DOI:10.14048/j.issn.1671-2579.2025.05.011 文章编号:1671-2579(2025)05-0102-11

聚氨酯改性环氧沥青增韧性能研究

梁波[1,2],廖鑫涛[1],廖威[1],江汇[1],秦睿明[1]

(1.长沙理工大学 交通学院,湖南 长沙 410114;2.极端环境绿色长寿道路工程全国重点实验室,湖南 长沙 410114)

摘要:为解决环氧沥青在低温条件下韧性低、脆性高的问题。该研究采用聚醚型聚氨酯(JMPU)、聚酯型聚氨酯(JZPU)制备改性环氧沥青,首先采用布氏黏度试验、红外光谱试验和荧光显微镜试验表征了固化进程,JMPU和JZPU改性环氧沥青的固化时间/固化温度分别为3 h/140 ℃,4 h/150 ℃。以常见改性剂苯乙烯—丁二烯—苯乙烯嵌段共聚物(SBS)作为对照,通过力学拉伸试验、流变性能试验、MSCR试验及储存稳定性试验,评价不同增韧剂改性前后环氧沥青的性能变化。研究结果表明:聚氨酯体系可以通过与环氧沥青形成互穿网络结构(IPNs),有效改善环氧沥青的断裂伸长率、低温性能以及储存稳定性能,并仍保持良好的高温性能,JMPU改性环氧沥青的断裂伸长率及其在−12 ℃时的低温蠕变劲度最佳可达到233%和169 MPa。通过增韧改性环氧沥青老化试验发现,JMPU和JZPU的引入,有效抑制了老化对环氧沥青性能的不利影响,使环氧沥青具有较低的蠕变劲度老化指数和车辙因子老化指数,较高的蠕变速率老化指数。因此,PU体系作为增韧剂的加入,不仅提升了环氧沥青的韧性,而且增强了其相容性,提高了其抗老化性能。

关键词:环氧沥青;聚氨酯;增韧改性;流变性能;抗老化性能

中图分类号:U414 **文献标志码:**A

Research on Enhancement of Toughness Performance in Polyurethane-Modified Epoxy Asphalt

LIANG Bo[1,2], LIAO Xintao[1], LIAO Wei[1], JIANG Hui[1], QIN Ruiming[1]

(1. School of Transportation, Changsha University of Science & Technology, Changsha, Hunan 410114, China; 2. National Key Laboratory of Green and Long-Life Road Engineering in Extreme Environment (Changsha), Changsha, Hunan 410114, China)

Abstract: To solve low toughness and high brittleness of epoxy asphalt under low-temperature conditions, in this study, polyether-type polyurethane (JMPU) and polyester-type polyurethane (JZPU) were employed to prepare modified epoxy asphalt. Firstly, the Brookfield viscosity test, infrared spectroscopy test, and fluorescence microscopy were utilized to characterize the curing process. The curing time and curing temperature of JMPU and JZPU modified epoxy asphalt were 3 h/140 °C and 4 h/150 °C, respectively. With styrene-butadiene-styrene block copolymer (SBS), a common modifier, as the control, the performance changes of epoxy asphalt before and after modification with different toughening agents were evaluated through mechanical tensile test, rheological property test, multiple stress creep recovery (MSCR) test, and storage stability test. The research findings indicate that the polyurethane system can effectively enhance the elongation at break, low-temperature performance, and storage stability of epoxy asphalt by forming an interpenetrating network structure (IPNs) with epoxy asphalt, while maintaining excellent high-temperature performance. The elongation at break of JMPU-modified epoxy asphalt and its low-temperature creep stiffness at −12 °C can reach 233% and 169 MPa, respectively. Results of an aging test on the toughened and modified epoxy asphalt show that the incorporation of JMPU and JZPU effectively mitigates the adverse effects of aging on epoxy asphalt performance, evidenced by lower creep stiffness aging index and rutting factor aging index, as well as higher creep rate aging index. Therefore, the addition of the PU system as a toughening agent improves the

收稿日期:2025-04-22 **修回日期:**2025-09-07

基金项目:国家自然科学基金资助项目(编号:52378434);国家重点研发计划项目(编号:2022YFB2602601);湖南省交通运输厅科技进步与创新项目(编号:202003)

作者简介:梁波,女,博士(后),教授.E-mail:Liangbo26@csust.edu.cn;Liangbo26@126.com

toughness of epoxy asphalt and enhances its compatibility and anti-aging performance.

