

DOI: 10.11835/j.issn.2096-6717.2022.005



开放科学(资源服务)标识码OSID:



PU-SBS 复合改性沥青的高温性能试验研究

温宇彤, 徐玲琳, 谢明君, 蒋正武

(同济大学先进土木工程材料教育部重点实验室; 材料科学与工程学院, 上海 201804)

摘要: 聚合物改性是提升沥青高温性能的重要途径。采用聚氨酯(PU)和苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物(SBS)制备一种复合改性沥青, 研究引入PU-SBS对沥青高温性能的影响及改性机理。结果表明, PU-SBS复合改性显著降低了沥青的针入度, 提高了软化点和黏度, 有效提升了沥青的高温流变性能, 改性效果明显优于单一聚合物改性。PU-SBS复合改性沥青在高温下有良好的抗永久变形能力和弹性恢复能力。64 °C时, 其车辙因子 $G^*/\sin \delta$ 值达到 18.35 kPa, 分别为同条件下SBS改性沥青、PU改性沥青的2.6、1.6倍。此外, PU-SBS复合改性主要通过聚合物在沥青中的吸附交联及与沥青组分的化学反应来提升沥青的高温性能。

关键词: 改性沥青; 聚合物改性; 高温性能; 改性机理

中图分类号: U414 **文献标志码:** A **文章编号:** 2096-6717(2022)06-0162-08

Experimental study on high temperature performance of PU-SBS composite modified asphalt

WEN Yutong, XU Linglin, XIE Mingjun, JIANG Zhengwu

(Key Laboratory of Advanced Civil Engineering Materials of Ministry of Education; School of Materials Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 201804, P. R. China)

Abstract: Polymer modification is an important way to improve the high temperature performance of asphalt. In this work, PU-SBS composite modified asphalt was prepared by PU and SBS, and the effect of PU-SBS on high temperature performance of asphalt and modification mechanism were studied. The results show that PU-SBS composite modification can significantly reduce the penetration of asphalt and improve the softening point. PU-SBS modified asphalt can effectively improve the viscosity and high temperature rheological properties of asphalt, and the modification effect is obviously better than that of single polymer modification. PU-SBS modified asphalt has good permanent deformation resistance and elastic recovery at high temperature. The rutting resistance factor $G^*/\sin \delta$ at 64 °C reaches 18.35 kPa, which is 2.6 times and 1.6 times of SBS modified

收稿日期: 2021-10-08

基金项目: 国家重点研发计划(2018YFC0705404); 国家自然科学基金(51878480、52078369); 中央高校基本科研业务费

作者简介: 温宇彤(1995-), 女, 主要从事沥青路面材料研究, E-mail: ytwen@tongji.edu.cn。

蒋正武(通信作者), 男, 教授, 博士生导师, E-mail: jzhw@tongji.edu.cn。

Received: 2021-10-08

Foundation items: National Key R&D Program of China (No. 2018YFC0705404); Natural Science Foundation of China (No. 51878480, 52078369); Fundamental Research Funds for the Central Universities

Author brief: WEN Yutong (1995-), main research interest: reinforced asphalt pavement materials, E-mail: ytwen@tongji.edu.cn.

JIANG Zhengwu (corresponding author), professor, doctoral supervisor, E-mail: jzhw@tongji.edu.cn.

asphalt and PU modified asphalt under the same conditions, respectively. In addition, PU-SBS composite modification combines physical and chemical modification to improve the high temperature performance of asphalt: physical adsorption swelling of SBS in asphalt and chemical reaction of PU with asphalt components.

Keywords: modified asphalt; composite modification; high temperature performance; modification mechanism

沥青混合料路面在夏季经受长期高温、紫外线、荷载等作用后,易出现车辙、推移、拥包等病害,因此,提高其耐久性,尤其是高温稳定性非常重要^[1-4]。现阶段,采用苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物(SBS)等聚合物改性是提升沥青高温性能的有效手段^[5-6]。研究表明,SBS可改善沥青结合料的高温性能,但SBS与沥青之间主要是物理共混,在生产、储存过程中存在易分层离析、相容性差等问题,会对实际工程应用产生不利影响^[7-9]。

作为一种新型化学改性剂,聚氨酯(PU)在沥青中的应用已引起越来越多的关注^[10]。PU可与道路石油沥青发生化学反应生成新基团并改变沥青结构,从而降低沥青的温度敏感性,并改善其存储稳定性^[11-13]。Bazmara等^[14]研究表明,PU改性可提高沥青的抗车辙能力和高温等级。Sun等^[15]证明了PU改性沥青具有较好的耐热老化性能,且PU改性沥青混合料的抗变形能力和水稳性均优于SBS改性沥青混合料,但PU在一定程度上对沥青高温性能提升有限。因此,单独使用SBS或PU进行改性存在综合性能改善不足的问题^[16]。相比之下,复合改性技术在改善沥青性能方面具有广阔的应用前景^[17-18],但目前对SBS、PU复合改性沥青的相关研究较少,缺少系统数据支撑^[19]。

