

冯新军,任泓宇. 热致形状记忆聚氨酯改性沥青的制备及微观机理研究[J]. 长安大学学报(自然科学版), 2025, 45(3): 26-38.

FENG Xin-jun, REN Hong-yu. Preparation and microscopic mechanism study of thermally induced shape memory polyurethane modified asphalt[J]. Journal of Chang'an University (Natural Science Edition), 2025, 45(3): 26-38.

DOI:10.19721/j.cnki.1671-8879.2025.03.003

热致形状记忆聚氨酯改性沥青的制备及 微观机理研究

冯新军,任泓宇

(长沙理工大学 交通运输工程学院, 湖南 长沙 410114)

摘要:为研制适用于沥青路面工作温度且自愈合能力较强的热致形状记忆聚氨酯改性沥青(SMPU-MA),延长沥青路面的使用寿命,采用预聚体法,以聚己二酸-1,4-丁二醇酯(PBAG)为软段,甲苯-2,4-二异氰酸酯(TDI)为硬段,三羟甲基丙烷(TMP)为扩链剂,制备热致形状记忆聚氨酯(SMPU)预聚体对基质沥青改性。通过正交试验确定 SMPU-MA 最佳制备工艺参数;采用软化点、针入度、延度、布氏黏度、离析试验及形状记忆性能试验评价改性沥青性能;利用差示扫描量热试验和形状记忆性能试验探究 SMPU-MA 玻璃化转变温度和形状恢复原理及过程;结合红外光谱试验和凝胶渗透色谱试验分析改性机理。研究结果表明:SMPU-MA 最佳制备参数 PBAG、TDI、TMP 摩尔比为 1:8:14/3, PBAG 分子量为 3 000, SMPU 制备反应温度为 80 °C, SMPU 制备反应时间为 120 min; SMPU-MA 较基质沥青软化点提升 8.7 °C, 25 °C 针入度为 87.1(0.1 mm), 5 °C 延度为 12.6 cm, 135 °C 黏度为 623 mPa·s, 离析软化点差为 0.2 °C, 玻璃化转变温度为 31.4 °C, 形状恢复率为 53.3%; 添加 SMPU 使 SMPU-MA 依靠软段的玻璃态-橡胶态的转变表现出形状记忆聚合物特有的形状恢复能力,减小了自愈合性能指标,从而提升了沥青的自愈合能力; SMPU 预聚物中的-NCO 与沥青中多种活泼含氢官能团和扩链剂 TMP 中的-OH 发生了化学反应生成氨基甲酸酯基团,因此, SMPU 的加入使沥青中大分子物质比例增加,小分子物质比例减少,从而提高了改性沥青的储存稳定性和高温性能。

关键词:道路工程;改性沥青;正交试验;热致形状记忆聚氨酯;形状记忆性能;微观机理

中图分类号: U414 **文献标志码:** A **文章编号:** 1671-8879(2025)03-0026-13

Preparation and microscopic mechanism study of thermally induced shape memory polyurethane modified asphalt

FENG Xin-jun, REN Hong-yu

(Department of Traffic and Transportation Engineering, Changsha University of Science &
Technology, Changsha 410114, Hunan, China)

Abstract: A thermally induced shape memory polyurethane modified asphalt (SMPU-MA) with

收稿日期: 2025-01-15

基金项目: 湖南省自然科学基金项目(2021JJ30709); 长沙理工大学研究生科研创新项目(CXCLY2022010);

河南省交通运输学会科研项目(YJXHZD202401)

作者简介: 冯新军(1971-), 男, 江西宜春人, 教授, 工学博士, E-mail: fxjasphalt@aliyun.com.

enhanced self-healing capacity suitable for asphalt pavement service temperatures was developed to prolong pavement service life. The SMPU prepolymer was synthesized by using prepolymer method with polyethylene adipate-1,4-butanediol ester (PBAG) as soft segment, toluene-2,4-diisocyanate (TDI) as hard segment, and trimethylolpropane (TMP) as chain extender for matrix asphalt modification. The optimal preparation parameters for SMPU-MA were determined through orthogonal experiments; modified asphalt properties were evaluated by softening point, penetration, ductility, Brookfield viscosity, segregation tests, and shape memory performance evaluation; the glass transition temperature and shape recovery mechanism of SMPU-MA were investigated through differential scanning calorimetry and shape memory performance tests; modification mechanisms were analyzed by using Fourier transform infrared spectroscopy and gel permeation chromatography. The results shows that the molar ratio of PBAG, TDI, and TMP for the optimal preparation parameters of SMPU-MA is 1 : 8 : 14/3, PBAG molecular weight is 3 000, reaction temperature of SMPU is 80 °C, and reaction duration of SMPU is 120 min; compared with base asphalt, SMPU-MA exhibits 8.7 °C higher softening point, 87.1 (0.1mm) penetration at 25 °C, 12.6 cm ductility at 5 °C, 623 mPa · s viscosity at 135 °C, 0.2 °C segregation softening point difference, 31.4 °C glass transition temperature, and 53.3% shape recovery rate; the incorporation of SMPU enables SMPU-MA to demonstrate characteristic shape recovery capability through glass-to-rubber transition of soft segments, which reduces the self-healing index and consequently enhances asphalt's self-healing capacity; chemical reactions between -NCO groups in SMPU prepolymer and active hydrogen-containing functional groups in asphalt as well as -OH in TMP chain extender form urethane linkages, so the addition of SMPU increases the proportion of macromolecules while decreasing small molecules, thereby improving storage stability and high-temperature performance of modified asphalt. 12 tabs, 9 figs, 34 refs.

Key words: road engineering; modified asphalt; orthogonal experiment; SMPU; shape memory performance; microscopic mechanism

0 引言

沥青路面因其表面平整、无接缝、行车舒适、振动小、噪声低等优点而广泛应用于高速公路和城市道路^[1]。然而,沥青路面在服役过程中受行车荷载和外界环境等因素的作用,易产生裂缝等多种病害,降低路面使用性能,缩短路面使用寿命^[2-3]。因此,如何有效防止或减缓沥青路面裂缝的生成,促进在裂缝初期自我愈合,提高主动修复效率,以延长沥青路面的寿命,成为当前道路建设领域迫切需要解决的核心问题^[4-6]。

为解决裂缝问题,研究者们广泛采用对沥青进行改性的方法,其中选取适合的改性剂就尤为关键。目前,沥青改性剂主要包括聚合物改性剂和非聚合物改性剂。其中,聚合物改性剂研究和应用最为广泛,包括各种高分子材料,如热塑性弹性体、橡胶、塑料、共混聚合物等,根据其不同的特性,可以适用于

不同的道路环境^[7]。聚合物通过在沥青中形成柔韧的网络结构,增强沥青的韧性和弹性,有助于提高沥青的抗裂性,防止裂缝的扩展。一些聚合物具有抗氧化和抗老化特性,有助于提高沥青的耐久性,延长其使用寿命^[8]。然而,目前主要的研究集中在传统聚合物改性剂,对于新颖、具有智能性能的聚合物研究还相对有限。

近年来,具有形状记忆效应的新型材料已在生物医用^[9]、智能纺织^[10]、药物释控^[11]、航天航空^[12]等领域得到了广泛应用。Zhou等^[13]制备了粒状和丝状热致形状记忆环氧树脂(T-SMER),研究发现丝状T-SMER的加入显著提高了沥青黏度、强度和自愈合性能。Zhang等^[14]制备了用于空间可展开结构的碳纤维增强环氧基形状记忆复合材料,其表现出更好的形状恢复性能。Zhang等^[15]制备了高韧性、强阻尼的形状记忆环氧沥青复合材料,可广泛应用于桥梁自修复伸缩缝、灌缝胶、振动控制和地震