Keywords: epoxy asphalt; polyurethane; toughening modification; rheological property; aging resistance

0　引言

环氧沥青作为一种由环氧树脂（EP）、基质沥青、固化剂等成分按照一定掺比混合而成的热固性路面材料，凭借良好的弹性及抗疲劳性能在工程建设中得到了广泛应用[1-2]。材料内部不可逆的三维网络体系，在固化后从热塑性材料变成热固性材料，能够满足高温荷载、重载交通等非常规使用环境的要求[3]。因为环氧沥青具有普通改性沥青所不具备的特殊性能，所以被广泛应用于正交各向异性钢桥面铺装中[4-5]。环氧体系的热固性特质，使环氧沥青混凝土具有更高的动模量和抗弯刚度，材料的韧性降低[6-7]。

关于环氧沥青低温脆性问题，目前集中于SBS、固体颗粒和纤维等传统改性剂对其性能的影响，关于聚氨酯（PU）增韧环氧沥青的系统研究较为有限。SBS引入环氧体系，能提高材料的韧性和力学性能[8-9]。但SBS的存在降低了环氧沥青中分散域的平均大小，增加了环氧沥青在固化反应过程中的初始黏度，导致其易发生离析和抗老化性能差等缺陷[10-12]。固体颗粒易分散不均匀，出现团聚现象，影响改性效果，降低材料整体性能的稳定[13]。纤维作为另外一种常用改性剂，其纤细、柔顺的特点，可以适应环氧沥青混凝土使用过程中的变形特性，且具有多向分散的特点，在材料中起加筋和桥接作用[14-15]，但纤维类改性剂提高环氧沥青混合料的韧性受纤维长度和纤维掺量的影响很大，过长或掺量较大时容易出现纤维结块，补强效果不理想，纤维过短或掺量较少时，无法有效增韧环氧沥青[16-17]。

PU是一类由硬链段和软链段交替排列组成的嵌段聚合物，在环氧沥青中引入PU能够形成互穿网络结构（IPNs），可显著提升材料的韧性和弹性[18-19]。PU链段在环氧沥青基体中形成网状结构，能有效分散外界应力，抑制裂纹扩展，改善材料的抗裂性能[20]。Zhang等[21]通过SEM研究了EP/PU改性沥青的横截面形貌，随着EP掺量的增加，试样的横截面积呈增大趋势，EP/PU体系逐渐增加并开始连接，在内部形成大面积孔隙，沥青结合料的整体交联密度低，使试件具有良好的韧性。同时，EP与PU具有良好的相容性，二者的力学性能显示出显著的协同效应[22]。孙佳等[23]发现随着PU/EP掺量从30%增加到50%，改性沥青的拉伸强度从7.6%降低至1.0%，断裂伸长率保持在20%以上，推荐PU和EP的最佳掺量分别为改性沥青质量的8%和32%；Sun等[24]和Padhan等[25]发现PU与沥青之间的理化相互作用显著增强了改性沥青的高温抗变形能力和抗老化性能；He等[26]研究表明PU/EP的加入大幅提升了PEA的高温稳定性，其性能显著优于SBS改性沥青，说明PU/EP能够有效提高沥青的抗车辙性能；Sun等[27]发现随着改性剂掺量增加，PEMMA黏合剂的蠕变劲度S值上升，蠕变速率m值下降，表明改性剂掺量的增加会损害黏合剂的低温性能。

针对现有聚氨酯材料对改性沥青性能的影响，学者较少关注多元醇种类PU改性环氧沥青性能的研究。深入研究原料对环氧沥青增韧的影响，更有助于针对性地研究PU作为环氧沥青增韧剂，合理选择原料。本文采用两种不同类型的PU对环氧沥青进行增韧改性，研究了PU增韧环氧沥青的固化进程、力学性能、高低温流变性能和抗老化性能。研究结果对理解和开发新型增韧材料，提升环氧沥青的路用性能具有重要意义。