笔者利用PU-SBS复合改性技术制备相容性好且高温性能优异的沥青材料,并与单一聚合物改性进行对比。采用针入度、软化点、延度试验、离析试验、薄膜加热试验、布氏旋转黏度试验及温度扫描和多重应力蠕变恢复试验对其基本性能和高温性能进行研究,并通过红外光谱及差示扫描量热法分析其改性机理。

1 试验

1.1 原材料

1.1.1 基质沥青 采用由中国石化上海石油化工股份有限公司生产的70号A沥青,其性能指标如表1所示。

1.1.2 聚合物改性材料 采用PU预聚体多元醇与异氰酸酯分步对基质沥青进行改性,多元醇为聚丙二醇PPG2000,羟值51~62 mg/g;异氰酸酯为纯

表1 基质沥青基本性能试验结果

Table 1 Basic performance test results of base asphalt

沥青	针入度(25 °C)/0.1 mm	软化点/°C	延度(10 °C)/cm
70A	74	47.0	34

二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI),常温下固体为白色至浅黄绿色晶体,融化后为透明液体。SBS改性剂为线型SBS,牌号为LG501S,苯乙烯/丁二烯嵌段比为31/69,由天津乐金渤天化学有限责任公司(LG BOTIAN)生产。

1.2 改性沥青制备

1.2.1 SBS改性沥青 基质沥青预热至150 °C,采用高速剪切仪以4 500 r/min的速度剪切30 min,升温至170 °C,并加入基质沥青质量3.5%的SBS,继续剪切45 min,制得SBS改性沥青。

1.2.2 PU改性沥青 基质沥青预热至150 °C,使用高速剪切仪以4 500 r/min的速度剪切30 min,升温至170 °C后,首先加入PPG剪切30 min;随后加入扩链剂MOCA、有机锡催化剂T9,并继续剪切30 min;最后加入MDI,继续剪切30 min,制得PU改性沥青。PPG与MDI总质量为基质沥青质量的5%,两者摩尔比为1:1;扩链剂、催化剂掺量均为沥青质量的0.5%。

1.2.3 PU-SBS复合改性沥青 采用相同工艺首先制得3.5%SBS改性沥青,再依次加入PPG、扩链剂、催化剂、MDI,制得PU-SBS复合改性沥青。PPG与MDI改性剂的总质量为基质沥青质量的5%,两者摩尔比为1:1;扩链剂、催化剂掺量均为沥青质量的0.5%。

1.3 改性沥青性能评价

按照《公路工程沥青及沥青混合料试验规程》(JTG E20—2011)对基质沥青与改性沥青的主要性能进行试验,分析改性沥青的针入度、软化点、延度。通过针入度指数PI分析沥青的温度敏感性,离析试验分析改性沥青的存储稳定性。采用沥青薄膜加热试验对沥青进行短期老化,试验温度(163±1) °C,老化时间为5 h。通过布氏黏度计对沥青黏性能进行分析,试验温度范围为130~195 °C。按《Standard Method of Test for Determining the

Rheological Properties of Asphalt Binder Using a Dynamic Shear Rheometer (DSR)》(AASHTO T315-19),采用动态剪切流变仪(DSR)对沥青进行温度扫描试验,通过复剪切模量 G^* 、相位角 δ 、储能模量 G' 、损耗模量 G'' 和车辙因子 $G^*/\sin\delta$ 来评价改性沥青的高温流变性能,试验温度范围为33~100℃,扫描频率为10 rad/s,升温速率为1℃/min,应变为12%。对老化前后沥青的车辙因子 $G^*/\sin\delta$ 进行测试时,起始温度为46℃,每6℃为一个温度等级,按老化前沥青 $G^*/\sin\delta$ 不小于1.0 kPa、老化后沥青 $G^*/\sin\delta$ 不小于2.2 kPa来确定沥青的高温性能等级(高温PG分级)。按《Standard Method of Test for Multiple Stress Creep Recovery (MSCR) Test of Asphalt Binder Using a Dynamic Shear Rheometer (DSR)》(AASHTO T350-14)中的方法进行多重应力蠕变恢复试验(MSCR),进一步研究沥青的高温抗变形能力,试验温度为64℃,应力分别控制为0.1、3.2 kPa。