工程阻尼装置等领域。Luo等^[16]制备了形状记忆聚合物泡沫,其具有高压缩比、高强度比和高模量比,并通过地面空间环境的热性能测试验证了形状记忆性能的可靠性。

聚氨酯(PU)因其优异的机械性能、耐久性、抗疲劳性等而广泛应用于路面工程中^[17]。金鑫等^[18]将聚氨酯和岩沥青加入到沥青中,发现PU中的不饱和键与沥青中的S—S键反应形成的交联网络结构提高了沥青抗低温变形能力。Li等^[19]以端羟基聚丁二烯为原材料,采用原位合成法制备了PU并对沥青进行改性,研究发现随着PU含量(质量分数,下文同)的增加,改性沥青混合料的黏附性和水稳定性显著改善。Liu等^[20]以二苯基甲烷二异氰酸酯、甲苯二异氰酸酯和多芳基多亚甲基异氰酸酯为原材料,合成了3种不同硬段的PU改性沥青,研究发现甲苯二异氰酸酯合成的PU对沥青的抗永久变形能力、低温性能和储存稳定性的改善效果最好。

热致形状记忆聚氨酯(SMPU)作为高分子形状记忆材料的重要分支,不仅变形量大、赋形容易、形状响应温度便于调整,而且具有原材料来源广、性能选择范围宽的特点^[21]。在一定条件下改变其初始条件并固定后,通过温度的刺激可以使其恢复初始形态^[22]。这种材料由于软段和硬段的热力学不相容性而使其产生独特的微相分离特性,使得SMPU具有优异的形状记忆效果^[23-24]。SMPU具有较好的可控性,其形状记忆特性可以通过调节材料配方和制备工艺来实现,能够根据实际需要进行特定设计。同时,相较于微胶囊自愈合技术,SMPU可以进行多次形状记忆循环,即使在多次形状变化和恢复之后,其性能仍然能够保持较好的稳定性。

鉴于此,本文采用预聚体法制备SMPU预聚物对基质沥青进行改性,通过正交试验研究热致形状记忆聚氨酯改性沥青(SMPU-MA)的最佳制备工艺参数;通过宏观和微观试验研究SMPU-MA的形状记忆效应和改性机理,为后续SMPU-MA的制备提供参考。

1 原材料与试验方法

1.1 原材料

本文采用基质沥青为湖南某公司生产的70#A级道路石油沥青,其技术性能见表1;采用化学试剂分别由上海某公司生产的聚己二酸-1,4-丁二醇酯(PBAG),分子量分别为1000、2000和3000,技术参数见表2;上海某公司生产的甲苯-2,4-二异氰酸

表1 70#基质沥青主要性能指标

Table 1 Main performance indicators of 70# base asphalt

技术指标	测试值	技术要求
针入度(25℃,100g,5s)/(0.1mm)	69.8	60.0~80.0
延度(5cm·min ⁻¹)/cm	1.5(5℃)	
	>100.0(15℃)	≥100.0
软化点/℃	49.4	≥100.0
135℃布氏旋转黏度/(mPa·s)	507	

表2 聚己二酸-1,4-丁二醇酯性能指标

Table 2 Performance indexes of polyethylene adipate-1,4-butanediol ester

分子量	羟值(KOH·g ⁻¹)/mg	酸值(KOH·g ⁻¹)/mg	黏度(60℃)/(mPa·s)	外观形貌
1000	112	1.00	380	白色蜡状固体
2000	56	0.90	1300	白色蜡状固体
3000	28	0.85	2350	白色蜡状固体

酯(TDI),技术参数见表3;上海某公司生产的三羟甲基丙烷(TMP),技术参数见表4。

表3 甲苯-2,4-二异氰酸酯性能指标

Table 3 Performance indexes of tolylene-2,4-diisocyanate

分子式	分子量	密度/(g·cm ⁻³)	熔点/℃	沸点(10mmHg)/℃	折射率	闪点/℃	外观形貌
C ₆ H ₁₄ O ₃	134.17	1.225	13	116	1.567	127	透明状液体

表4 三羟甲基丙烷性能指标

Table 4 Performance indexes of trimethylolpropane

分子式	分子量	密度/(g·cm ⁻³)	熔点/℃	沸点(2mmHg)/℃	闪点/℃	外观形貌
C ₉ H ₆ N ₂ O ₂	174.16	1.176	58	160	172	白色蜡状颗粒

1.2 正交试验设计

为制备形状记忆性能较好的SMPU-MA,根据相关文献调研^[25-26],选取PBAG、TDI、TMP摩尔比(1:4:2、1:6:10/3和1:8:14/3)、PBAG分子量(1000、2000和3000)、SMPU制备反应温度(60℃、80℃和100℃)和SMPU制备反应时间(90、120、150min)为影响因素,设计四因素三水平的正交试验方案。正交试验按表5所示L₉(4³)的正交表进行排列。以三大指标、离析软化点差、玻璃化转变温度和形状恢复率(R_t)作为SMPU-MA评价指标,表征不同制备工艺参数对各技术指标的影响,从而筛选出最佳制备工艺制备SMPU-MA。

1.3 SMPU-MA的制备

将计算出定量的PBAG放入配有N₂保护、真空连接导管、机械搅拌器和温度计的500ml的四口烧瓶中,如图1所示。在电热套上将四口烧瓶加热

表 5 SMPU-MA 制备工艺正交试验方案
Table 5 Orthogonal experimental scheme for preparation process of SMPU-MA

试验号	原材料配比	PBAG 分子量	SMPU 制备 反应温度/℃	SMPU 制备 反应时间/min
1	1 : 4 : 2	1 000	60	90
2	1 : 4 : 2	2 000	100	120
3	1 : 4 : 2	3 000	80	150
4	1 : 6 : 10/3	1 000	100	150
5	1 : 6 : 10/3	2 000	80	90
6	1 : 6 : 10/3	3 000	60	120
7	1 : 8 : 14/3	1 000	80	120
8	1 : 8 : 14/3	2 000	60	150
9	1 : 8 : 14/3	3 000	100	90

注:原材料配比为 PBAG、TDI、TMP 的摩尔比。

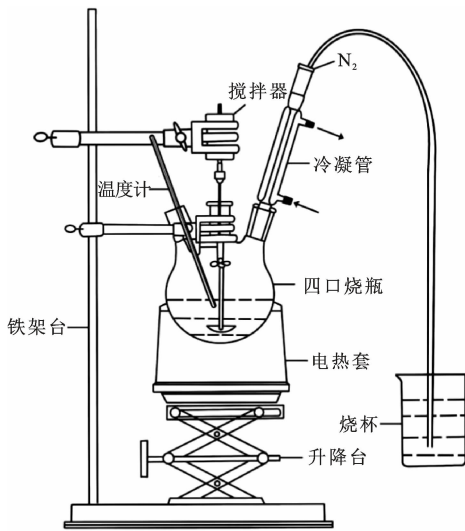


图 1 SMPU 制备装置

Fig.1 SMPU preparation device

转速下搅拌反应 2 h,制得不同 PBAG/TDI 比例的端-NCO 基线型预聚物。

将基质沥青在 140 °C 烘箱中加热 2 h,取出基质沥青然后冷却至 120 °C 稳定。并在 1 200 r/min 下使用剪切机剪切 5 min。将掺量(质量分数,下文同)为 5% 的 SMPU 预聚物缓慢加入基质沥青中。以 2 000 r/min 剪切 60 min,将计算出定量 TMP 在真空条件下 120 °C 脱水 2 h,然后按照 PBAG、TDI、TMP 的不同摩尔比加入 TMP,进行扩链 5 min,放入烘箱中烘烤 1 h,制备 SMPU-MA,如图 2 所示。按照表 5 中的制备方法和各组分的混合比例,制备 9 种 SMPU-MA 样品。

1.4 试验方法

(1)常规性能试验。根据《公路工程沥青和沥青混合料标准试验方法》(JTG E20—2011),对 SMPU-MA 分别进行 25 °C 针入度、软化点、5 °C 延度试验、135 °C 布氏黏度试验和离析试验。