1　原材料与方法

1.1　试验材料

基质沥青采用中国石化扬子石油化工有限公司提供的70#A级沥青；JMPU、JZPU来自淄博华天化工有限公司；EP购买于无锡钱广化工原料有限公司；固化剂甲基四氢苯酐为浙江南洋集团有限公司提供；相容剂马来酸酐来自阿拉丁生化科技股份有限公司；SBS来自中国巴陵石油化工有限公司的YH-791线型SBS。

1.2　改性沥青的制备流程

JMPU改性环氧沥青制备流程如图1所示。先将基质沥青BA在140 ℃烘箱加热至流动状态。再加入质量分数为80%固化剂、10%相容剂，以3 000 r/min的转速搅拌15 min。随后添加EP和PU（EP/PU体系占BA的40%），继续搅拌15 min，待EP/PU体系搅拌均匀后，将改性沥青倒入模具，在140 ℃下固化3 h后，即可制备固化的JMPU改性环氧沥青。纯环氧沥青、JZPU改性环氧沥青与上述制备方法类似，固化温度都为150 ℃，固化时间为4 h。JMPU改性环氧沥

青和JZPU改性环氧沥青中PU掺量分别为30%、35%，记为EA-30JMPU、EA-35JZPU，固化剂、相容剂、PU掺量指所占环氧体系的质量分数。

SBS改性沥青是将基质沥青放入150 ℃的烘箱加热至流动状态，随后添加4.5%SBS，以5 000 r/min的转速，温度维持在160 ℃剪切2 h。随后使用分散仪以500 r/min的转速发育2 h制得SBS改性沥青。SBS改性环氧沥青采用与JMPU改性环氧沥青相同的制备方法进行制备，固化温度为150 ℃，固化时间为4 h，并记为EA-SBS。

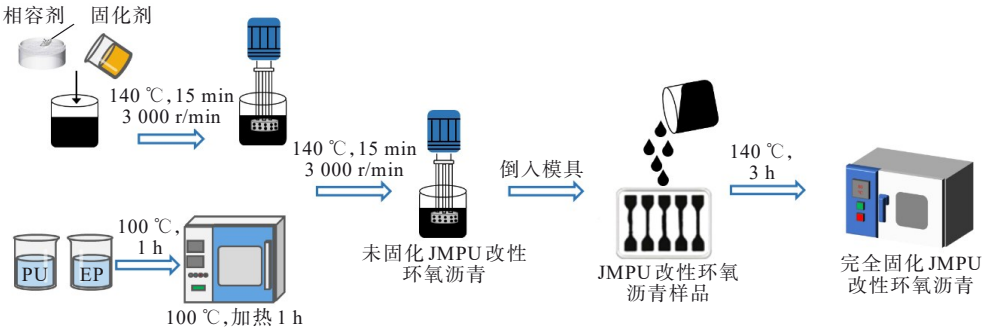


图1 JMPU改性环氧沥青的制备流程图

Figure 1 Preparation flow of JMPU modified epoxy asphalt

1.3 测试方法

(1) 布氏黏度试验。采用上海昌吉公司生产的NDJ-1F型布氏旋转黏度计测试环氧沥青在不同温度下的黏度随时间的增长趋势，确定固化温度对黏度的影响。

(2) 红外光谱试验。采用美国Thermo Fisher-iS5型FTIR，获取PU改性环氧沥青在不同固化时间的红外光谱信息，确定改性环氧沥青的固化时间。

(3) 荧光显微镜试验。采用上海贸易有限公司生产的DM 3000型荧光显微镜，观察JMPU或JZPU改性环氧沥青的固化过程。

(4) 力学拉伸试验。本文使用电子万能试验机(CMT 6103，美国美特斯公司)进行力学拉伸试验。根据ASTM D638测试方法，其拉伸区域的尺寸为4 mm×6 mm，试验拉伸速率为500 mm/min，试验温度控制为23 ℃。

(5) 低温流变试验。根据ASTMD 6648，使用TE-BBR型弯曲梁流变仪(BBR)评估温度为−12 ℃和−18 ℃下的低温性能，测试加载60 s后的蠕变劲度S和蠕变速率m。

