

DOI: 10.19951/j.cnki.1672-9331.20220813002

文章编号: 1672-9331(2024)01-0039-11

引用格式: 蔡邦, 邓亚军, 朱兴龙, 等. SBR与生物油恢复老化SBS改性沥青性能及机理研究[J]. 长沙理工大学学报(自然科学版), 2024, 21(1): 39-49.

Citation: CAI Bang, DENG Yajun, ZHU Xinglong, et al. Performances of aged SBS modified asphalt regenerated with SBR and bio-oil and the regeneration mechanism[J]. J Changsha Univ Sci Tech (Nat Sci), 2024, 21(1): 39-49.

SBR与生物油恢复老化SBS改性沥青性能及机理研究

蔡邦¹, 邓亚军², 朱兴龙², 葛冬冬¹

(1. 长沙理工大学 交通运输工程学院, 湖南 长沙 410114; 2. 深圳市市政工程总公司, 广东 深圳 518109)

摘要:【目的】苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物(styrene-butadiene-styrene block copolymer, SBS)改性沥青老化后存在基质沥青硬化、脆化及SBS聚合物有所降解的问题, 用传统再生方式难以有效恢复老化SBS改性沥青的性能。为有效恢复老化SBS改性沥青的路用性能, 采用丁苯橡胶(styrene-butadiene rubber, SBR)与生物油对老化SBS改性沥青进行复合再生。【方法】首先, 通过室内模拟老化试验制备得到了老化SBS改性沥青, 采用高速剪切仪在老化SBS改性沥青中掺入SBR和生物油, 得到复合再生沥青; 然后, 对再生后的沥青进行三大指标测试及高低温流变性能测试; 最后, 通过红外光谱、原子力显微镜和荧光显微镜试验探究SBR和生物油再生沥青的机理。【结果】SBR和生物油复掺后得到的再生沥青的综合性能更优, 再生沥青的复数剪切模量 G^* 随再生剂掺量的增加呈降低趋势。再生后沥青的刚度大幅减小, 老化沥青的柔韧性得到恢复, 应力耗散能力得到提升, 脆性得到降低, 低温性能得以显著改善。SBR和生物油复合再生可以补充老化SBS改性沥青的轻质组分, 混掺SBR和生物油后沥青质和胶质的比例有所降低, 轻质组分对蜂状结构的蜡结晶有抑制作用。再生沥青的荧光物质大幅增加, 且分布更密集, 老化SBS改性沥青的韧性和黏度得到显著恢复。【结论】恢复老化SBS改性沥青性能的SBR与生物油的推荐掺量分别为6%、5%。该研究为老化SBS改性沥青混合料的再生提供了理论依据。

关键词: SBS改性沥青; 老化沥青再生; 流变性能; 红外光谱; 原子力显微镜; 荧光显微镜

中图分类号: U416

文献标志码: A

Performances of aged SBS modified asphalt regenerated with SBR and bio-oil and the regeneration mechanism

CAI Bang¹, DENG Yajun², ZHU Xinglong², GE Dongdong¹

(1. School of Traffic and Transportation Engineering, Changsha University of Science & Technology, Changsha 410114, China;

2. Shenzhen Municipal Engineering Corp., Shenzhen 518109, China)

Abstract: [Purposes] After aging SBS (styrene-butadiene-styrene block copolymer) modified asphalt has some problems such as hardening embrittlement of matrix asphalt and degradation of SBS polymer. It is difficult to recover the properties of aging SBS modified asphalt effectively by traditional regeneration methods. In order to effectively restore the pavement performance of aged SBS asphalt, SBR (styrene-butadiene rubber) and bio-oil were used to regenerate the aged SBS

收稿日期: 2022-08-13; 修回日期: 2022-09-08; 接受日期: 2022-09-08

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

投稿网址: <http://csjgxbzk.csust.edu.cn/cslgdxxbzk/home>

modified asphalt. [Methods] Firstly, the aging SBS modified asphalt was prepared by indoor simulated aging test, and the composite recycled asphalt was obtained by adding SBR and bio-oil into the aging SBS modified asphalt by high-speed shear instrument; Then, the recycled asphalt was tested for three indexes and rheological properties at high and low temperatures; Finally, the mechanism of asphalt regeneration by SBR and bio-oil was investigated by infrared spectroscopy, atomic force microscope and fluorescence microscope. [Findings] The overall properties of recycled asphalt blended with SBR and bio-oil are better, and the complex shear modulus G^* of recycled asphalt decreases with the increase of regenerant content. After the regeneration treatments, the recycled asphalt show reduced stiffness, restored flexibility, improved stress dissipation ability, decreased brittleness, and enhanced low temperature performance. The composite regeneration with SBR and bio-oil can supplement the light components of aged SBS modified asphalt. The ratio of asphaltene and colloid decreases after mixing SBR and bio-oil, and the light components can inhibit the wax crystallization of bee structure. The fluorescent substances of recycled asphalt increase greatly and distribute more densely, and the toughness and viscosity of aged SBS modified asphalt recover significantly. [Conclusions] The recommended content of SBR and bio-oil to restore the properties of aged SBS modified asphalt is 6% and 5%, respectively. This study provides a theoretical basis for the recycling of aged SBS modified asphalt mixture.

Key words: SBS asphalt; aged asphalt rejuvenate; rheological property; infrared spectroscopy; atomic force microscopy; fluorescence microscopy

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

0 引言

据2021年交通运输行业发展统计公报,截至2021年末我国公路总里程为528.07万km,其中高速公路里程为16.91万km。公路养护里程为525.16万km,占公路总里程的99.4%^[1]。

在公路建设中,尤其是在高速公路建设中,因为沥青路面力学性能好,具有良好的抗滑性能和抗磨损性能,同时具备舒适度好、建设施工快等优点,在我国超过95%的高等级公路使用的是沥青路面^[2]。据统计,我国仅2020年高速公路和一级公路维修中产生的再生沥青混合料(reclaimed asphalt pavement, RAP)就超过了1.5亿t,预计此数据将逐年递增。RAP本身是一种石料资源,若不加以利用,将是一种巨大的资源浪费,堆积丢弃还会占用土地,同时RAP含有的有毒物质会造成严重的环境污染。因此,对RAP的再生利用势在必行^[3]。