1.4 聚合物复合改性机理分析

采用差式扫描量热仪(DSC)对改性沥青的微观性能进行研究分析,试验温度范围为-50~150℃,升温速率为10℃/min,氮气流速为10 mL/min;采

用傅里叶变换红外光谱(FT-IR)测定改性沥青的结构变化,波数范围为4 000~600 cm^{-1} ,扫描次数为32次,分辨率为4 cm^{-1} 。

2 结果与讨论

2.1 PU-SBS改性沥青基本性能

不同改性方法对基质沥青的针入度、软化点、延度、存储稳定性、温度敏感性的影响如表2所示。PU-SBS复合改性之后,沥青针入度从74(0.1 mm)降低为36,软化点从47.0℃提升至73.0℃,表明PU-SBS复合改性使沥青变稠,提高了沥青的高温性能,且效果优于单一SBS或PU改性。延度是评价沥青塑性的指标,在一定程度上可反映沥青的抗裂性能^[20]。PU-SBS复合改性沥青老化前后5℃延度试验结果满足现行施工技术规范《公路沥青路面施工技术规范》(JTGF40—2004)的要求。离析试验结果表明,SBS与沥青相容性较差,但与PU复合改性之后,软化点差显著降低,改善了沥青的存储稳定性。针入度指数PI用以描述沥青的温度敏感性,PI值越大,温度敏感性越小。由表2可知,PU-SBS复合改性沥青的温度敏感性较小。

表2 不同改性方法对沥青基本性能的影响

Table 2 Effects of different modification methods on basic properties of asphalt

沥青	针入度 (25℃)/0.1 mm	软化 点/℃	老化前延度 (5℃)/cm	老化后延度 (5℃)/cm	存储稳定性 $\Delta T_{REB}/\text{℃}$	针入度 指数PI
70A	74	47.0	5.3	0.3	0.2	-1.00
70A-SBS	45	59.0	25.1	14.7	13.8	+0.84
70A-PU	64	55.0	6.1	4.1	0.8	+0.63
70A-PU-SBS	36	73.0	31.1	20.3	1.2	+1.20

2.2 PU-SBS改性沥青在高温下的性能

2.2.1 黏温特性 黏度、温度关系可评价沥青黏温特性和品质,可通过Saal关系进行进一步评价^[21-22]。

$$\lg \lg(\eta \times 10^3) = n - m \lg(T + 273.13) \quad (1)$$

式中: η 为沥青黏度, $\text{Pa}\cdot\text{s}$; T 为摄氏温度,℃; m 和 n 为回归系数。 m 值反映了沥青黏度对温度的敏感性,其值越大,表明对温度的敏感性越大。

基质沥青与改性沥青在130~195℃温度范围内黏度随温度的变化关系曲线见图1(a)。与基质沥青相比,改性沥青黏度均有提高,且黏度提升效果符合规律:PU-SBS复合>PU>SBS。135℃时,PU-SBS改性沥青的黏度达到7 630 $\text{mPa}\cdot\text{s}$,分别约为基质沥青(380 $\text{mPa}\cdot\text{s}$)、SBS改性沥青(1 274

$\text{mPa}\cdot\text{s}$)、PU改性沥青(2 215 $\text{mPa}\cdot\text{s}$)的20、6、3倍,因此,为保证PU-SBS复合改性沥青的施工和易性,需提高拌和温度和摊铺温度。

Saal关系曲线如图1(b)所示,沥青黏度的双对数与温度的对数呈线性关系。Saal公式拟合结果见表3。由表3可知,聚合物改性均降低了沥青的温度敏感性,其中,PU-SBS复合改性降低效果良好。

2.2.2 高温性能等级 沥青老化前后高温性能等级测定结果如图2所示。等级温度越高,表明沥青抵抗高温变形能力越强。由图2可知,随着温度升高,基质沥青与改性沥青的 $G^*/\sin\delta$ 均降低,且曲线变得平滑,表明温度对沥青抗车辙能力的影响逐渐降低。与SBS改性相比,PU改性与复合改性沥青

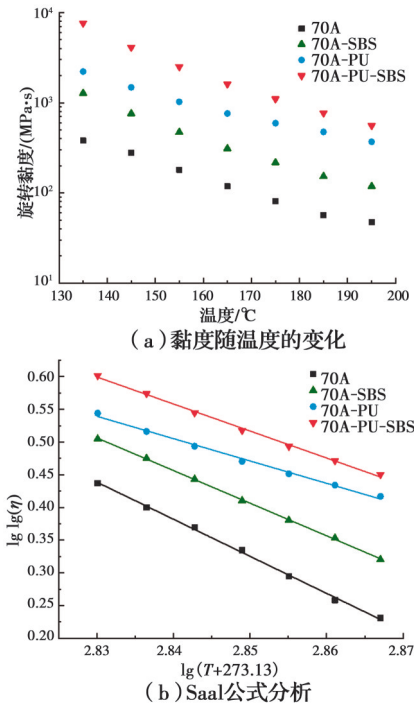


图 1 沥青黏温曲线图

Fig. 1 The viscosity-temperature curves of asphalts

表 3 基于沥青黏温关系的 Saal 公式拟合结果

Table 3 Fitting results of Saal formula for viscosity temperature relationship of asphalt

回归系数	70A	70A-SBS	70A-PU	70A-PU-SBS
<i>m</i>	5.52	4.90	3.35	4.03
<i>n</i>	16.06	14.36	10.01	12.19