(6) 高温流变试验。采用德国Anton Paar的Physica MCR 301型动态剪切流变仪(DSR)进行温度扫描测试，测试温度为52～82 ℃。通过多重应力蠕变恢复(MSCR)试验评估沥青抵抗变形能力，试验温度为64 ℃，加载应力为0.1 kPa和3.2 kPa，共30个施加循环。

(7) 储存稳定性试验。采用上海昌吉公司的SYD-2806G型软化点试验仪，按照《公路工程沥青及沥青混合料试验规程》(JTG E20—2011)中T0606“沥青软化点试验(环球法)”，采用离析管试验法，试样在(163±5) ℃储存48 h后，测试并计算出沥青顶部和底部的软化点差值，评价其储存稳定性。

(8) 老化试验。采用上海昌吉地质仪器有限公司的SYD-0610旋转薄膜烘箱(RTFO)和Prenntex Model 9500型压力老化容器(PAV)对沥青进行老化模拟。

沥青的老化性能评估采用式(1)～(3)，分别为蠕变劲度老化指数S_{AI}、蠕变速率老化指数m_{AI}、车辙因子老化指数R_{AI}。

$$S_{AI}=\frac{\text{老化后蠕变劲度}}{\text{老化前蠕变劲度}} \tag{1}$$

$$m_{AI}=\frac{\text{老化后蠕变速率}}{\text{老化前蠕变速率}} \tag{2}$$

$$R_{AI}=\frac{\text{老化后车辙因子}}{\text{老化前车辙因子}} \tag{3}$$

1.4 聚氨酯最佳掺量的确定

通过力学拉伸试验分析JMPU、JZPU改性环氧沥青分别在20%、25%、30%、35%、40%掺量下的抗拉强度和断裂伸长率的变化，兼顾聚氨酯在提升环氧沥青韧性的同时，保证具有良好的强度。结果如表1所示。

由表1可知：随着PU掺量的增加，JMPU改性环氧沥青的抗拉强度分别减少了6%、17%、26%、37%、44%，断裂伸长率分别提升了22%、46%、

66%、76%、85%。JZPU改性环氧沥青的抗拉强度分别减小了3%、6%、11%、17%、25%，断裂伸长率分别提升了17%、31%、49%、57%、66%。故确定JMPU、JZPU改性环氧沥青的最佳掺量分别为30%、35%。

表1　不同JMPU/JZPU掺量下环氧沥青拉伸试验结果

Table 1　Tensile test results of epoxy asphalt with varying JMPU/JZPU content

聚氨酯	抗拉强度/MPa	断裂伸长率/%
0	2.63	140
20JMPU	2.46	171
25JMPU	2.18	204
30JMPU	1.94	233
35JMPU	1.66	246
40JMPU	1.47	259
20JZPU	2.56	164
25JZPU	2.48	183
30JZPU	2.34	209
35JZPU	2.19	220
40JZPU	1.96	232