(2)差示扫描量热(DSC)试验。采用德国 Netzsch DSC 214 型差示扫描量热仪对 SMPU-MA 样品的玻璃化转变温度进行测试,在氮气氛围内,以 10 °C/min 在 -60 °C 和 200 °C 之间加热样品,然后在相同温度范围内以相同速率冷却,并二次加热。

(3)形状记忆性能试验。目前,对形状记忆材料的形状记忆性能没有统一的评价标准,引入形状恢复率对 SMPU-MA 的形状记忆性能进行评价^[27]。具体试验方法如下:将 SMPU-MA 加热至流动状态,然后倒入延度仪一字型模具中,标记初始长度为 L_0 。冷却 2 h 后刮平,然后放入延度仪在玻璃化转变温度下浸泡 1.5 h。以 50 mm/min 的拉伸速率将试样拉伸至拉伸应变 200%,其长度记为 L_1 。将温度降低至 5 °C 后恒温 30 min,切断

至 120 °C (熔融)。然后在真空条件下脱水 2 h,再将温度降至 80 °C,加入计算量的 TDI,在 300 r/min 的

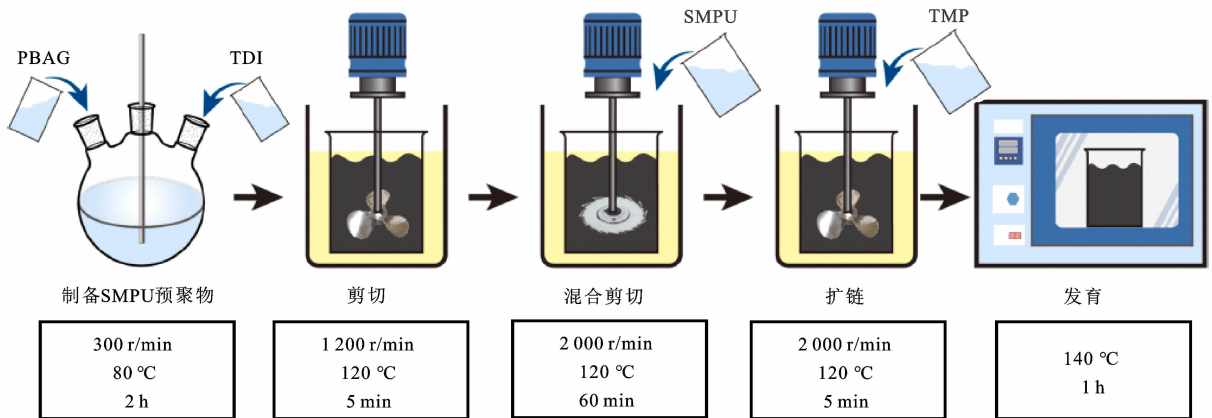


图 2 SMPU-MA 制备流程

Fig.2 Preparation flowchart of SMPU-MA

样品的中间部分,样品长度记为固定长度,标记为 L_2 ,按照式(1)计算形状固定率 R_f ,其描述了材料在外力作用后保持其形状的能力。冷却1 h后,将样品温度升高到玻璃化转变温度以上 $5\text{ }^\circ\text{C}$,在温度开

始升高的2 h后测量样品长度,标记为 L_3 ,按照式(2)计算形状恢复率 R_r ,其描述了材料在受到外力作用后恢复原状的能力。形状记忆试验如图3所示。

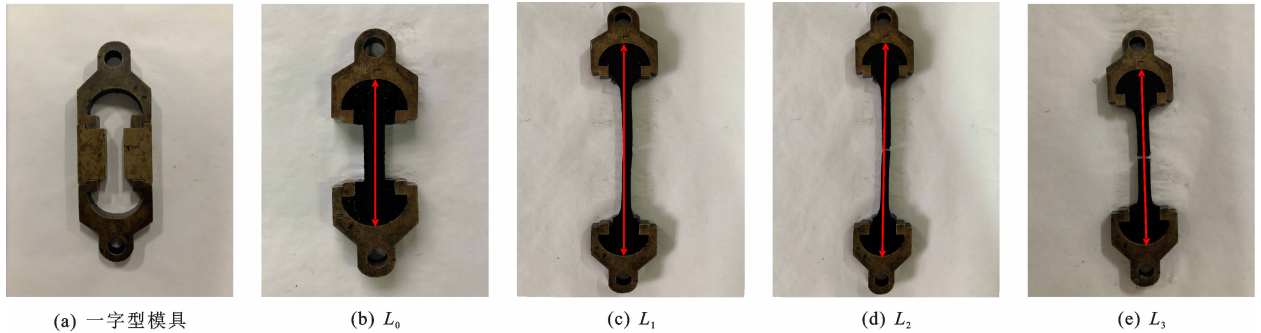


图3 形状记忆性能试验

Fig. 3 Shape memory performance test

式(1)、(2)可表示为

$$R_f = \frac{L_2 - L_0}{L_1 - L_0} \quad (1)$$

$$R_r = \frac{L_2 - L_3}{L_2 - L_0} \quad (2)$$

(4)基于动态剪切流变仪(DSR)的自愈合试验。采用奥地利 Anton Paar MCR 302 型 DSR 对基质沥青和 SMPU-MA 样品自愈合性能进行评价,选取试验温度为 $25\text{ }^\circ\text{C}$,加载频率为 10 Hz ,应变为 3% ,选取损伤度为 60% ,间歇时间分别为 $10、30、60\text{ min}$,采用自愈合指标 H 评价其自愈合能力, H 越接近于 0 ,其自愈合性能越好,计算过程如式(3)所示^[28]

$$H = \frac{(G_a - G_b)/N_2 - (G_0 - G_b)/N_1}{(G_0 - G_b)/N_1} \quad (3)$$

式中: G_0 为间歇前初始的动态剪切模量; G_b 为间歇前试验终止的动态剪切模量; G_a 为间歇后初始的动态剪切模量; N_1 和 N_2 分别为间歇前、后的加载周期。

(5)傅里叶红外光谱(FTIR)试验。采用美国 Thermo Scientific Nicolet iS50 型傅里叶红外光谱仪分析沥青经 SMPU 改性前后的化学官能团变化,研究 SMPU-MA 的反应机理,选择波数为 $650\sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$,分辨率为 4 cm^{-1} 。

(6)凝胶渗透色谱(GPC)试验。采用美国 Waters 1515 型凝胶渗透色谱仪测定 SMPU 预聚物、基质沥青和 SMPU-MA 的相对分子量及其分布,以 2 mg/ml 的溶液浓度,将 SMPU 预聚物和沥青融于四氢呋喃溶液中,设定试验温度为 $25\text{ }^\circ\text{C}$,试验周期为 20 min 。

2 试验结果与分析

2.1 SMPU-MA 的正交试验结果分析

根据表5中的正交试验设计,对9组 SMPU-MA 分别进行常规性能试验、离析试验、 $135\text{ }^\circ\text{C}$ 布氏黏度试验、DSC 试验和形状记忆性能试验。根据试验结果得出不同制备工艺参数下 SMPU-MA 的正交试验结果,将不同制备工艺参数下 SMPU-MA 的正交试验结果总结在表6中。根据正交试验结果进行极差分析,讨论不同制备工艺参数对各项技术指标的影响,如图4所示。

从图4可以看出:随着 PBAG 和 TMP 的含量(摩尔数,下文同)的增加,SMPU-MA 的 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 针入度和 $5\text{ }^\circ\text{C}$ 延度呈先减小后增大的变化趋势,软化点和 $135\text{ }^\circ\text{C}$ 布氏黏度呈先增大后减小的变化趋势,玻璃化转变温度和 R_f 呈整体上升趋势。原材料配比对 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 针入度、 $5\text{ }^\circ\text{C}$ 延度、离析软化点差和玻璃化转变温度的影响最大,其极差值分别为 11.3 mm 、 5.3 cm 、 $0.6\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $4.4\text{ }^\circ\text{C}$ 。说明在 SMPU-MA 的制备过程中,原材料配比的选择尤为重要。