的 $G^*/\sin \delta$ 值相对较高。64 °C 时,PU-SBS 复合改性沥青的 $G^*/\sin \delta$ 值高达 18.35 kPa,分别约为基质沥青 (1.87 kPa)、SBS 改性沥青 (6.92 kPa)、PU 改性沥青 (11.49 kPa) 的 9.8、2.6、1.6 倍,说明复合改性沥青抗车辙能力明显优于 SBS 及 PU 单独改性沥青。

分别以 $G^*/\sin \delta=1.0、2.2$ kPa 时的温度作为沥青老化前后高温等级临界失效温度,其结果如图 3 所示。由图 3 可知,PU-SBS 复合改性沥青在老化前后的失效温度均高于 SBS 及 PU 改性,其高温等级最高,这进一步证明复合改性沥青具有更高的温度使用上限和更优的高温性能。

2.2.3 高温流变性能 复剪切模量 G^* 和相位角 δ 可用来评价材料的黏弹性能。其中, G^* 是材料在重复剪切作用下抵抗变形总阻力的大小^[23],可由最大剪应力 τ_{max} 与最大剪应变 γ_{max} 之比计算得出,如式 (2) 所示; δ 表示沥青中黏性组分与弹性组分的比例, δ 越大,表明沥青越接近黏性体^[14,24]。储能模量

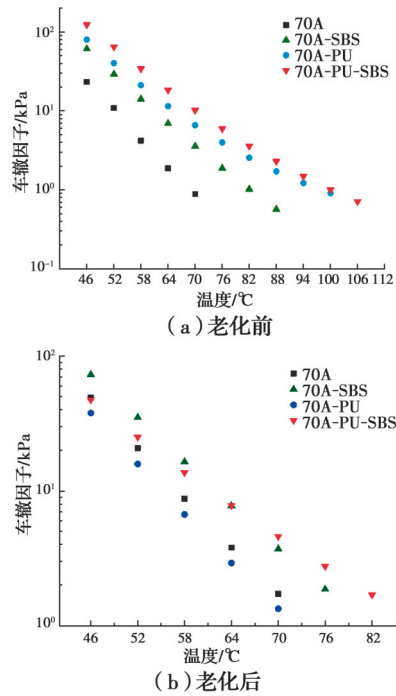


图 2 沥青高温 PG 分级试验结果

Fig. 2 Results of high temperature PG grading test of asphalt

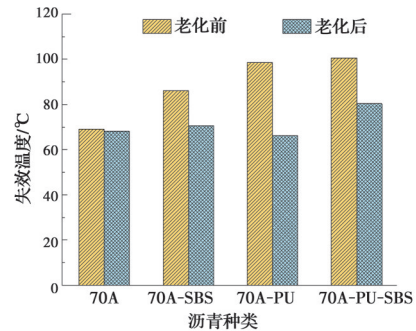


图 3 沥青失效温度

Fig. 3 Failure temperature of asphalts

G' 表示沥青在重复荷载作用下因产生弹性形变而储存的能量,其值越大,材料弹性越大。损耗模量 G'' 表示沥青在产生变形时因内部摩擦产生的以热的形式散失的能量,其值越小,能量损耗越小。 $G^*、G'、G''、\delta$ 之间的关系如式 (3)、式 (4) 所示。

$$G^* = \tau_{max} / \gamma_{max} \quad (2)$$

$$G' = G^* \cos \delta \quad (3)$$

$$G'' = G^* \sin \delta \quad (4)$$

通过 DSR 测定复剪切模量 G^* 和相位角 δ 随温度的变化,如图 4 所示。由图 4 可见,沥青的复剪切模量随温度的升高而降低,这是由于在温度升高时,沥青弹性组分减少,黏性组分增加,最终导致抵

抗剪切变形的能力减弱,复剪切模量下降^[24]。与基质沥青和单一聚合物改性沥青相比,PU-SBS复合改性沥青复剪切模量增加,表明沥青变稠,进而抵抗变形能力提高。由图4(b)可知,除PU改性外,其他沥青的相位角随温度的升高而增大;而PU改性沥青的相位角呈先增后减的趋势,这是由于PU在高温区主导了流变行为,复合改性后,沥青相位角曲线在高温段变化较为平缓,表明沥青的弹性组分增加,高温稳定性提高。

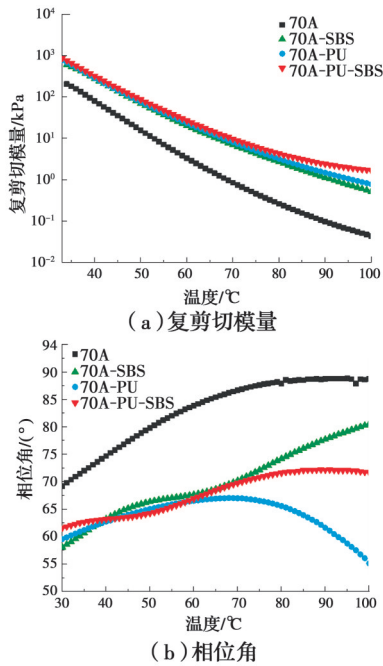


图 4 沥青复剪切模量及相位角随温度的变化
Fig. 4 Variation of complex modulus and phase angle of asphalts with temperature