沥青作为沥青路面的胶结料,其老化可分为短期老化和长期老化。短期老化是沥青在高温拌合、运输、摊铺过程中与氧气发生反应所引起的老化;长期老化是沥青在服役期内在高温与紫外辐射作用下其组分挥发及与氧气发生反应所引起的老化^[4-5]。蔡婷婷^[6]的研究表明,苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物(styrene-butadiene-styrene block copolymer, SBS)改性沥青的老化主要包括两个过程:一个是SBS聚合物自身的降解;另一个是基质沥青的物理和化学反应,包括轻质组分因高温和日照而挥发,和空气发生氧化反应后向重质组分转化。可见改性沥青的氧化是SBS和沥青共同作用的结果。SBS改性沥青在老化过程中,SBS聚合物和沥青会相互保护,进而影响整个老化过程。相关研究表明,SBS聚合物的降解降低了交联网络密度,老化沥青极性的增加会影响沥青与SBS聚合物的相容性,从而延缓SBS改性沥青的老化进程^[7-8]。LIU等^[9]通过凝胶渗透色谱(gel permeation chromatography, GPC)分析了老化SBS

改性沥青的分子量分布,结果表明,在SBS改性沥青的老化过程中SBS聚合物由大分子降解为小分子。WU等^[10]通过原子力显微镜(atomic force microscope, AFM)观测了老化前后的基质沥青和SBS改性沥青的蜂相结构,结果发现老化后的基质沥青具有较多的蜂相结构。

针对老化SBS改性沥青的特性,大量学者选择使用生物油对老化SBS改性沥青进行再生。闫正和等^[11]采用生物油对从RAP中抽提回收的老化SBS改性沥青进行再生,并根据针入度指标体系确定生物油的最佳用量,结果表明,再生SBS改性沥青的弹性恢复率随生物油再生剂含量的增加而增加,同时高温性能有所下降,生物油可作为芳香油再生剂的替代品。但有研究表明,单一的生物油再生沥青的综合性能难以得到保证^[12],故生物油和其他改性剂相结合进行复合再生是解决这一问题的有效途径。

丁苯橡胶(styrene-butadiene rubber, SBR)是丁二烯和聚苯乙烯的共聚物,分子量在10万到30万之间。SBR中带环状结构的聚苯乙烯为硬链段,其质量分数一般在30%左右,主要为聚合物链提供刚性,进而提高沥青混合料的高温性能;丁二烯的线性结构为软链段,具有较好的弹性变形性能,可以提高沥青结合料的低温性能。SBR可显著提高沥青的低温变形能力,与沥青有较好的相容性,施工安全、不复杂,被广泛应用于高寒地区。

基于此,将SBR和生物油复掺得到的混合物是一种潜在的优良再生剂,两者均具有降黏效果,且在一定程度上能够保证再生沥青的高低温路用性能。本研究的目的是探究生物油和SBR复掺对老化SBS改性沥青的再生效果:一方面,进行再生沥青三大指标和流变性能测试,评估再生沥青的宏观路用性能;另一方面,进行红外光谱(FTIR)、AFM和荧光显微镜测试,从微观角度揭示生物油和SBR再生SBS改性沥青的作用机理。

1 试验材料与方法

1.1 试验材料

根据《公路工程沥青及沥青混合料试验规程》(JTG E20—2011),对本研究所有试验采用的SBS改性沥青的常规物理性能指标进行检测,结果见表1。

分析表1可知,该SBS改性沥青的各项性能指标均在规范要求的范围内。SBR胶乳为透明状液体,其分子量为50 000,化学结构式和实物如图1~2所示,具体规格参数见表2。生物油为南通钰浩化工科技有限公司用植物油蒸馏后的残留物,为黑褐色液体,其实物如图3所示,基本数据见表3。

表1 SBS改性沥青试验结果

Table 1 Test results of SBS modified asphalt

指标	试验结果	技术要求
针入度(25℃, 400 g, 5 s)/(0.1 mm)	54.44	40~60
针入度指数 I_p	0.546	≥ 0
延度(5 cm/min, 5℃)/cm	38.9	≥ 20
软化点(环球法)/℃	85.95	≥ 60
闪点/℃	259	≥ 230
溶解度/%	99.8	≥ 99
弹性恢复率(25℃)/%	78	≥ 75
旋转薄膜加热试验后	残留针入度比/%	75.8
	质量变化/%	0.21
	残留延度(5℃)/cm	24.1

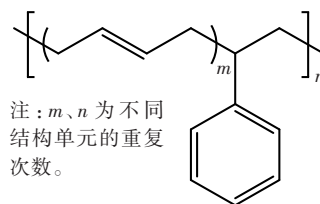


图1 SBR化学结构式

Fig. 1 SBR chemical structure



图2 SBR
Fig. 2 SBR



图3 生物油
Fig. 3 Bio-oil

表2 SBR胶乳性能指标

Table 2 SBR latex performance indexes

性能指标	结果
固体质量分数/%	55~65
黏度/(MPa·s)	50~80
pH	7~9
拉伸强度(145℃)/MPa	≥ 22
苯乙烯的质量分数/%	22~28

表3 生物油参数
Table 3 Bio-oil parameters

参数	结果
黏度(60℃)/(Pa·s)	74
闪点/℃	232
质量损失/%	2.4
密度(15℃)/(g·mL ⁻¹)	0.94

1.2 试验方法

1.2.1 老化沥青及再生沥青制备

根据《公路工程沥青及沥青混合料试验规程》(JTG E20—2011),本研究在实验室模拟老化获得老化SBS改性沥青。采用SYD-0610型旋转薄膜烘箱对沥青进行短期老化。单个盛样瓶中的沥青质量为(35.0±0.5) g,老化温度为(163.0±0.5)℃,试验周期为85 min。采用PR9300型压力老化试验仪(pressurized aging vessel, PAV)对沥青进行长期老化,单个盛样盘中的沥青质量为(50.0±0.5) g,试验温度为100℃,压力为(2.1±0.1) MPa,老化时间为20 h±10 min。在本研究中用于制备再生沥青

的SBR的初始掺量(质量分数)分别为2%、4%、6%,经过常规三大指标试验,确定SBR的最佳掺量为6%。生物油的初始掺量(质量分数)分别为5%、10%。通过研究老化SBS改性沥青常规物理性能,来探究不同掺量的SBR、生物油和SBR-生物油复合再生材料对沥青性能的改善效果。再生SBS改性沥青的制备流程如图4所示,主要步骤如下:

1) 为了使沥青达到可以流动的液体状态,方便加入其他外加剂,将一定质量的长期老化的SBS改性沥青放入烘箱内。

2) 对呈流动状态的老化SBS改性沥青持续加热,试验温度控制在170℃,将不同种类的再生剂按一定比例掺加到老化SBS改性沥青中。

3) 使用高速剪切仪在3 000 r/min的转速下对SBS改性沥青与再生剂的混合物剪切30 min,使再生剂在老化SBS改性沥青中充分分散,然后将剪切完成的沥青放入170℃恒温烘箱中发育60 min。