随着 PBAG 分子量的增加,SMPU-MA 的 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 针入度、离析软化点差和玻璃化转变温度整体呈下降趋势, $5\text{ }^\circ\text{C}$ 延度和 R_f 呈整体上升趋势,其中 SMPU-MA 的 $5\text{ }^\circ\text{C}$ 延度呈线性增加的变化趋势,说明原材料中 PBAG 分子量越大 SMPU-MA 的低温性能越好,软化点呈先增大后减小的变化趋势。PBAG 分子量与原材料配比对 R_f 的影响较大,其极差值分别为 4.4% 和 4.8% ,远大于其他2个影响因素对应的极差,说明原材料配比和 PBAG 分子量对

表 6 SMPU-MA 正交试验结果
Table 6 Orthogonal test results of SMPU-MA

试验号	针入度(25 °C, 100 g, 5 s)/0.1 mm	软化点/°C	延度(5 °C, 5 cm · min ⁻¹)/cm	135 °C 布氏黏度/(mPa · s)	离析软化点差/°C	玻璃化转变温度/°C	R _r /%
1	97.2	54.1	10.6	566	1.1	37.7	44.1
2	96.5	56.8	19.1	683	0.8	40.6	50.6
3	91.3	58.1	17.0	664	0.7	39.1	50.7
4	80.3	55.0	8.8	726	0.5	43.1	49.5
5	91.1	60.8	9.6	621	0.8	40.7	53.7
6	79.7	57.5	12.1	631	0.2	40.5	53.1
7	91.6	57.7	14.2	653	0.4	46.7	51.6
8	82.2	56.9	11.1	654	0.3	42.2	51.2
9	89.3	56.4	13.3	657	0.2	41.6	55.7

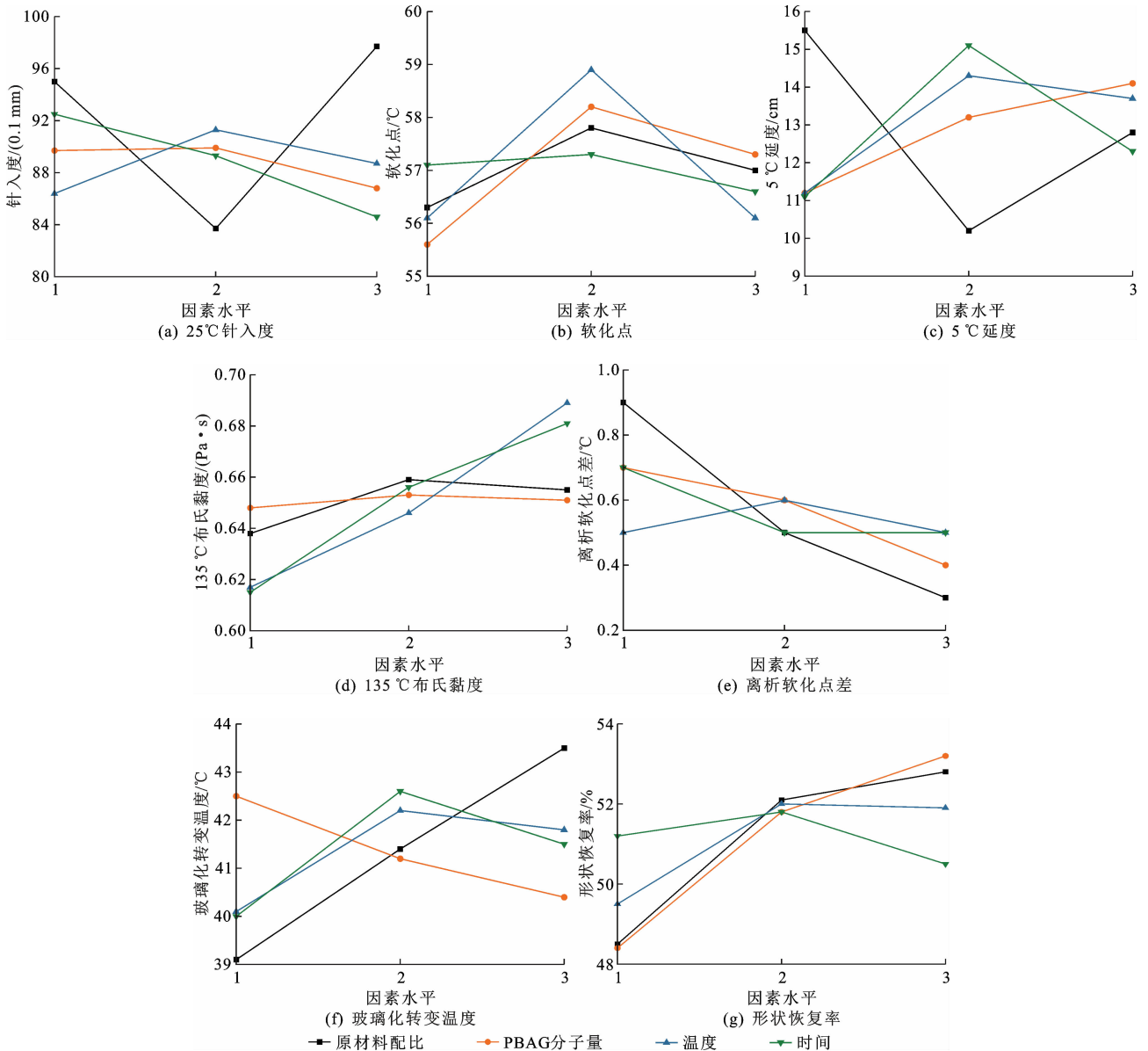


图 4 SMPU-MA 正交试验极差分析结果

Fig. 4 Range analysis results of orthogonal experiment of SMPU-MA

SMPU-MA 的形状记忆性能影响较为显著。

随着 SMPU 制备反应温度的增加, SMPU-MA 的 25 °C 针入度、软化点、5 °C 延度、离析软化点差、玻璃化转变温度和 R_f 均呈先增大后减小的变化趋势。SMPU 制备反应温度对软化点和 135 °C 布什黏度的影响最大, 其极差值分别为 2.8 °C 和 72 mPa·s, 对离析软化点差和玻璃化转变温度的影响最小, 其极差值分别为 0.1 °C 和 2.0 °C。

随着 SMPU 制备反应时间增加, SMPU-MA 的软化点、5 °C 延度、玻璃化转变温度和 R_f 出现先增大后减小的变化趋势, 25 °C 针入度和离析软化点差呈整体下降趋势。SMPU 制备反应时间对软化点和 R_f 的影响最小, 其极差值分别为 0.7 °C 和 1.3%。

总体来看, 原材料配比和 PBAG 分子量对 SMPU-MA 的高低温性能和 R_f 的影响较大, 选择合适原材料配比与 PBAG 分子量可以使 SMPU-MA 在兼顾优异的高低温性能的同时具有较强的形状恢复能力。在反应时间和反应温度方面, SMPU-MA 的 135 °C 布什黏度呈趋于线性增加的趋势, 反应时间越长, 反应温度越高, 其对应黏度就越大, 但原材料配比和 PBAG 分子量对 SMPU-MA 的 135 °C 布什黏度基本没有影响, 说明 SMPU-MA 的 135 °C 布什黏度对原材料配比、PBAG 分子量、SMPU 制备反应温度和 SMPU 制备反应时间的要求并不高。SMPU-MA(1[#]) (简称试样 1[#], 其他类似) 离析软化点差最大, 但其值也仅为 1.1 °C, 说明 SMPU-MA 的储存稳定性良好, SMPU 与沥青有较

好的相容性。

对试样 1[#]~9[#] 的 25 °C 针入度、软化点、5 °C 延度、离析软化点差、玻璃化转变温度和 R_f 进行极差分析, 确定不同性能指标对影响因素的排序, 如表 7 所示。由表 7 可知: 原材料配比对各项技术指标影响最大, PBAG 分子量、SMPU 制备反应时间和 SMPU 制备反应温度对各项技术指标影响关系尚不明确。