温度对不同沥青储能模量、损耗模量的影响如图5所示。由图5可知,基质沥青与改性沥青的储能模量和损耗模量均随温度的升高而降低,与基质沥青相比,改性沥青的储能模量和损耗模量均实现大幅增加。PU-SBS复合改性提升了沥青在高温下的弹性与黏性,且优于单一改性沥青。

图6为基质沥青及改性沥青车辙因子($G^*/\sin \delta$)随温度的变化。由图6可知, $G^*/\sin \delta$ 随温度的升高而降低,表明沥青的抗高温变形能力随温度的升高逐渐减弱,抗车辙性能变差^[25]。聚合物显著提高了同温度下的车辙因子。其中,PU-SBS复合改性沥青的 $G^*/\sin \delta$ 值最大,表明其具备较为优异的高温性能,高温下抵抗永久变形的能力最强。

2.2.4 多重应力蠕变恢复性能 沥青在不同应力作用下的蠕变和恢复曲线如图7所示。由图7可知,沥青累积应变随应力的提高而增加。在0.1 kPa

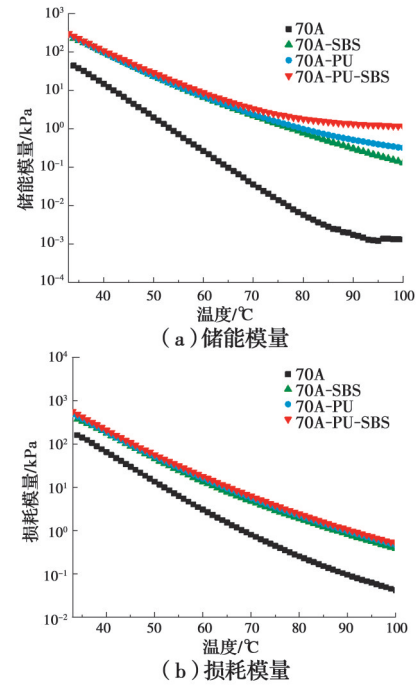


图 5 沥青储能模量及损耗模量随温度的变化
Fig. 5 Variation of storage modulus and loss modulus of asphalts

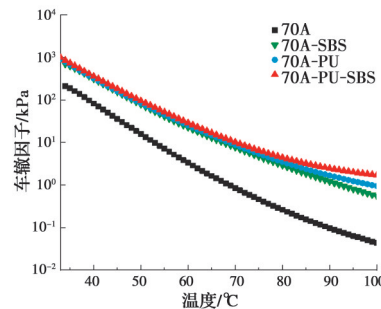


图 6 沥青车辙因子随温度的变化
Fig. 6 Variation of rutting factor of asphalts with temperature

应力下,沥青累积应变增长较为缓慢;在3.2 kPa应力下,累积应变增速提高。与单一聚合物改性沥青相比,PU-SBS复合改性显著降低了沥青在循环荷载作用下的累积应变,即提高了沥青在高温下的抗车辙能力,这归因于PU-SBS与沥青间的交联作用,使沥青内部形成均匀稳定的结构,从而提高其抗永久变形能力^[20]。

根据沥青在0.1、3.2 kPa应力作用下的蠕变恢复曲线,计算可得其平均蠕变恢复率 R 和平均不可恢复蠕变柔量 J_{nr} ,如图8所示。其中, R 值表示沥青结合料的弹性性能, R 值越大,弹性恢复能力越好; J_{nr} 值可表示沥青在高温下的不可恢复形变,其值越小,抗永久变形能力越好。由图8可知,沥青的 R 值

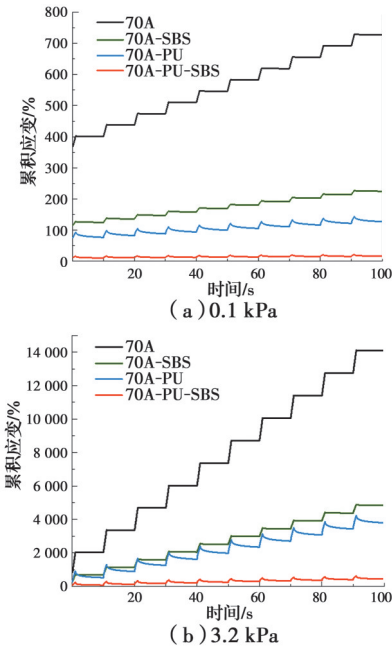


图 7 沥青在不同应力下的蠕变和恢复曲线
Fig. 7 Creep and recovery curves of asphalts under different stresses