注：20JMPU指JMPU掺量为20%，其余意义相同。

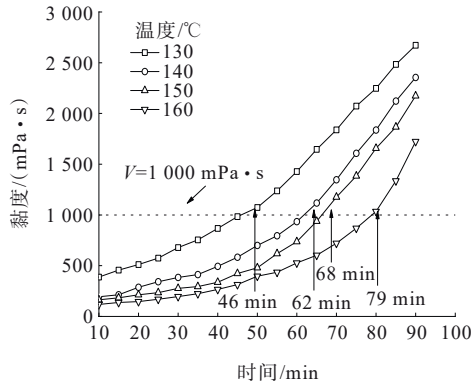
2　结果与分析

2.1　聚氨酯改性环氧沥青固化进程

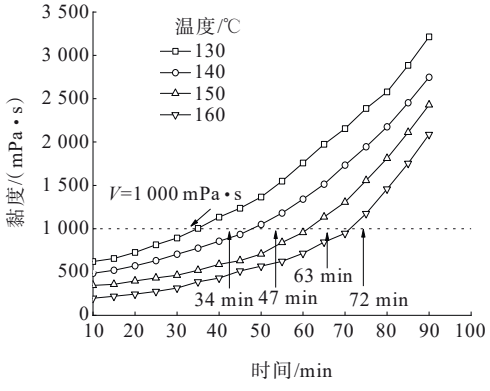
2.1.1　固化温度的确定

沥青混合料在拌和和压实过程中，对沥青结合料的黏度有严格要求。为保证施工顺利进行，参考美国环氧沥青的容留时间标准，要求环氧沥青的黏度达到1 000 mPa·s的时间大于50 min。由于固化温度对环氧沥青的黏度增长速率和容留时间影响较大，为确定温度对黏度增长趋势的影响，分析两种类型PU改性环氧沥青不同掺量在130 ℃、140 ℃、150 ℃、160 ℃温度下的黏温关系，结果如图2所示。

由图2可知：无论是在JMPU还是JZPU改性环氧体系中，升温会使固化反应时间缩短，容留时间延长。PU的添加降低了环氧沥青中环氧体系的黏度，有利于环氧沥青在施工过程中的拌和与铺装操作。当固化温度为140 ℃时，JMPU的环氧沥青的容留时间为62 min。且随着固化反应的进行，JMPU改性环氧沥青的黏度呈快速增长态势，从而缩短了后期的养护时间。当固化温度为150 ℃时，不同JZPU掺量的环氧沥青容留时间为63 min。JMPU分子链中的醚键，其柔性高、旋转阻力低，在140 ℃下即可快速运动，并与环氧树脂形成互穿网络结构（IPNs）；JZPU酯基极性较强、分子间作用力大，需150 ℃才能充分激活链段运动，确保反应完全，温度不足会导致固化延迟。JZPU因酯基交联作用表现出更好的高温稳定性。固化温度的选择基于二者分子结构特性：醚键赋予JMPU低温反应活性，酯基则要求JZPU在更高温度下完成交联。考虑到节能环保的原则，EA-30JMPU、EA-35JZPU最佳固化温度分别为140 ℃、150 ℃。



（a）EA-30JMPU



（b）EA-35JZPU

图2　不同PU改性环氧沥青在不同温度下固化的黏度分析

Figure 2　Viscosity analysis of varying PU modified epoxy asphalt cured at different temperatures

2.1.2　固化时间的确定

（1）红外光谱分析

如图3(a)所示，在JMPU改性环氧沥青的红外光谱中，观察到1 735 cm^{-1}和1 250 cm^{-1}附近分别出现了C═O伸缩振动吸收带和C－O伸缩振动吸收带。在2 270 cm^{-1}附近并未检测到异氰酸酯基（－NCO）的特征峰，表明PU中的异氰酸酯已经与EP中的羟基发生了完全反应，生成了氨基甲酸酯（－NHCOO－）结构，成功地枝接到了EP分子链上。916 cm^{-1}附近的环氧基团特征峰强度逐渐减弱，表明EP发生开环，并与固化剂甲基四氢苯酐（MTHPA）发生交联反应，使得环氧沥青逐步固化。最终确定JMPU类型改性