表 7 不同性能指标的影响因素排序

Table 7 Ranking of influencing factors for different performance indicators

性能指标	针入度	软化点	延度	135 °C 布什黏度	离析软化点差	玻璃化转变温度	R_f
影响因素	A、D、C、B	C、B、A、D	A、D、C、B	C、D、A、B	A、B、D、C	A、D、B、C	B、A、C、D

注: A 代表原材料配比; B 代表 PBAG 分子量; C 代表 SMPU 制备反应温度; D 代表 SMPU 制备反应时间。

2.2 SMPU-MA 的最佳制备工艺参数确定

由于正交试验中试验因素、水平和试验指标较多, 试验分析比较复杂, 为了分析出各方案的最佳选项和影响因素主次顺序, 采用正交试验层次分析法, 计算出不同因素在各水平下对试验结果影响的权重, 科学高效地确定最佳制备工艺^[29]。在计算各个水平指标综合影响权重的时候, 默认所有指标的权重为 1。通过计算得到 SMPU-MA 不同因素在各水平下的权重如表 8 所示。根据表 8 确定 SMPU-MA 的最佳制备工艺为: PBAG、TDI、TMP 摩尔比为 1:8:14/3; PBAG 分子量为 3 000; SMPU 制备反应温度为 80 °C; SMPU 制备反应时间为 120 min。

表 8 SMPU-MA 各因素水平影响权重

Table 8 Impact weight of each factor level of SMPU-MA

因素	水平	各因素水平影响权重							综合权重
		针入度	软化点	延度	135 °C 布什黏度	离析软化点差	玻璃化转变温度	R_f	
原材料配比	1	0.133 2	0.064 9	0.139 5	0.045 3	0.086 2	0.139 4	0.107 0	0.715 6
	2	0.151 2	0.066 7	0.091 8	0.043 9	0.155 2	0.131 7	0.115 0	0.755 3
	3	0.129 5	0.065 8	0.115 2	0.044 1	0.258 6	0.125 3	0.116 5	0.855 0
PBAG 分子量	1	0.038 7	0.111 2	0.055 1	0.008 1	0.063 8	0.061 4	0.116 5	0.454 8
	2	0.038 6	0.116 4	0.065 0	0.008 1	0.074 5	0.063 3	0.124 7	0.490 4
	3	0.040 0	0.114 6	0.069 4	0.008 1	0.111 7	0.064 5	0.128 1	0.536 3
SMPU 制备反应温度	1	0.061 5	0.120 8	0.057 9	0.153 1	0.029 4	0.061 9	0.062 1	0.546 6
	2	0.058 2	0.126 8	0.073 9	0.146 2	0.024 5	0.058 8	0.065 2	0.553 7
	3	0.059 9	0.120 8	0.070 8	0.137 1	0.029 4	0.059 4	0.065 1	0.542 4
SMPU 制备反应时间	1	0.092 5	0.030 8	0.075 4	0.142 9	0.043 9	0.080 7	0.033 4	0.499 5
	2	0.095 8	0.030 9	0.102 5	0.134 0	0.061 4	0.075 8	0.033 7	0.534 1
	3	0.091 9	0.030 5	0.083 5	0.141 7	0.049 0	0.078 3	0.032 9	0.507 8

由极差分析和层次分析法的结果可知,极差分析与层次分析法的分析具有一致性,在极差分析中可以知道各因素对试验结果的影响的大小的排序,而在层次分析法中可具体得知各因素水平的权重。因此,采用正交试验层次分析法结果确定最佳制备工艺参数组合。

表9为最佳制备工艺参数下试样10#的三大指

表9 最佳制备工艺参数下的 SMPU-MA 性能指标

Table 9 Performance indicators of SMPU-MA under optimal preparation parameters

性能指标	针入度(25 °C, 100 g, 5 s)/(0.1 mm)	软化点/°C	延度(5 °C, 5 cm · min ⁻¹)/cm	135 °C布氏黏度/(mPa · s)	离析软化点差/°C	玻璃化转变温度/°C	R _r /%
测试值	87.9	57.8	12.6	623	0.2	31.4	53.3

2.3 SMPU-MA 的玻璃化转变温度

聚合物在玻璃化转变时,虽然没有吸热和放热现象,但其比热容发生了突变,在 DSC 曲线上表现为向基线方向偏移,产生了1个台阶^[30]。图5为试样10#的 DSC 测试结果。从图5可以看出,本文合成的 SMPU-MA 中没有发现软段的结晶熔融峰,即软段处于无定型态,这可能是后续加入的 TMP 形成的交联网络对软段的结晶起到了阻碍的作用^[27]。因此,推测 SMPU-MA 依靠软段的玻璃态-橡胶态的转变来实现材料的形状记忆性能^[26]。在形状记忆聚合物中,结晶或无定形的分子链和链段在其网络结构中被用作“开关结构”,故玻璃化转变温度常被用作形状记忆聚合物材料的形状恢复温度。与此同时,由表6可以看出,SMPU-MA 的制备工艺参数对其玻璃化转变温度影响较大,最大相差10 °C,表明通过调节 SMPU-MA 的制备工艺参数,可以制备形状恢复温度较低的 SMPU-MA,以适配于沥青路面大多数时间的工作温度。试样10#的玻璃化转变温度最低为31.4 °C,其可以在较低的温度时发挥其形状记忆性能,以提高沥青的自愈合能力,从而延长路面的使用寿命。

2.4 SMPU-MA 的形状记忆性能

为探讨 SMPU-MA 的形状记忆性能,将温度从5 °C升高到玻璃化转变温度以上5 °C,在温度升高的2 h内每10 min测量1次长度。测定了试样1#~10#的 R_f 和 R_r,如表10所示。从表10可以看出,不同制备工艺参数 SMPU-MA 的 R_f 均接近100%,说明 SMPU-MA 在受到外力作用后会尽可能地保持原来的形状。但不同制备工艺参数 SMPU-MA 的 R_r 差距很大。试样9#的 R_r 比试样1#的 R_r 高出11.6,试样10#的 R_f 和 R_r 均高于大多数 SMPU-MA 试样,说明通过调整 SMPU-MA 的制备工艺参

标、离析软化点差、135 °C布氏黏度、玻璃化转变温度和 R_r。结果表明:SMPU-MA(10#)的软化点高于基质沥青8.7 °C;5 °C延度为12.6 cm;黏度为623 mPa · s;软化点差仅为0.2,说明 SMPU 与沥青有较好的相容性;玻璃化转变温度仅为31.4 °C,为10组样品中的最低值;形状恢复率为53.3%,高于正交试验中75%的样品,说明其形状记忆性能良好。

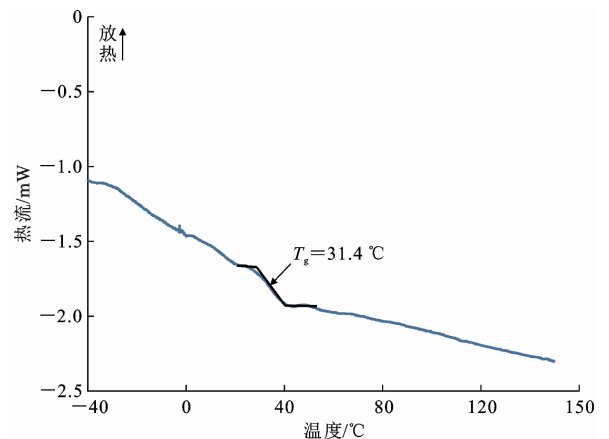


图5 试样10#的 DSC 测试结果

Fig. 5 DSC test result of sample 10#

表10 试样1#~10#形状记忆试验结果

Table 10 Shape memory test results of samples 1#-10#

试样	1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#	8#	9#	10#
R _f /%	98.3	99.8	99.5	100.0	98.5	98.3	98.8	99.8	98.3	100.0
R _r /%	44.1	50.6	50.7	49.5	53.7	53.1	51.6	51.2	55.7	53.3