图4 再生SBS改性沥青制备流程图

Fig. 4 Flow chart of preparation of recycled SBS modified asphalt

1.2.2 性能测试

本研究采用MCR302动态剪切流变仪进行高温流变性能测试,用TE-BBR弯曲梁流变仪进行低温抗裂性能测试,通过赛默飞Nicolet iS50红外光谱分析仪分析再生剂与老化沥青反应对官能团的影响,通过Bruker Dimension ICON原子力显微镜在25℃的温度下完成沥青表面粗糙度测试,使用荧光显微镜表征再生沥青的相容性。

2 结果与讨论

2.1 高低温流变性能

2.1.1 高温流变性能

通过对SBS改性沥青、PAV(指用PAV进行长期老化,下同)+6%SBR沥青、PAV+5%生物油沥青、PAV+10%生物油沥青、PAV+6%SBR+5%生物

油沥青和PAV+6%SBR+10%生物油沥青6种沥青试样进行动态剪切流变试验,对比分析不同沥青试样的车辙因子 $G^*/\sin\delta$,来评价不同材料掺量对老化SBS改性沥青流变性能的影响。利用动态剪切流变仪中的温度扫描程序,对沥青试样在10 rad/s的频率下进行温度扫描,扫描结果如图5所示。

由图5(a)可知,当频率为10 rad/s时,在试验温度由46℃升高至88℃的过程中,SBS改性沥青的车辙因子 $G^*/\sin\delta$ 随着温度的升高呈递减趋势,且变化幅度越来越小。究其原因,沥青材料具有温度敏感性,在温度较低时,沥青的温度敏感性较强,随着温度的升高,沥青的温度敏感性逐渐减弱。

由图5(b)可知,在试验温度由46℃升高至88℃的过程中,PAV+6%SBR沥青的车辙因子 $G^*/\sin\delta$ 与SBS改性沥青的呈相似递减趋势。车辙

因子 $G^*/\sin\delta$ 大,表示沥青的弹性占主导地位,沥青抵抗永久变形的能力较强,刚度较大,沥青更加接近弹性体。

由图 5(c)~5(d)可知,在 46 °C 时 PAV+5% 生物油沥青的车辙因子 $G^*/\sin\delta$ 为 40.343 kPa,比 PAV+6%SBR 沥青的略有降低。当生物油掺量为 10% 时,PAV 老化沥青的车辙因子 $G^*/\sin\delta$ 为 23.419 kPa,相较于生物油掺量为 5% 时也有较大幅度下降,但和 SBS 改性沥青的数值接近。由此可知,在老化沥青中添加生物油后,车辙因子均有所降低,降低程度随着生物油掺量的增大而增大,这与沥青老化的变化过程正好相反,说明生物油

的加入可以恢复老化沥青的部分性能,使老化沥青的刚度降低。

由图 5(e)~5(f)可知,在同时加入 SBR 和生物油后,沥青的车辙因子 $G^*/\sin\delta$ 较单独掺加相同掺量的 SBR 或生物油时均大幅降低。当生物油掺量为 5% 时,PAV+6%SBR+5% 生物油沥青的车辙因子 $G^*/\sin\delta$ 在全温度范围内均恢复到了原样沥青的水平;当生物油掺量为 10% 时,PAV+6%SBR+10% 生物油沥青的车辙因子 $G^*/\sin\delta$ 相较于掺量为 5% 时有较大幅度下降,且远低于 SBS 改性沥青的数值,这将使沥青出现高温抗变形能力不足的问题。