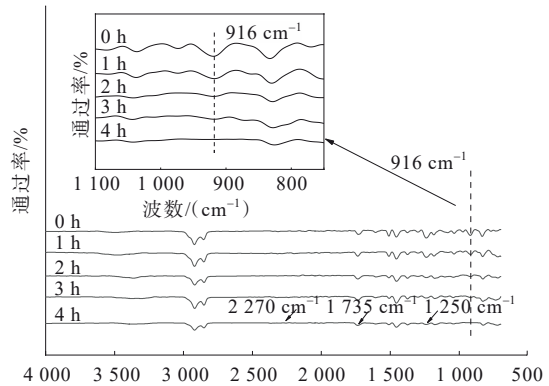
环氧沥青的固化时间为3 h。

如图3(b)所示,JZPU改性环氧沥青在1 735 cm^{-1}处的酯基(—C═O)特征吸收峰大大增强,表明了JZPU中酯基含量的增加。在1 779 cm^{-1}处JZPU出现了酯基(—C═O)的伸缩振动吸收,进一步证实了JZPU材料中酯基等极性基团的存在,其数量相对较多。酯基等极性基团的存在能够增强分子间的相互作用力,提高材料的内聚力和整体强度,相较于JMPU改性环氧沥青,该材料具备更高的强度特性。JZPU改性环氧沥青中在1 735 cm^{-1}、1 250 cm^{-1}、2 270 m^{-1}处与JMPU改性环氧沥青类似,表明JZPU与EP枝接成功。924 cm^{-1}附近的环氧基团特征峰强度逐渐减弱,意味着EP发生开环,并与MTHPA发生交联反应,促使环氧沥青逐步固化,最终形成IPNs。JZPU改性环氧沥青的固化时间确定为4 h。

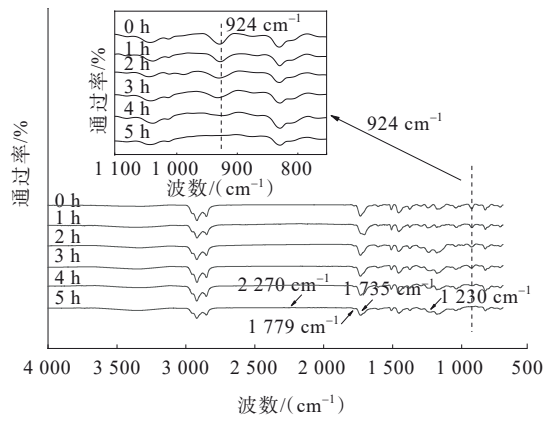
(2) 荧光图谱分析

如图4(a)所示,EA-30JMPU在未发生固化状态下(0 h),EP与PU以分散相分布于沥青连续相中;随着固化程度的加深(1~2 h),EP与PU与固化剂持续反应,逐渐转变为连续相,相近区域的PU/EP体系逐渐连通,形成块状区域,二者形成的IPNs逐渐强化,当固化时间为3 h,此时沥青基本已被PU/EP体系形成的互穿三维网络包围,双网络结构趋于稳定。环氧主链提供刚性支撑,PU通过链段运动填充孔隙并赋予韧性。固化时间为4 h时PU/EP体系与沥青呈现出的相态形貌类似,固化时间为3 h时JMPU增韧环氧沥青基本完成固化工作。

从图4(b)可以看出,随着固化时间的增加及PU/EP体系与固化剂反应的进行,JZPU改性环氧沥青逐渐由分散相转变为连续相。相比于JMPU改性环氧沥青,JZPU改性环氧沥青固化过程的持续时间更长,PU/EP体系中IPNs连续相的形成更加缓慢,JZPU改性环氧沥青在4 h左右固化基本完成。



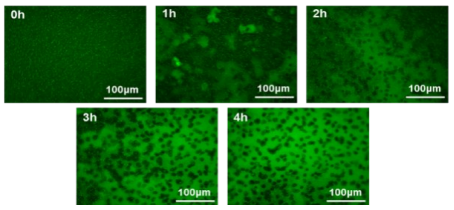
(a) EA-30JMPU



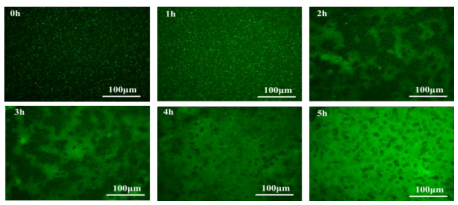
(b) EA-35JZPU

图3 不同PU改性环氧沥青固化不同时间的红外光谱分析

Figure 3 Infrared spectrum analysis of varying PU modified epoxy asphalt cured at varying time



(a) EA-30JMPU



(b) EA-35JZPU

图4 不同PU改性环氧沥青固化不同时间的荧光显微分析

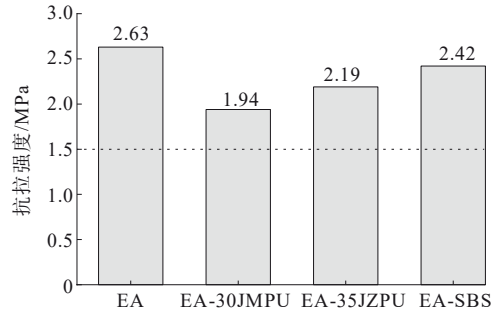
Figure 4 Fluorescence microscopic analysis of varying PU modified epoxy asphalt cured at varying time