数使沥青的形状记忆性能得到提升。SMPU-MA 的 R_r 是表征其形状记忆性能的最重要指标,因其形状恢复力可以闭合裂纹,从而直接影响 SMPU-MA 在高温下的自愈合性能。

为了进一步研究加热时间对 SMPU-MA 的 R_r 的影响,试验测定了1#~10#的不同形状恢复时间间隔的 SMPU-MA 的 R_r 如图6所示。

从图6可以看出,在各样品的形状恢复过程中,0~20 min内形状恢复速率极低,这是因为在初始加热阶段分子运动相对不活跃,不足以克服早期稳定态时分子间的分子链缠结,由于形状恢复也需要一定的过程,因此初始阶段的形状恢复速率很低。同时还发现,在20~80 min内,SMPU-MA 的形状恢复速率显著增加,而且每个 SMPU-MA 试样的

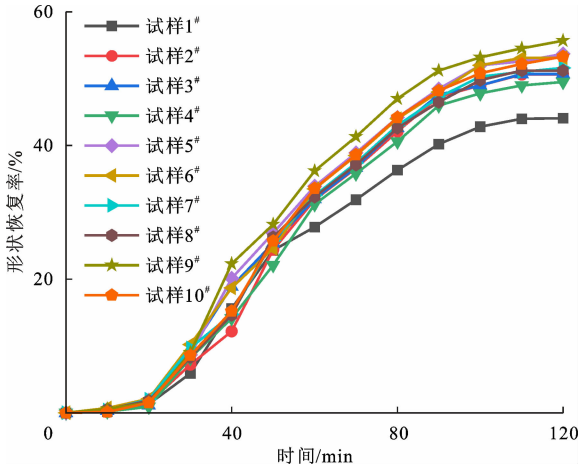


图6 试样1#~10#在不同时间下的形状恢复率
Fig. 6 Shape recovery rates of samples 1#~10# at different time

R_r 也明显增加,这是因为20~80 min对应于10℃~35℃的温度间隔,当取向分子达到一个活跃的温度范围时,这些分子开始卷曲,通过主链中单键的内旋转和链段运动恢复到原来的纠缠态,并在温度的持续刺激下开始迅速恢复,这些在宏观水平上表现为弹性收缩。根据DSC测试结果,SMPU-MA的玻璃化转变温度均在35℃~50℃,且SMPU-MA的形状恢复在20℃~50℃时增长特别明显,这符合形状记忆聚合物的形状恢复理论。

2.5 SMPU-MA的自愈合性能分析

基质沥青和试样10#在不同间歇时间、不同损伤度下的自愈合指标 H 如表11所示。从表11可以看出,随着间歇时间的增加,基质沥青与SMPU-MA的自愈合指标 H 一直呈下降趋势,表明间歇时间越长,沥青的自愈合性能越好。在相同的间歇时间下,SMPU-MA的 H 均小于基质沥青,并且间歇时间越长,SMPU-MA的 H 下降幅度越大。当间歇时间分别为10、30、60 min时,SMPU-MA的 H 比基质沥青的 H 分别下降了30.9%、55.0%、72.1%,表明SMPU的加入提升了沥青的自愈合能力,并且间歇时间越长,沥青的自愈合能力提升幅度越大。

表11 基质沥青与SMPU-MA的自愈合指标

Table 11 Self-healing indexes of matrix asphalt and SMPU-MA

样品	不同间歇时间(min)下的 H		
	10	30	60
基质沥青	7.258 8	5.640 3	4.014 5
SMPU-MA	5.014 5	2.536 5	1.119 4

2.6 SMPU-MA的改性机理

2.6.1 SMPU-MA的反应机理

SMPU预聚物、70#基质沥青和试样1#~10#

的红外光谱图如图7、8所示。从图7可以看出:SMPU预聚物的吸收峰比较明显,在3330和1540 cm^{-1} 出现的2个吸收峰,由聚氨酯结构中N—H伸缩振动形成;在2269 cm^{-1} 出现吸收峰,由异氰酸酯中N=C=O反对称伸缩振动产生;在1724 cm^{-1} 出现的1个强吸收峰,由酯和聚氨酯2种C=O吸收重叠产生,在波数1371 cm^{-1} 处为异氰酸酯中N=C=O的对称伸缩振动峰。由此可知,合成物中有氨基甲酸酯链段形成,说明合成物是端异氰酸酯基SMPU预聚物。

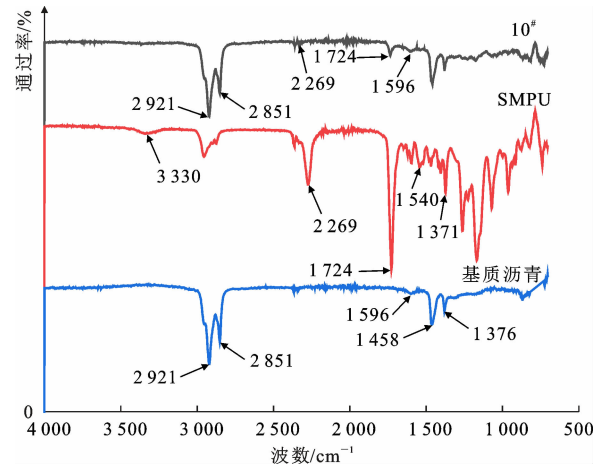


图7 试样10#、SPMU预聚物和基质沥青FTIR测试结果
Fig. 7 FTIR test results of sample 10#, SMPU prepolymer, and matrix asphalt

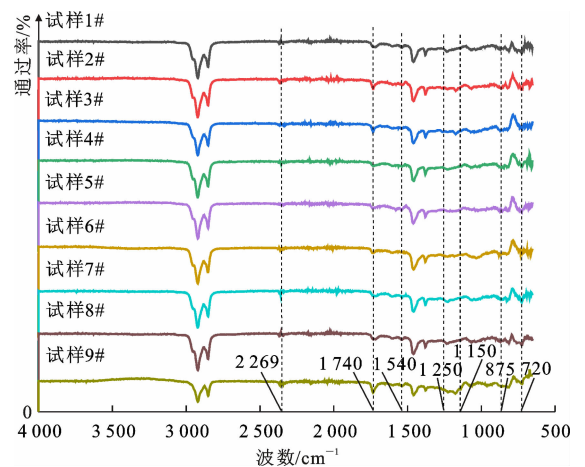


图8 试样1#~9# FTIR测试结果
Fig. 8 FTIR test results of samples 1#~9#

从图7、8可以看出,试样1#~10# SMPU-MA和基质沥青均在2921和2851 cm^{-1} 处出现了2个强吸收峰,由环烷烃和烷烃中C—H的反对称伸缩振动及对称伸缩振动产生;均在波数为1590 cm^{-1} 处附近出现吸收峰,由沥青质中芳香烃的C—C键的伸缩振动与骨架振动产生;均在波数为1458和

1 376 cm^{-1} 处出现吸收峰,分别由正己烷的 $-\text{CH}_3$ 和 $-\text{CH}_2$ 中的 $\text{C}-\text{H}$ 的面内伸缩振动形成;均在875和720 cm^{-1} 处有2个弱吸收峰,由苯环取代区上的 $\text{C}-\text{H}$ 振动产生。 $1^\# \sim 10^\#$ 在2 269 cm^{-1} 出现了极为微弱的吸收峰,表明 SMPU 预聚物中的一 NCO 与沥青中多种含氢活泼官能团和扩链剂 TMP 中的一 OH 反应,生成聚氨基甲酸酯;在1 740 cm^{-1} 处出现吸收峰,由氨基甲酸酯基团中 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动产生,在1 540 cm^{-1} 处出现吸收峰,由氨基甲酸酯基团中 $\text{N}-\text{H}$ 伸缩振动形成;在1 150~1 250 cm^{-1} 出现不同程度的吸收峰,由氨基甲酸酯基团中 $\text{C}-\text{N}$ 伸缩振动产生;并且试样 $1^\# \sim 10^\#$ 在1 740、1 540、1 150~1250 cm^{-1} 处的波峰面积明显不同,表明试样 $1^\# \sim 10^\#$ 中的氨基甲酸酯基团一部分由 TDI 中 $-\text{NCO}$ 与 PBAG 中的一 OH 反应而形成,另一部分由 SMPU 预聚物中的一 NCO 与沥青中多种含活泼氢官能团和扩链剂 TMP 中的一 OH 反应而形成,说明 SMPU 预聚物和 TMP 与基质沥青发生了不同程度的化学反应。

