI: 10.13801/j.cnki.fhclxb.20170112.009.
- WANG Lan, REN Minda, LI Chao. Modification mechanism of polyphosphoric acid modified asphalt [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2017, 34(10): 2330–2336. DOI: 10.13801/j.cnki.fhclxb.20170112.009.
- [20] 郑静, 张伟丽, 黄光速, 等. 采用正电子技术研究聚丙烯酸酯紫外老化机理的演变 [C]//2011年全国高分子学术论文报告会论文摘要集. 大连: 中国化学会, 2011: 367.
- ZHENG Jing, ZHANG Weili, HUANG Guangsu, et al. The evolution of UV aging mechanism of polyacrylate was studied by positron technology [C]//The proceedings of 2011 National Polymer Academic Paper Conference. Dalian: Chinese Chemical Society, 2011: 367.
- [21] 王勇, 蒋博, 张福友, 等. PPA对废旧塑料改性沥青及其混合料路用性能影响研究 [J]. 化工新型材料, 2022, 50(7): 229–234, 240. DOI: 10.19817/j.cnki.issn1006-3536.2022.07.047.
- WANG Yong, JIANG Bo, ZHANG Fuyou, et al. Influence of PPA on pavement performance of waste plastic modified asphalt and its mixture [J]. New Chemical Materials, 2022, 50(7): 229–234, 240. DOI: 10.19817/j.cnki.issn1006-3536.2022.07.047.
- [22] 张晓蕾. 木屑生物油复配树脂黏结剂的性能研究 [J].

- 西部交通科技, 2021(11): 7-9, 56. DOI: 10.13282/j.cnki.wccst.2021.11.003.
- ZHANG Xiaolei. Study on the properties of bio-oil composite resin binder [J]. Western China Communications Science & Technology, 2021(11): 7-9, 56. DOI: 10.13282/j.cnki.wccst.2021.11.003.
- [23] 付国志. 多聚磷酸改性沥青改性机理及混合料性能研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2017.
- FU Guozhi. Research on modification mechanisms of polyphosphoric acid on asphalt and the performance of polyphosphoric acid modified asphalt mixture [D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2017.
- [24] 叶群山, 秦梦楠, 张思敏. 基于正交试验的桐油复合沥青再生剂组成设计研究[J]. 长沙理工大学学报(自然科学版), 2022, 19(4): 143-151. DOI: 10.19951/j.cnki.1672-9331.2022.04.014.
- YE Qunshan, QIN Mengnan, ZHANG Simin. Study on composition design of tung oil composite asphalt recycling agent based on orthogonal test [J]. Journal of Changsha University of Science & Technology (Natural Science), 2022, 19(4): 143-151. DOI: 10.19951/j.cnki.1672-9331.2022.04.014.
- [25] 蒋洪涛, 朱德武, 孙春阳, 等. 植物基复配沥青混合料的蠕变性能[J]. 长沙理工大学学报(自然科学版), 2018, 15(1): 36-40.
- JIANG Hongtao, ZHU Dewu, SUN Chunyang, et al. Preparation of bio-binder compound modified asphalt HMA creep property [J]. Journal of Changsha University of Science & Technology (Natural Science), 2018, 15(1): 36-40.

## Study on the properties of PPA modified different kinds of bio-asphalt

DENG Yajun<sup>1</sup>, JU Zihao<sup>2,3</sup>, LI Yuanbo<sup>2,3</sup>, GE Dongdong<sup>2,3</sup>

(1. Shenzhen Municipal Engineering Corp., Shenzhen 518109, China; 2. School of Traffic and Transportation Engineering, Changsha University of Science & Technology, Changsha 410114, China; 3. Key Laboratory of Special Environment Road Engineering of Hunan Province, Changsha University of Science & Technology, Changsha 410114, China)

**Abstract:** [Purposes] This work aims to improve the deficient high-temperature performance and applicability of bio-oil, a new environmental material for pavement and determine the performance differences of polyphosphoric acid (PPA) and bio-oil composite modified asphalt, which bio-oil from different sources. [Methods] The bio-oils, corn straw oil (CSO), kitchen waste oil (KWO) and vegetable bio-oil (VBO) were used to prepare PPA modified bio-asphalt. The conventional properties, rheological behavior and SEM tests were conducted to study its high and low-temperature behavior and microstructure. [Findings] The results showed that PPA has a positive effect on the high-temperature rutting resistance of asphalt, and the three kinds of bio-oils improved the low-temperature cracking resistance. The type of bio-oil influenced the temperature sensitivity, high and low-temperature performance of asphalt. The high-temperature performance of the three PPA-modified biological bitumen was in order from high to low: PPA/KWO modified bitumen, PPA/CSO modified bitumen, PPA/VBO modified bitumen; The low-temperature rheological properties of PPA/VBO modified asphalt, PPA/CSO modified asphalt and PPA/KWO modified asphalt were in descending order. [Conclusions] The combination of PPA and bio-oil can significantly improved the high and low-temperature performance of asphalt. This study could provide a reference for applying and promoting bio-oil and make road engineering more environmentally friendly.

**Key words:** poly phosphoric acid; bio-oil; modified bio-asphalt; rheological property; SEM

**Manuscript received:** 2022-09-19 ; **revised:** 2022-11-16 ; **accepted:** 2022-11-30

**Foundation item:** Project (kfj210502) supported by Open Fund of Key Laboratory of Special Environment Road Engineering of Hunan Province (Changsha University of Science & Technology)

**Corresponding author:** GE Dongdong (1987—)(ORCID:0000-0003-2890-6552), male, professor, research interest: modified asphalt and long-term performance of asphalt mixture. E-mail: dge1@csust.edu.cn

(责任编辑:刘平;校对:石月珍;英文编辑:田湘)