和 J_{nr} 值与加载应力大小有关,应力从 0.1 kPa 提高到 3.2 kPa 时,沥青 R 值降低, J_{nr} 值增大。与单一聚合物改性沥青相比,PU-SBS 复合改性沥青 R 值最大, J_{nr} 值最小,表明复合改性显著提高了沥青在高温下的延迟弹性,降低了车辙深度。

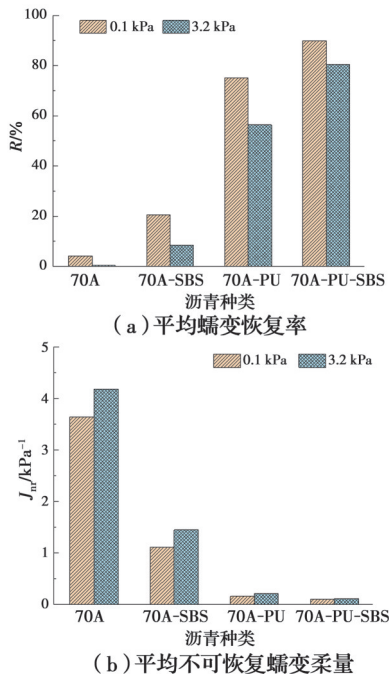


图 8 沥青的平均蠕变恢复率和平均不可恢复蠕变柔量
Fig. 8 Average creep recovery and average irrecoverable creep compliance of asphalts

2.3 PU-SBS 复合改性机理研究

2.3.1 PU-SBS 对沥青热稳定性的影响 DSC 可测定沥青随温度变化过程中的热效应,其谱图中吸热峰的位置和吸热量表示沥青中组分发生聚集态的变化,可用于评价沥青的温度稳定性。DSC 试验结果如图 9 所示。由图 9 可知,PU-SBS 复合改性沥青 DSC 曲线较基质沥青、单一改性沥青更加平缓,表明 PU-SBS 与沥青形成均匀体系,改变了沥青聚集状态,提高了沥青的热稳定性,降低了温度敏感性。这是由于 PU 在聚合过程中形成了两相结构,软段和硬段之间存在微相分离,在高温下具有较高的抗拉强度,从而提高了沥青的高温稳定性^[26]。

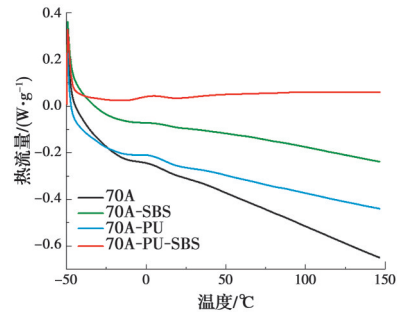


图 9 沥青 DSC 曲线
Fig. 9 DSC curves of asphalts

以 DSC 曲线第一个台阶处的中点位置作为沥青玻璃化转变温度 T_g ,可见基质沥青、SBS 改性沥青、PU 改性沥青的玻璃化转变温度相当,均在 $-23 \sim -25$ °C 之间,而 PU-SBS 复合改性沥青玻璃化转变温度仅为 -34.21 °C。表明 PU-SBS 复合改性沥青具有良好的温度稳定性,且抗裂性能显著优于 SBS 改性沥青和 PU 改性沥青。这是由于沥青为低分子量混合物,PU、SBS 为高分子量化合物,PU-SBS 的加入使得一些沥青分子吸附在聚合物链上,在一定程度上限制了分子链运动,从而提高了其稳定性。

2.3.2 PU-SBS 对沥青分子结构的影响 通过红外光谱(FT-IR)对沥青的微观性能、化学键和材料结构等进行分析,可用于探讨聚合物对沥青改性的机理。不同改性剂本身、基质沥青及改性沥青的 FT-IR 分析结果如图 10 所示。SBS 是苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物,在其红外光谱图中存在 2 个较强的吸收峰,其中, 966 cm^{-1} 处为聚丁二烯的特征吸收峰, 699 cm^{-1} 处为聚苯乙烯的特征吸收峰^[24]。在 PPG 的红外光谱图中,波长 2972 cm^{-1} 处为 C—H

伸缩振动, $1\,373\text{ cm}^{-1}$ 处为 $-\text{CH}_3$ 吸收峰, $1\,095\text{ cm}^{-1}$ 处为 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 醚键吸收峰。在MDI红外光谱图中, $2\,260\text{ cm}^{-1}$ 处为 $-\text{N}=\text{C}=\text{O}$ 的特征吸收峰, $1\,520\text{ cm}^{-1}$ 处为 $\text{N}-\text{H}$ 振动, 802 cm^{-1} 处为 $-\text{CH}_2$ 振动。