图 6 所示为 70 °C 时不同沥青试样车辙因子

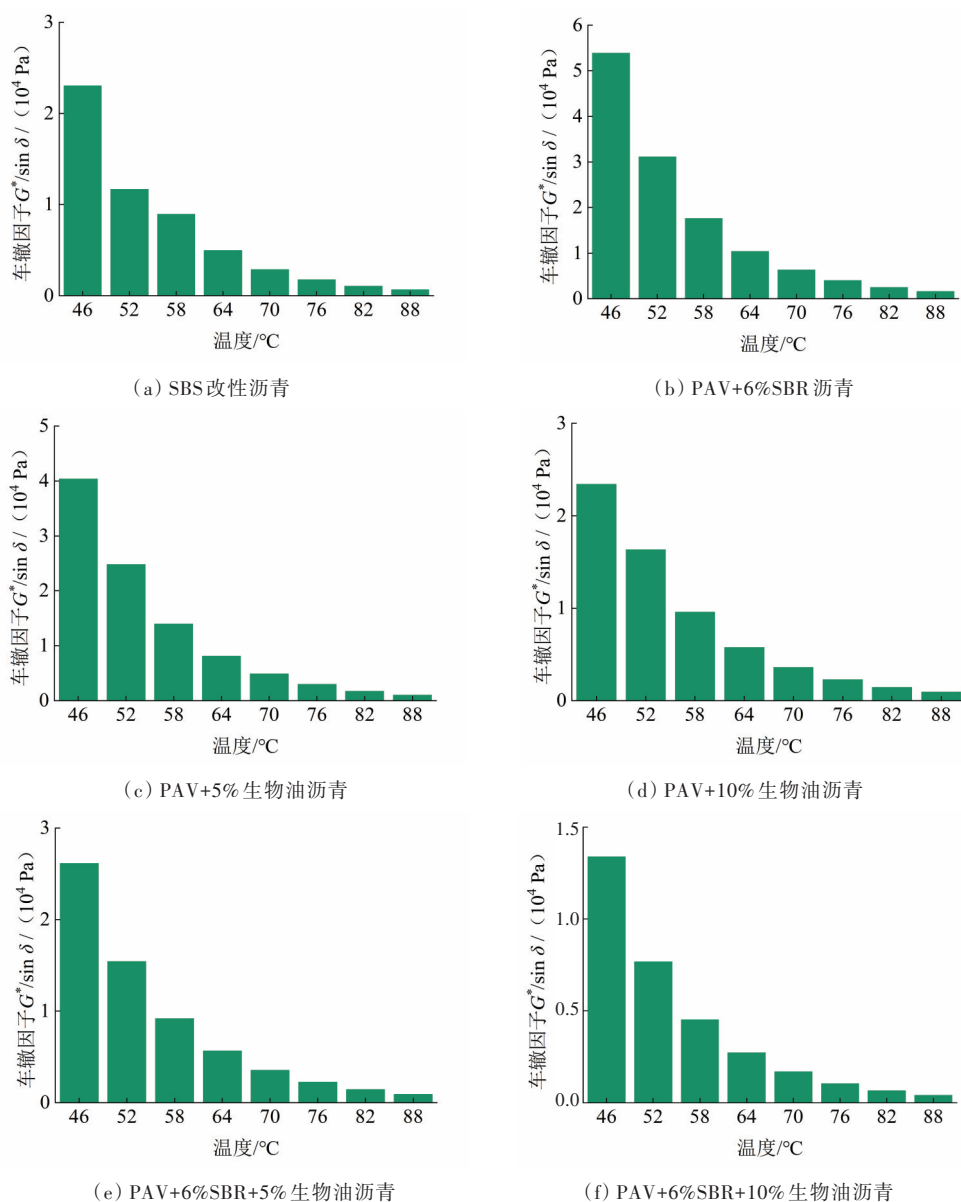


图 5 各沥青试样的频率扫描结果 (10 rad/s)

Fig. 5 Frequency sweep results of different asphalt samples (10 rad/s)

$G^*/\sin\delta$ 的数据结果。由图6可知,再生沥青的车辙因子 $G^*/\sin\delta$ 大体上随着再生剂掺量的增加逐渐减小,由6.532 MPa降至1.676 MPa,表明随着再生剂的加入,老化沥青的流动性得到较程度的提升。根据上述分析,在单独加入SBR或生物油时,PAV老化沥青的恢复效果并不理想;当复合加入SBR和生物油后,PAV老化沥青的车辙因子 $G^*/\sin\delta$ 大幅下降,说明此时再生沥青流动性强,恢复效果较好;但当复合加入6%SBR+10%生物油时,PAV老化沥青的车辙因子 $G^*/\sin\delta$ 低于SBS改性沥青的数值,这将使沥青出现高温抗变形能力不足的问题。

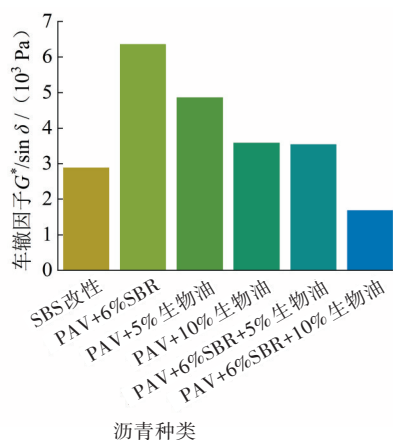


图6 不同沥青试样车辙因子 $G^*/\sin\delta$ 对比图(10 rad/s, 70 °C)

Fig. 6 Comparison of rutting factor $G^*/\sin\delta$ results for different asphalt samples (10 rad/s, 70 °C)

2.1.2 低温弯曲蠕变性能

根据室内试验发现,当SBR掺量为6%时,老化沥青针入度已基本恢复到沥青接近未老化状态时的针入度,但是过大的生物油掺量会显著降低沥青的流变性能。为研究再生沥青的低温抗裂性能,本研究对PAV和PAV+6%SBR+5%生物油试样沥青在-12、-18、-24、-30 °C下进行弯曲梁流变试验,测试结果如图7~8所示。

在Superpave评价体系中要求沥青的蠕变劲度模量小于300 MPa。由图7可知,在-12 °C时,PAV沥青试样的蠕变劲度模量为133.0 MPa,满足规范要求;在-18 °C时其蠕变劲度模量为316.0 MPa,不满足规范要求。由此可见,对于同一沥青试样,温度越低,沥青的蠕变劲度模量越大,说明温度越低,沥青的刚度越大,沥青越硬脆。对于PAV+6%SBR+5%生物油沥青,在-12 °C时其应变较大,无法测得其蠕变劲度模量;在-18 °C时其蠕

变劲度模量为67.4 MPa,远低于PAV老化沥青的316.0 MPa;在-24 °C时其蠕变劲度模量为177.0 MPa,仍满足规范要求;在-30 °C时其蠕变劲度模量为414.0 MPa,不满足规范要求。对比同一温度下的数据可以看出,加入SBR和生物油会使PAV老化沥青的刚度大幅减小,低温韧性增强,低温脆性减弱,低温性能得到部分恢复。

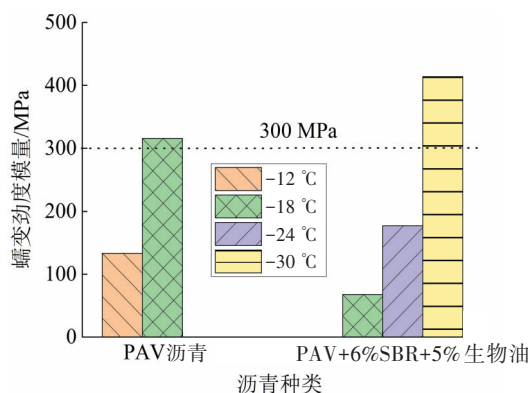


图7 不同温度下沥青试样的蠕变劲度模量

Fig. 7 Creep stiffness modulus of asphalt samples at different temperatures

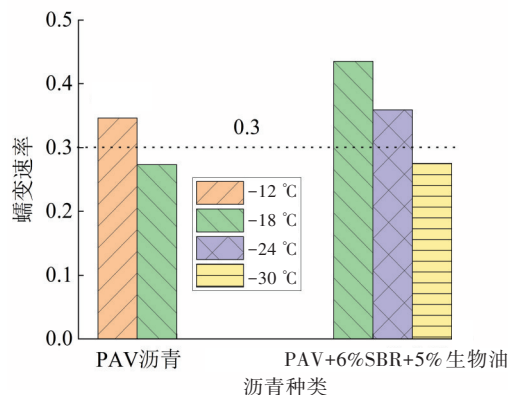


图8 不同温度下沥青试样的蠕变速率

Fig. 8 Creep rate of asphalt samples at different temperatures

Superpave评价体系规定,沥青的蠕变速率应大于0.3(60 s)。蠕变速率越大,说明沥青对温度应力的耗散能力越强。分析图8可知,在-12 °C时,PAV老化沥青试样的蠕变速率为0.346,但在-18 °C时降为0.273,不满足规范要求。对比同一种沥青试样不同温度下的蠕变速率,发现其随温度的降低逐渐减小。对于PAV+6%SBR+5%生物油沥青,在-18 °C时其蠕变速率为0.435,远高于PAV老化沥青的0.273;在-24 °C时其蠕变速率为0.359,仍满足Superpave评价体系的规定,说明再生后沥青有较强的温度应力的耗散能力。