2.6.2 SMPU-MA 的相对分子量及其分布

通过凝胶渗透色谱仪测定 SMPU 预聚物、基质沥青和 SMPU-MA 的重均分子量 M_w 、数均分子量 M_n 、Z 均分子量 M_z 、峰位分子量 M_p 、黏均分子量 M_v 和多分散系数 d ,如表 12 所示。对基质沥青和 SMPU-MA 的凝胶渗透色谱图进行处理,将分离谱中的淋洗时间分成大分子区(LMS)、中分子区(MMS)、小分子区(SMS),并探究 SMPU-MA 的 LMS、MMS、SMS 占比与沥青宏观性能的关系,如图 9 所示。由表 12 可知:SMPU 预聚物 Z 均分子量为 25 722,表征高聚物弹性,具有一定热稳定性。一般来说,分子量越大,高聚物链越长,相互间的缠结和摩擦也就越多,宏观表现为黏度会增加^[31]。因此,分子量在 25 000 左右的高聚物,其溶液呈较高的黏性,可以后续加入至基质沥青中进行改性。SMPU 预聚物多分散系数 d 为 1.76,较小,说明 SMPU 预聚物制备过程中发生化学反应生成的副产物很少,故分子量分布较为集中。基质沥青和 SMPU-MA 的多分散系数差距很小,说明 SMPU 加入后没有改变沥青的均匀性,SMPU 与沥青的相容性较好。将 SMPU 预聚物加入基质沥青后, M_n 、 M_w 、 M_z 、 M_p 、 M_v 均呈上升趋势。说明 SMPU 的加入使沥青中大分子物质比例增加,小分子物质比例减少^[32-33]。SMPU-MA 的各分子量均大于基质沥青,这可以在一定程度上

表 12 SMPU 预聚物、基质沥青与 SMPU-MA 的分子量

样品	M_w	M_n	M_z	M_p	M_v	d
SMPU 预聚物	17 214	9 764	25 722	16 816	16 047	1.76
基质沥青	2 619	961	8 067	995	2 165	2.72
SMPU-MA	2 755	988	8 559	1 032	2 275	2.79

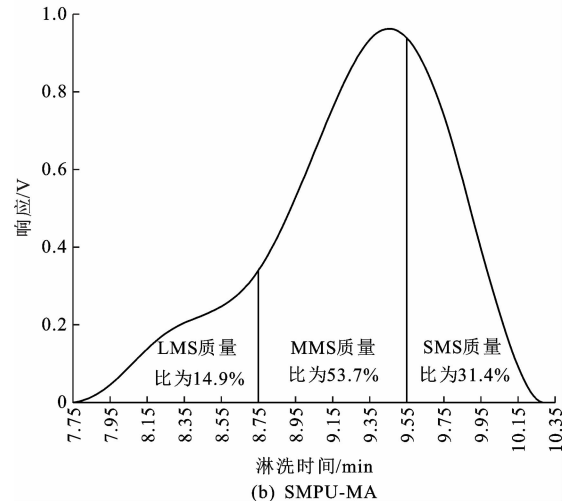
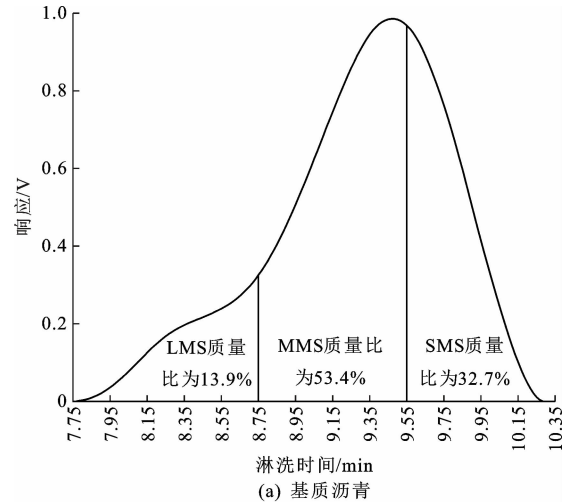


图 9 基质沥青与 SMPU-MA 凝胶渗透色谱

Fig. 9 Gel permeation chromatographies of matrix asphalt and SMPU-MA

解释了将 SMPU 加入基质沥青后,提升了基质沥青的高温性能。由图 9 可知:相较于基质沥青、SMPU-MA 的 LMS 和 MMS 质量比增加,SMS 质量比降低。LMS 质量比越高,其高温抗车辙能力越强^[34],因此 SMPU-MA 表现出软化点的提升。这与前面的常规性能试验结果相符,从而证明添加 SMPU 能够使沥青的高温性能增强。

3 结 语

(1)选择 PBAG 作为 SMPU 的软段,TDI 作为

硬段, TMP 为扩链剂, 制备 SMPU 预聚体。通过正交试验, 采用极差分析和正交试验层次分析法确定了 SMPU-MA 的最佳制备工艺: PBAG、TDI、TMP 摩尔比为 1 : 8 : 14/3; PBAG 分子量为 3 000; SMPU 制备反应温度为 80 °C; SMPU 制备反应时间为 120 min。

(2)最佳制备工艺参数的 SMPU-MA 的软化点高于基质沥青 8.7 °C; 5 °C 延度达 12.6 cm; 离析软化点差仅为 0.2, 说明 SMPU 与沥青有较好的相容性; 玻璃化转变温度仅为 31.4 °C, 为 10 组样品中的最低值, 其能更好地适应沥青路面的工作温度, 提高沥青路面的自愈合能力; 形状恢复率为 53.3%, 高于正交试验中 75% 的样品, 说明其形状记忆性能良好。

(3)添加 SMPU 使沥青表现出形状记忆聚合物特有的形状恢复能力, SMPU-MA 依靠软段的玻璃态-橡胶态的转变来实现材料的形状恢复能力, 通过调节制备工艺参数可以使得沥青的 R_f 显著提高。同时, SMPU 的加入提升了沥青的自愈合能力, 且间歇时间越长, 沥青自愈合能力提升幅度越大。

(4)SMPU 预聚物中的一NCO 与沥青中多种活泼含氢官能团和扩链剂 TMP 中的一OH 发生了化学反应生成氨基甲酸酯基团, 提高了沥青的储存稳定性和 R_f 。将 SMPU 预聚物加入基质沥青后, M_n 、 M_w 、 M_z 、 M_p 、 M_v 均呈上升的趋势, d 值增大, 从而提升了基质沥青的高温性能。

(5)本文没有深入探讨 SMPU-MA 的自愈合机理, 后续可以结合光电显微技术(扫描电镜、原子力显微镜、荧光显微镜)对 SMPU-MA 的自愈合微观机理进行深入研究。

参考文献:

References:

[1] 林博煌, 石立万, 王悦婵, 等. 沥青路面裂缝的数字图像测量与微观结构特征研究[J]. 公路, 2022, 67(7): 33-40.
LIN Bo-huang, SHI Li-wan, WANG Yue-chan, et al. Digital image measurement of asphalt pavement cracks and study on microstructure characteristics [J]. Highway, 2022, 67(7): 33-40.