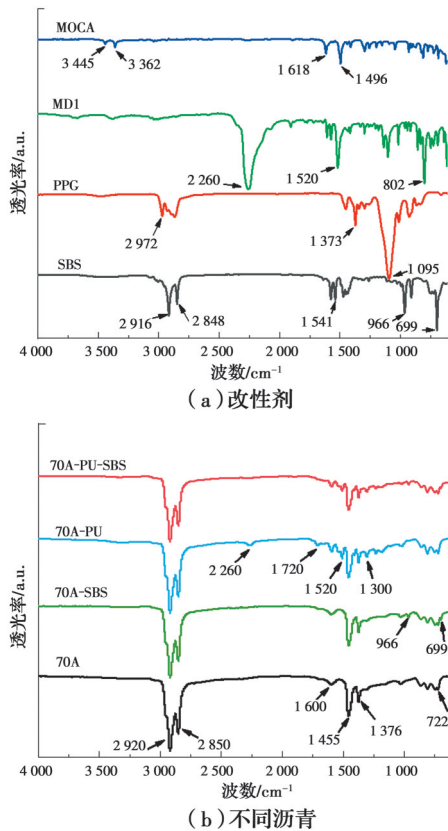


图10 改性剂、基质沥青和改性沥青的红外光谱图

Fig.10 Infrared spectrograms of modifier, base asphalt and modified asphalt

由图10可知,基质沥青主要是由烷烃、环烷烃、芳香族化合物以及其他衍生物组成的。SBS改性沥青与基质沥青的红外光谱曲线呈现大致相似的变化趋势,仅表现为SBS特征峰的增加,说明SBS改性沥青多为物理作用。在PU改性沥青红外光谱图中,波长 $1\,720\text{ cm}^{-1}$ 处出现了 $-\text{NHCOO}-$ 的特征峰,表明PU预聚体与沥青中的活性官能团发生反应,生成了新的基团^[15]。而PU-SBS复合改性沥青红外光谱图中,位于波长 $2\,260\text{ cm}^{-1}$ 处的 $-\text{N}=\text{C}=\text{O}$ 特征吸收峰几乎完全消失, $-\text{NHCOO}-$ 特征峰强度增大,说明反应程度进一步提高。改性材料的特征峰消失、SBS特征峰保留及新吸收峰的出现表明PU-SBS复合改性沥青体系中,除物理混合过程外,混合物还通过化学反应与沥青组分交联。反应过程主要为^[15, 27]



3 结论

1)与基质沥青相比,PU-SBS复合改性沥青针入度降低、软化点大幅提升,可获得更好的高温稳定性和温度敏感性,有利于提高其路用性能。

2)PU-SBS复合改性沥青具有较好的高温PG等级,在高温下具有更好的抗车辙能力。温度扫描试验表明,PU-SBS复合改性有效降低了沥青的相位角,提高了复剪切模量,即体系中弹性组分增加,高温稳定性提高。多重应力蠕变恢复试验进一步表明,PU-SBS显著提高了沥青的平均蠕变恢复率、降低了平均不可恢复蠕变柔量,提升了沥青在高温下的抗永久变形能力,且优于单一改性沥青。

3)PU-SBS复合改性通过物理改性和化学反应的协同作用,改善了沥青的聚集态结构,进而提升了沥青的高温性能。

参考文献

- [1] POLACCO G, FILIPPI S, MERUSI F, et al. A review of the fundamentals of polymer-modified asphalts: Asphalt/polymer interactions and principles of compatibility [J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2015, 224: 72-112.
- [2] KHODAII A, MEHRARA A. Evaluation of permanent deformation of unmodified and SBS modified asphalt mixtures using dynamic creep test [J]. *Construction and Building Materials*, 2009, 23(7): 2586-2592.
- [3] CONG P L, LIU N, TIAN Y, et al. Effects of long-term aging on the properties of asphalt binder containing diatoms [J]. *Construction and Building Materials*, 2016, 123: 534-540.
- [4] CHEN J S, WANG T J, LEE C T. Evaluation of a highly-modified asphalt binder for field performance [J]. *Construction and Building Materials*, 2018, 171: 539-545.
- [5] 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*, 2021, 267: 121028.
- [6] LU X, ISACSSON U. Rheological characterization of styrene-butadiene-styrene copolymer modified bitumens [J]. *Construction and Building Materials*, 1997, 11(1): 23-32.
- [7] BAGHAEE MOGHADDAM T, SOLTANI M, KARIM M R. Evaluation of permanent deformation characteristics of unmodified and polyethylene terephthalate modified asphalt mixtures using dynamic creep test [J]. *Materials & Design*, 2014, 53: 317-324.
- [8] XU L, LI X R, ZONG Q D, et al. Chemical,