2.2 微观机理分析

2.2.1 相互作用

图9所示为未老化与PAV长期老化SBS改性沥青的红外光谱图,其中,波数 2920 cm^{-1} 峰值由亚甲基中C—H键的不对称伸缩振动引起,波数 2850 cm^{-1} 由亚甲基中C—H键的对称伸缩振动引起,波数 1460 、 1370 cm^{-1} 由C—H键的变角振动引起。从图9可以看出,沥青老化之后在 2320 、 1690 、 1400 、 1030 cm^{-1} 处出现了新的吸收峰。其中, 2320 cm^{-1} 对应的是磷化氢中P—H键的伸缩振动; 1690 cm^{-1} 对应的是烯烃或芳烃中C=C键的伸缩振动; 1400 cm^{-1} 对应的是羧基中O—H键的弯曲振动。 1030 cm^{-1} 处的面积增加,表明在PAV老化过程中含硫的官能团与氧气发生了化学反应; 1690 cm^{-1} 处的面积也发生了变化,这是由于SBS中包含聚丁二烯链段和聚苯乙烯链段,烯烃链段包含的C=C键在高温作用下易与氧气发生反应,进而导致轻质组分的含量在沥青老化后有所降低。沥青在热氧老化中生成了羧基、亚砷基等极性官能团,进而影响了沥青的宏观性能^[13]。

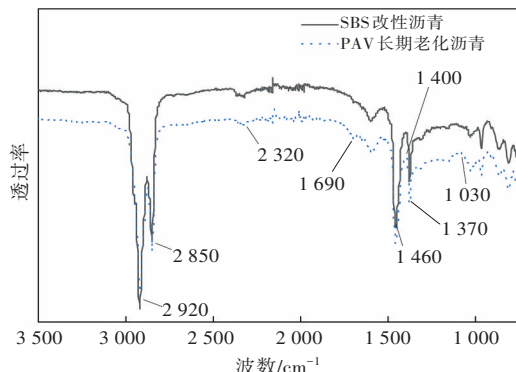


图9 SBS改性沥青与PAV长期老化沥青的红外光谱图

Fig. 9 FTIR spectra of SBS modified asphalt and asphalt after PAV long-term aging

图10所示为PAV+5%生物油沥青、PAV+10%生物油沥青、PAV+6%SBR沥青、PAV+6%SBR+5%生物油沥青、PAV+6%SBR+10%生物油沥青的红外光谱试验结果。有研究表明,通过红外光谱得到的甲基-亚甲基拉伸振动和羰基拉伸振动可以用来表征再生剂在沥青中的扩散程度。从图10可以看出,在波数为 2920 、 2850 cm^{-1} 时,甲基-亚甲基的C—H键透过率明显变小,说明再生剂在PAV长期老化沥青中分散得较为均匀。波数 1730 cm^{-1} 对应羧基C=O键的伸缩振动。PAV长期老化沥

青在掺加生物油后出现了明显的吸收峰,表明生物油补充了大量的醛、酮、酯、羧酸等含氧极性官能团。与生物油相比,SBR中含芳烃C=C键较多,在波数 1600 cm^{-1} 处产生了更大的吸收峰,表明SBR中轻质组分较为丰富。在波数 1280 cm^{-1} 处,相对于生物油,SBR专有的吸收峰为烯烃C—H键和羧基C—O键的伸缩振动,这与SBR化学分子式 $\text{C}_{10}\text{H}_{14}$ 相吻合。在掺加了SBR和生物油的PAV长期老化沥青中,在波数 1600 、 1460 、 1280 cm^{-1} 等多处出现叠加峰,说明SBR和生物油复合改性对老化沥青的组分产生了较大的影响。

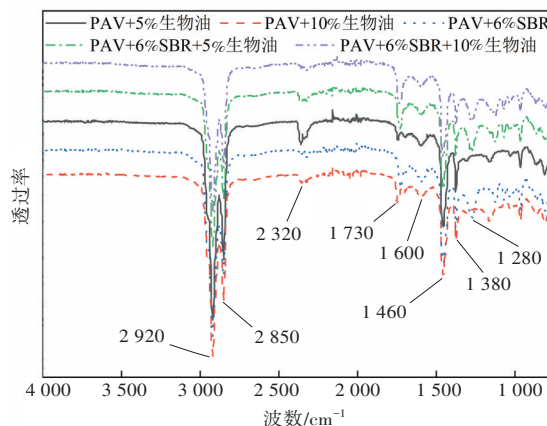
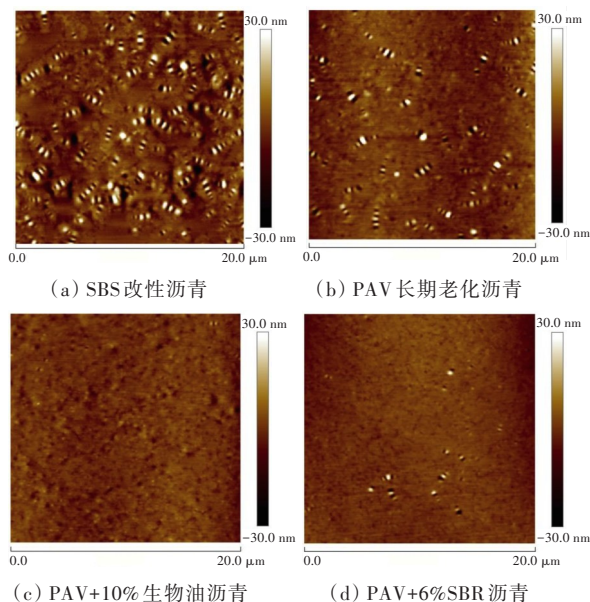


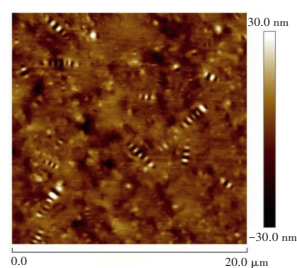
图10 再生沥青的红外光谱图

Fig. 10 FTIR spectrum of recycled asphalt

2.2.2 表面粗糙度

通过AFM扫描观察未老化SBS改性沥青、PAV长期老化沥青及再生沥青试样,扫描尺寸为 $20\text{ }\mu\text{m} \times 20\text{ }\mu\text{m}$,获得的2D峰状结构及3D形貌如图11~12所示。