[2] 侯越, 陈逸涵, 顾兴宇, 等. 基于卷积自编码的沥青路面目标与裂缝智能识别[J]. 中国公路学报, 2020, 33(10): 288-303.
HOU Yue, CHEN Yi-han, GU Xing-yu, et al.

Automatic identification of pavement objects and cracks using the convolutional auto-encoder[J]. China Journal of Highway and Transport, 2020, 33(10): 288-303.

[3] HAFEZZADEH R, AUTELITANO F, GIULIANI F. Asphalt-based cold patches for repairing road potholes-an overview[J]. Construction and Building Materials, 2021(306): 124870.

[4] FANG, Y F, M A, B A, WEI K, et al. Orthogonal experimental analysis of the material ratio and preparation technology of single-component epoxy resin for asphalt pavement crack repair [J]. Construction and Building Materials, 2021(288): 123074.

[5] SUN D Q, YU F, LI L H, et al. Effect of chemical composition and structure of asphalt binders on self-healing [J]. Construction and Building Materials, 2017, 133: 495-501.

[6] 向浩, 何兆益, 陈柳晓, 等. 再生沥青自愈合影响因素及疲劳性能分析[J]. 建筑材料学报, 2019, 22(2): 292-298.
XIANG Hao, HE Zhao-yi, CHEN Liu-xiao, et al. Influential factors and fatigue performance analysis of recycled asphalt self-ranging[J]. Journal of Building Materials, 2019, 22(2): 292-298.

[7] STASTNA J, ZANZOTTO L, VACIN O J. Viscosity function polymer-modified asphalts [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2003, 259: 200-207.

[8] 梁明. 聚合物改性沥青多相体系的流变学和形态学研究[D]. 青岛: 中国石油大学(华东), 2020.
LIANG Ming. Rheology and morphology for the heterogeneous system of polymer modified asphalt [D]. Qingdao: China University of Petroleum (East China), 2020.

[9] CHAN B Q Y, LOW, Z W K, HENG, SJW et al. Recent advances in shape memory soft materials for biomedical applications[J]. Acs Applied Materials & Interfaces, 2016, 8: 10070-10087.

[10] WANG Y Z, YU X, LIU R L et al. Shape memory active thermal-moisture management textiles [J]. Composites Part A—Applied Science and Manufacturing, 2022(160): 107037.

[11] WISCHKE C, NEFFE A T, STEUER S, et al. Evaluation of a degradable shape-memory polymer network as matrix for controlled drug release [J]. Journal of Controlled Release, 2009, 138: 243-250.

- [12] COSTANZA G, TATA M E. Shape memory alloys for aerospace, recent developments, and new applications: A short review[J]. *Materials*, 2020(13): 1856.
- [13] ZHOU X X, ZHU M, MA B, et al. Shape optimization of thermal shape memory epoxy resin and its mechanism for improving the self-healing of asphalt mixtures [J]. *Construction and Building Materials*, 2023(401): 132863.
- [14] ZHANG R R, GUO X G, LIU Y J, et al. Theoretical analysis and experiments of a space deployable truss structure [J]. *Composite Structures*, 2014 (112): 226-230.
- [15] ZHANG F L, HUANG W, ZHANG L et al. Preparation and properties evaluation of shape memory epoxy asphalt composites with high toughness and damping[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2022,45(139):e53117.
- [16] LUO L, ZHANG F H, PAN W, et al. Shape memory polymer foam: Active deformation, simulation and validation of space environment[J]. *Smart Materials and Structures*, 2022(31): 035008.
- [17] 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.
- [18] 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.
- [19] LI Z L, YANG F, YUAN J J, et al. Study on preparation and pavement performance of polyurethane modified asphalt based on in-situ synthesis method [J]. *Construction and Building Materials*, 2021(309): 125196.
- [20] LIU H, ZHANG Z P, ZHU Y X, et al. Modification of asphalt using polyurethanes synthesized with different isocyanates [J]. *Construction and Building Materials*, 2022(327): 126959.
- [21] 崔航,王锋,胡剑青,等. 形状记忆聚氨酯材料的研究进展[J]. *材料导报*, 2017,31(2):1-6.
- CUI Hang, WANG Feng, HU Jian-qing, et al. Research progress of shape memory polyurethane material[J]. *Materials Reports*, 2017, 31(2): 1-6.
- [22] 李凤奎,张贤,侯建安,等. 具有热致形状记忆功能的热塑性多嵌段聚氨酯[J]. *高分子学报*, 1996,8(4): 462-467.
- LI Feng-kui, ZHANG Xian, HOU Jian-an, et al. Thermoplastic multiblock polyurethane with thermoinduced shape memory function [J]. *Acta Polymerica Sinica*, 1996, 8(4): 462-467.
- [23] 吴官正. 多重刺激响应形状记忆聚氨酯复合材料的制备及性能研究[D]. 无锡:江南大学,2022.
- WU Guan-zheng. Preparation and properties of multi-stimuli responsive shape memory polyurethane composites[D]. Wuxi: Jiangnan University, 2022.
- [24] MA B, ZHOU X Y, BO Y Z, et al. Analysis of preparation and properties on shape memory hydrogenated epoxy resin used for asphalt mixtures[J]. *Applied Sciences*, 2017(7): 529.
- [25] 刘厚均. 聚氨酯弹性体手册[M]. 2版. 北京:化学工业出版社,2012.
- LIU Hou-jun. Polyurethane elastomers handbook [M]. 2th ed. Beijing: Chemical Industry Press, 2012.
- [26] 严冰. 智能型形状记忆聚氨酯的合成与性能研究[D]. 长沙:湖南大学,2003.
- YAN Bing. Synthesis and properties of intelligent shape memory polyurethane[D]. Changsha: Hunan University, 2003.
- [27] XIA W J, CHEN X, XU T. Development of shape memory polyurethane/SBS compositely modified asphalt and synergistic modification mechanism[J]. *Construction and Building Materials*, 2023(360): 129936.
- [28] 罗蓉,石晨光,冯光乐. 沥青自愈合性能评价指标修正及应用[J]. *中国公路学报*, 2019,32(11):103-108.
- LUO Rong, SHI Chen-guang, FENG Guang-le. Correction and application of self-healing performance index of asphalt binder[J]. *China Journal of Highway and Transport*, 2019, 32(11): 103-108.
- [29] 冯新军,梁辉,彭程. 湿热地区沥青路面高性能灌缝胶的研制与性能[J]. *长安大学学报(自然科学版)*, 2023,43(5):11-19.
- FENG Xin-jun, LIANG Hui, PENG Cheng. Preparation and performance of high performance grouting sealant for asphalt pavement in humid and hot areas [J]. *Journal of Chang'an University (Natural Science Edition)*, 2023, 43(5): 11-19.

- [30] 华幼卿,金日光. 高分子物理[M]. 北京:化学工业出版社,2014.
HUA You-qin, JIN Ri-guang. Polymer physics[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2014.
- [31] 夏磊. 聚氨酯改性沥青的性能研究[D]. 青岛:中国石油大学(华东),2016.
XIA Lei. Study on properties of polyurethane modified asphalt[D]. Qingdao: China University of Petroleum (East China), 2016.
- [32] 赵永尚. 煤直接液化残渣改性沥青及其胶浆的性能研究[D]. 北京:北京建筑大学,2015.
ZHAO Yong-shang. Study on the performances of DCLR modified asphalt and asphalt mortar [D]. Beijing: Beijing University of Civil Engineering and Architecture, 2015.
- [33] MENG F, MA S Y, YASEEN M et al. Analysis of virgin asphalt brands via the integrated application of FTIR and gel permeation chromatography [J]. Arabian Journal for Science and Engineering, 2020, 45(10): 1-11.
- [34] LEI Z, BAHIA H, TAN Y Q, et al. Mechanism of low and intermediate-temperature performance improvement of reclaimed oil-modified asphalt[J]. Road Materials and Pavement Design, 2018, 19(6): 1301-1313.