- morphological and rheological investigations of SBR/SBS modified asphalt emulsions with waterborne acrylate and polyurethane [J]. *Construction and Building Materials*, 2021, 272: 121972.
- [9] ZHAO M Z, DONG R K. Reaction mechanism and rheological properties of waste cooking oil pre-desulfurized crumb tire rubber/SBS composite modified asphalt [J]. *Construction and Building Materials*, 2021, 274: 122083.
- [10] CONG L, YANG F, GUO G H, et al. The use of polyurethane for asphalt pavement engineering applications: A state-of-the-art review [J]. *Construction and Building Materials*, 2019, 225: 1012-1025.
- [11] CALDERÓN V, GUTIÉRREZ-GONZÁLEZ S, GADEA J, et al. Construction applications of polyurethane foam wastes [M]//*Recycling of Polyurethane Foams*. Amsterdam: Elsevier, 2018: 115-125.
- [12] CARRERA V, GARCIA-MORALES M, PARTAL P, et al. Novel bitumen/isocyanate-based reactive polymer formulations for the paving industry [J]. *Rheologica Acta*, 2010, 49(6): 563-572.
- [13] HONG B, LU G Y, GAO J L, et al. Evaluation of polyurethane dense graded concrete prepared using the vacuum assisted resin transfer molding technology [J]. *Construction and Building Materials*, 2021, 269: 121340.
- [14] BAZMARA B, TAHERSIMA M, BEHRAVAN A. Influence of thermoplastic polyurethane and synthesized polyurethane additive in performance of asphalt pavements [J]. *Construction and Building Materials*, 2018, 166: 1-11.
- [15] SUN M, ZHENG M L, QU G Z, et al. Performance of polyurethane modified asphalt and its mixtures [J]. *Construction and Building Materials*, 2018, 191: 386-397.
- [16] 于瑞恩. 氧化石墨烯/聚氨酯复配改性沥青的制备和性能研究[D]. 西安: 西安理工大学, 2016.
- YU R E. Preparation and properties of asphalt modified with graphene oxide/polyurethane composite [D]. Xi'an: Xi'an University of Technology, 2016. (in Chinese)
- [17] ZHANG Z P, SUN J, HUANG Z G, et al. A laboratory study of epoxy/polyurethane modified asphalt binders and mixtures suitable for flexible bridge deck pavement [J]. *Construction and Building Materials*, 2021, 274: 122084.
- [18] JIN X, GUO N S, YOU Z P, et al. Rheological properties and micro-characteristics of polyurethane composite modified asphalt [J]. *Construction and Building Materials*, 2020, 234: 117395.
- [19] CHEN B, DONG F Q, YU X, et al. Evaluation of properties and micro-characteristics of waste polyurethane/styrene-butadiene-styrene composite modified asphalt [J]. *Polymers*, 2021, 13(14): 2249.
- [20] SONG J, CHEN F Y, GUO G X. Research on self-healing technology of SBS modified asphalt concrete under the dynamic loading [J]. *Integrated Ferroelectrics*, 2020, 207(1): 12-26.
- [21] BUNKER S, STALLER C, WILLENBACHER N, et al. Miniemulsion polymerization of acrylated methyl oleate for pressure sensitive adhesives [J]. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 2003, 23(1): 29-38.
- [22] 梁明, 蒋福山, 范维玉, 等. PE分子结构对改性沥青黏弹性能及微观结构的影响[J]. *中国石油大学学报(自然科学版)*, 2016, 40(6): 170-177.
- LIANG M, JIANG F S, FAN W Y, et al. Effects of polyethylene molecular structure on the viscoelastic properties and microstructure of PE modified asphalt [J]. *Journal of China University of Petroleum (Edition of Natural Science)*, 2016, 40(6): 170-177. (in Chinese)
- [23] 蒋文韬, 郝培文, 赵超志, 等. PVP修饰石墨烯对SBS改性沥青流变性能的影响[J]. *建筑材料学报*, 2021, 24(2): 385-392.
- JIANG W T, HAO P W, ZHAO C Z, et al. Effect of PVP modified graphene on rheological properties of SBS modified asphalt [J]. *Journal of Building Materials*, 2021, 24(2): 385-392. (in Chinese)
- [24] LI J, ZHANG F L, LIU Y, et al. Preparation and properties of soybean bio-asphalt/SBS modified petroleum asphalt [J]. *Construction and Building Materials*, 2019, 201: 268-277.
- [25] QU L C, GAO Y L, YAO H, et al. Preparation and performance analysis of high-viscosity and elastic recovery modified asphalt binder [J]. *Advances in Civil Engineering*, 2019, 2019: 6070685.
- [26] ZHANG H S, SHENG X H, WANG S W, et al. Effects of different modifiers on thermal stability, constituents and microstructures of asphalt-based sealant [J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2020, 142(3): 1183-1192.
- [27] 张争奇, 田中男, 黄硕磊, 等. SBS-PU高黏高弹沥青材料组成及工艺参数研究[J]. *建筑材料学报*, 2020, 23(1): 100-107.
- ZHANG Z Q, TIAN Z N, HUANG S L, et al. Composition and process parameters of SBS-PU modified high-viscosity and high-elasticity asphalt [J]. *Journal of Building Materials*, 2020, 23(1): 100-107. (in Chinese)