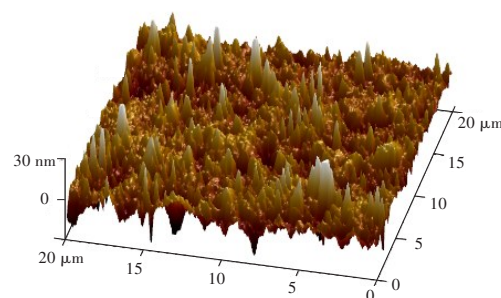




(e) PAV+6%SBR+10%生物油沥青

图11 不同沥青试样的2D峰状结构

Fig. 11 The 2D bee structure of different asphalt samples



(e) PAV+6%SBR+10%生物油沥青

图12 不同沥青试样的原子力显微镜3D图像

Fig. 12 AFM 3D images of different asphalt samples

由图11(a)~11(b)可知,老化之前的SBS改性沥青中蜂状结构较小,分布较为密集;PAV长期老化沥青中的蜂状结构明显增大,分布得较为分散。通过NanoScope Analysis软件分析,对图11中不同沥青的2D蜂状结构的平均长度进行了计算,结果见表4所示。分析表4可知,单个蜂状结构的平均长度从 $2.24\ \mu\text{m}$ 增长到了 $2.58\ \mu\text{m}$,增长了15%。

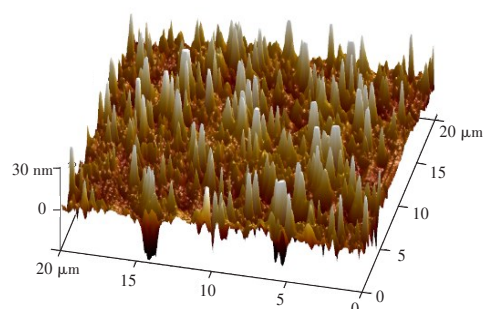
表4 不同沥青2D蜂状结构平均长度结果

Table 4 The 2D bee structure average length of different asphalt binder

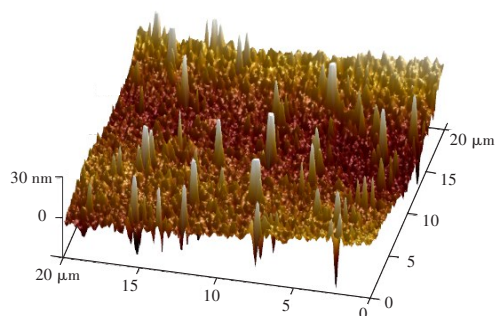
沥青种类	蜂状结构平均长度/ μm
SBS改性沥青	2.24
PAV长期老化沥青	2.58
PAV+10%生物油沥青	0.92
PAV+6%SBR沥青	1.16
PAV+6%SBR+10%生物油沥青	2.22

在图12(a)~12(b)中,SBS改性沥青蜂状结构的最高峰值比PAV长期老化沥青的下降了9%,从 $56.90\ \text{nm}$ 下降到了 $51.60\ \text{nm}$ 。蜂相的高度呈下降趋势,说明SBS改性沥青的分子结构遭到了破坏或者本身已经发生了改变。老化沥青的成分发生了变化,反映到宏观上就是沥青性能和沥青混合料的性能发生了变化。

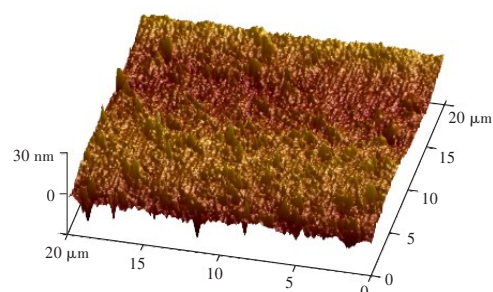
PAV长期老化沥青的蜂状结构明显变少。在PAV长期老化沥青中掺加10%生物油后,其蜂状结构的平均长度较PAV长期老化沥青的缩短了64%,在扫描尺寸为 $20\ \mu\text{m} \times 20\ \mu\text{m}$ 的原子力显微镜3D图像中几乎看不到蜂状结构;掺加6%SBR的PAV长期老化沥青的蜂状结构的平均长度较PAV长期老化沥青的缩短了55%。相对于PAV长期老化沥青的蜂状结构的最高峰值 $56.90\ \text{nm}$,掺加10%生物油的PAV长期老化沥青的蜂状结构的最高峰值为 $19.00\ \text{nm}$,下降了67%,掺加6%SBR的PAV长期老化沥青的最高峰值为 $34.90\ \text{nm}$,下降



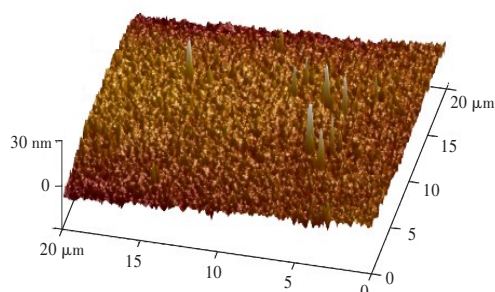
(a) SBS改性沥青



(b) PAV长期老化沥青



(c) PAV+10%生物油沥青



(d) PAV+6%SBR沥青

了 39%。PAV+6%SBR+10% 生物油再生沥青又产生了较多的蜂状结构,单一蜂状结构的平均长度为 2.20 μm ,与未老化 SBS 改性沥青的 2.24 μm 相当。

由于蜂状结构主要呈现的是含有蜡结晶的胶质和沥青质,浅色部分的主要成分为芳香分、饱和分等轻质组分^[14-17]。生物油和 SBR 的掺加极大地补充了 PAV 长期老化沥青中的轻质组分,使得沥青质和胶质在轻质组分中分布得较分散,减少了沥青质和胶质的团聚。

通过 NanoScope Analysis 软件分析得到了 SBS 改性沥青与 PAV 长期老化沥青的平均粗糙度 R_a 及均方根粗糙度 R_q ,结果见表 5。

表 5 SBS 改性沥青和 PAV 长期老化沥青的粗糙度

Table 5 Roughness of SBS modified asphalt and asphalt after PAV long-term aging nm

沥青种类	R_a	R_q
SBS 改性沥青	4.61	7.07
PAV 长期老化沥青	3.16	4.63

由表 5 可知,SBS 改性沥青的 R_a 及 R_q 比 PAV 长期老化沥青的大。PAV 长期老化沥青的 R_a 及 R_q 较 SBS 改性沥青的分别降低了 31% 和 35%。粗糙度低与蜂状结构较多、较大有一定的关联性。热氧老化使得沥青表面的粗糙度降低,从而降低了沥青的表面能,进而对集料的黏附性有所影响。

PAV+10% 生物油沥青、PAV+6%SBR 沥青及 PAV+6%SBR+10% 生物油沥青的 R_a 与 R_q 见表 6。

表 6 再生沥青的粗糙度

Table 6 Roughness of recycled asphalt nm

沥青种类	R_a	R_q
PAV+10% 生物油沥青	2.86	3.63
PAV+6%SBR 沥青	3.47	4.22
PAV+6%SBR+10% 生物油沥青	4.43	5.83

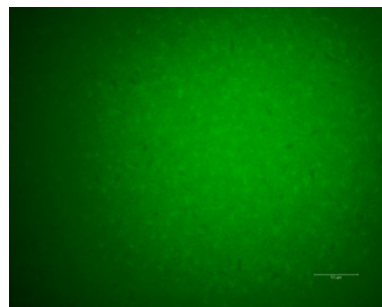
分析表 6 可知,相对于 PAV 长期老化沥青,PAV+10% 生物油沥青的 R_a 和 R_q 分别降低了 9% 和 22%;PAV+6%SBR 沥青的 R_a 提升了 10%, R_q 降低了 9%;PAV+6%SBR+10% 生物油沥青的 R_a 和 R_q 分别提升了 40% 和 26%,其 R_a 和 R_q 分别为未老化 SBS 改性沥青的 96% 和 82%。

上述数据表明,再生过程中 SBR 和生物油补充了沥青的轻质组分,沥青中沥青质和胶质的比例降低了,且轻质组分对蜂状结构的蜡结晶有抑制作用,蜂状结构的峰值也有所降低,从而沥青的粗糙度也降低了。

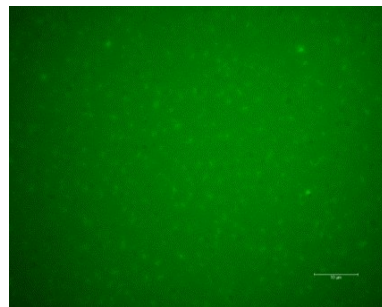
2.2.3 相容性

本研究使用荧光显微镜研究了再生剂与老化沥青的相容性,试验结果如图 13 所示(物镜倍数为 100 倍)。

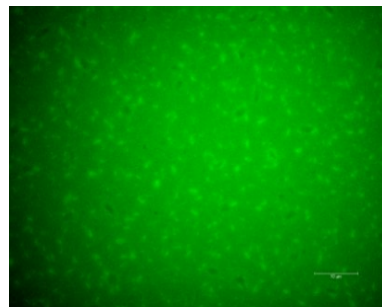
由于本研究采用的是厂家成品 SBS 改性沥青,其 SBS 聚合物比较细微且分布均匀,故图 13 所示的荧光显微镜图中的荧光现象不明显,沥青中几乎没有网状结构。经过长期老化后,改性剂颗粒反而变得更大,其边缘更加清晰。



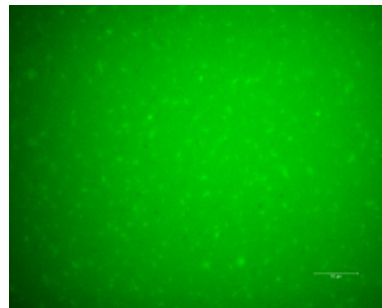
(a) SBS 改性沥青



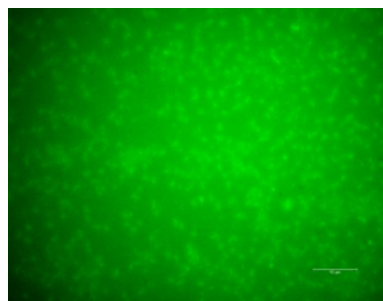
(b) PAV 长期老化沥青



(c) PAV+10% 生物油沥青



(d) PAV+6%SBR 沥青



(e) PAV+6%SBR+10%生物油沥青

图13 不同沥青试样的荧光显微镜图

Fig. 13 Fluorescence microscope images of different asphalt samples

生物油是流动性较大而黏稠度较低的液体,本研究使用的SBR是透明状液体,掺加生物油或SBR,由于其相容性较好,并没有在沥青中产生很明显的荧光反应。但是与PAV长期老化沥青相比,在沥青中掺加生物油或SBR后,其荧光显微镜图中的荧光更加明显,分布得更加密集;SBS颗粒分散得更加均匀,其边缘也更加清晰。当同时掺加生物油和SBR到PAV长期老化沥青中后,荧光显微镜图中出现了大片荧光物质,其分布极为密集,且有少部分絮状结构,表明SBS与沥青的胶黏作用有所增强,沥青恢复了部分韧性和黏度。

3 结论

本研究以道路建设中使用最广泛的SBS改性沥青为对象,用SBR和生物油复合再生老化SBS改性沥青,研究了再生沥青的流变性能,揭示了SBR和生物油作为再生剂的再生机理,为道路建设中旧料的有效再生提供了新思路。主要研究结论如下:

1) SBR和生物油掺量越大,试验温度越高,沥青的复数剪切模量 G^* 越小。而在同等剪切速率下,随着温度的升高,沥青的复数剪切模量有所减小,相位角有所增大,此时沥青试样表现出黏性。与原样沥青相比,再生沥青的刚度大幅降低,温度应力的消散能力有所提高,沥青的柔韧性和温度敏感性有所增强,再生剂使老化沥青的脆性降低,并使其具有良好的低温性能。

2) SBS中的聚丁二烯链段和聚苯乙烯链段含有较为脆弱的C=C键,老化会破坏其结构,生成羧基、亚砷基等极性官能团。而生物油和SBR复合再生剂可以补充一些轻质组分,促进C—O、C—H

和C=C键的形成。

3) 老化SBS改性沥青混掺SBR和生物油后,其沥青质和胶质的比例降低了,而轻质组分对蜂状结构的蜡结晶有抑制作用,因而蜂状结构的峰值有所降低,从而降低了沥青的粗糙度。老化会导致沥青的轻质组分挥发,相容性下降,同时有可能导致改性剂SBS析出。SBR和生物油复合再生老化SBS改性沥青后,沥青中的荧光物质大量增加,且分布密集,部分恢复了老化SBS改性沥青的韧性和黏度。

4) 通过对不同SBR及生物油掺量的老化SBS改性沥青进行高低温流变试验及红外光谱、原子力显微镜、荧光显微镜测试,得到恢复老化SBS改性沥青的SBR与生物油的推荐掺量分别为6%和5%。

[参考文献]

- [1] 交通运输部. 2021年交通运输行业发展统计公报[R/OL]. (2022-05-25) [2022-08-13]. https://xxgk.mot.gov.cn/2020/jigou/zhghs/202205/t20220524_3656659.html.
Ministry of Transport. Statistical bulletin on the development of the transportation industry in 2021 [R/OL]. (2022-05-25) [2022-08-13]. https://xxgk.mot.gov.cn/2020/jigou/zhghs/202205/t20220524_3656659.html.
- [2] 黄晓明. 路基路面工程[M]. 5版. 北京: 人民交通出版社, 2017.
HUANG Xiaoming. Road subgrade and pavement engineering[M]. 5th ed. Beijing: China Communications Press, 2017.
- [3] 张俊杰. 热再生沥青混合料中新旧沥青融合过程解析与表征研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2020.
ZHANG Junjie. Analysis and characterization on blend and diffusion of virgin and reclaimed asphalt in hot recycled asphalt mixtures [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2020.
- [4] 康宏伟, 谭学章, 纪小平. SBS改性沥青的老化方程及应用[J]. 武汉理工大学学报, 2011, 33(5): 95-99.
KANG Hongwei, TAN Xuezhong, JI Xiaoping. Aging equation of SBS modified asphalt and its application [J]. Journal of Wuhan University of Technology, 2011, 33(5): 95-99.
- [5] 崔亚楠, 郭立典, 陈东升. SBS改性沥青的复合老化机理[J]. 建筑材料学报, 2020, 23(5): 1183-1191.
CUI Ya'nan, GUO Lidian, CHEN Dongsheng. Composite aging mechanism of SBS modified asphalt [J]. Journal of Building Materials, 2020, 23(5): 1183-1191.
- [6] 蔡婷婷. SBS改性沥青的老化机理[D]. 南京: 东南大

- 学, 2016.
- CAI Tingting. Research on the aging mechanism of SBS modified asphalt [D]. Nanjing: Southeast University, 2016.
- [7] LU X H, TALON Y, REDELIUS P. Aging of bituminous binders: laboratory tests and field data [C]// Proceedings of the 4th Eurasphalt and Eurobitume Congress. Copenhagen: European Asphalt Pavement Association (EAPA), 2008.
- [8] DESSOUKY S, ILIAS M, PARK D W, et al. Influence of antioxidant-enhanced polymers in bitumen rheology and bituminous concrete mixtures mechanical performance [J]. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2015, 2015: 1–9. DOI: 10.1155/2015/214585.
- [9] LIU G, NIELSEN E, KOMACKA J, et al. Rheological and chemical evaluation on the ageing properties of SBS polymer modified bitumen: from the laboratory to the field [J]. *Construction and Building Materials*, 2014, 51: 244–248. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2013.10.043.
- [10] WU S P, PANG L, MO L T, et al. Influence of aging on the evolution of structure, morphology and rheology of base and SBS modified bitumen [J]. *Construction and Building Materials*, 2009, 23 (2): 1005–1010. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2008.05.004.
- [11] 闫正和, 张启志. 生物油再生剂热再生老化SBS改性沥青及混合料性能研究[J]. *新型建筑材料*, 2020, 47(3): 83–87.
- YAN Zhenghe, ZHANG Qizhi. Study on performance of bio-oil regenerator rejuvenated SBS aged asphalt binder and hot recycled mixture [J]. *New Building Materials*, 2020, 47(3): 83–87.
- [12] 杨震. 沥青老化前后多尺度行为特性研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2018.
- YANG Zhen. Study on multi-scale behavioral characteristics of asphalt before and after aging [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2018.
- [13] 李宁宁. 植物油再生沥青宏观流变特征及其微观再生机理研究[D]. 金华: 浙江师范大学, 2021.
- LI Ningning. Study on micro-macro properties and regeneration mechanism of vegetable oil reclaimed asphalt [D]. Jinhua: Zhejiang Normal University, 2021.
- [14] 易军艳, 庞骁奕, 姚冬冬, 等. 基于原子力显微镜技术的沥青与矿料表面粗糙度及黏附特性[J]. *复合材料学报*, 2017, 34(5): 1111–1121. DOI: 10.13801/j.cnki.fhclxb.20160901.002.
- YI Junyan, PANG Xiaoyi, YAO Dongdong, et al. Characterization of surface roughness and adhesive mechanism of asphalt and mineral aggregate based on atomic force microscopy method [J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2017, 34(5): 1111–1121. DOI: 10.13801/j.cnki.fhclxb.20160901.002.
- [15] 谢文, 秦仁杰, 彭翔, 等. 生物沥青-聚氨酯复合改性沥青性能研究[J]. *交通科学与工程*, 2023, 39(5): 91–101, 110. DOI: 10.16544/j.cnki.cn43-1494/u.2022011723101998.
- XIE Wen, QIN Renjie, PENG Xiang, et al. Study on the performance of bio-asphalt polyurethane compound modified asphalt [J]. *Journal of Transport Science and Engineering*, 2023, 39(5): 91–101, 110. DOI: 10.16544/j.cnki.cn43-1494/u.2022011723101998.
- [16] 张平, 何延兵. SBR/PP复合聚合物及SBS改性沥青混合料疲劳特性研究[J]. *公路与汽运*, 2023(5): 68–71, 86. DOI: 10.20035/j.issn.1671-2668.2023.05.015.
- ZHANG Ping, HE Yanbing. Study on fatigue characteristics of SBR/PP composite polymer and SBS modified asphalt mixture [J]. *Highways & Automotive Applications*, 2023(5): 68–71, 86. DOI: 10.20035/j.issn.1671-2668.2023.05.015.
- [17] 计红颜, 颜可珍, 袁建, 等. WTR/APAO复合改性沥青层间黏结性能研究[J]. *中外公路*, 2023, 43(2): 178–182. DOI: 10.14048/j.issn.1671-2579.2023.02.031.
- JI Hongyan, YAN Kezhen, YUAN Jian, et al. Interlayer bonding performance of WTR/APAO composite modified asphalt [J]. *Journal of China & Foreign Highway*, 2023, 43(2): 178–182. DOI: 10.14048/j.issn.1671-2579.2023.02.031.

(责任编辑:石月珍;校对:刘平;英文编辑:李岳林)