2.2 聚氨酯改性环氧沥青的韧性及流变性能

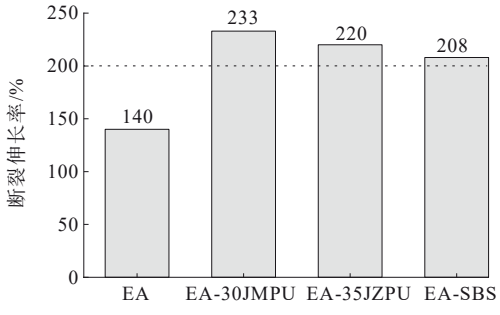
2.2.1 拉伸性能

如图5所示,所有改性环氧沥青样品的拉伸强度均满足大于1.5 MPa的标准,且断裂伸长率均超过200%,满足环氧沥青用于钢桥面铺装所规定的技术指标要求。JMPU、JZPU和SBS改性环氧沥青的抗拉强度分别降低了26%、17%和8%,断裂伸长率分别提高了66%、57%和49%,改善了环氧沥青的变形能力。与SBS相比,PU对环氧沥青力学综合性能的

提升效果更为突出。EA-30JMPU的断裂伸长率提升最为显著，凸显其柔性增韧特性。PU对环氧沥青的增韧作用主要归因于其柔性链段和EP分子链段的运动，促使两相形成IPNs结构，有利于应力的传递，在外部作用力施加于改性环氧沥青时，能促使应力在材料内实现均匀分布[28]。JZPU含极性聚酯多元醇酯基，增强了分子间作用力，提升了环氧沥青的力学性能。与之相比，JMPU软段的极性相对较弱，由于醚键自由旋转所受阻力较C—C键更小，JMPU增韧环氧沥青拥有较好的低温柔顺性[29]。



（a）抗拉强度



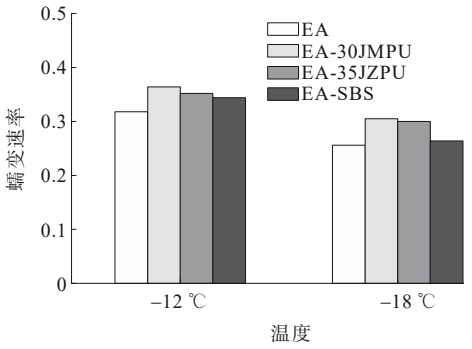
（b）断裂伸长率

图5　不同增韧剂改性环氧沥青的力学拉伸试验结果

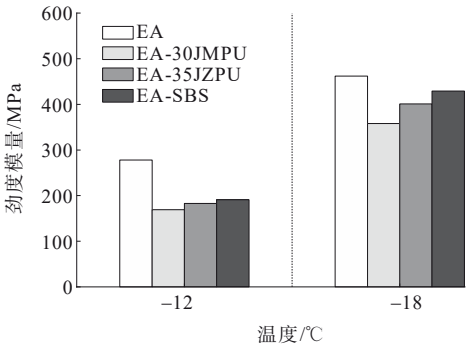
Figure 5　Mechanical tensile test results of epoxy asphalt modified by different toughening agents

2.2.2　低温流变性能

在相同温度条件下，环氧沥青的S越小，m越大，抵御开裂的性能越好。如图6所示，在－12 ℃时，加入JMPU、JZPU和SBS后，环氧沥青的S值分别降低109 MPa、95 MPa和87 MPa，m值分别为0.364、0.352和0.344，表明JMPU和JZPU的加入相较于SBS对环氧沥青低温性能的提升效果更为明显。依据SHRP计划标准，沥青材料必须满足S小于300 MPa，m大于0.3的指标要求。当测试温度为－18 ℃时，各类增韧环氧沥青的S值均超过了300 MPa，m值处于0.3左右，说明PU增韧环氧沥青的低温性能有所下降。



（a）蠕变速率



（b）劲度模量

图6　不同增韧剂改性环氧沥青的BBR试验结果

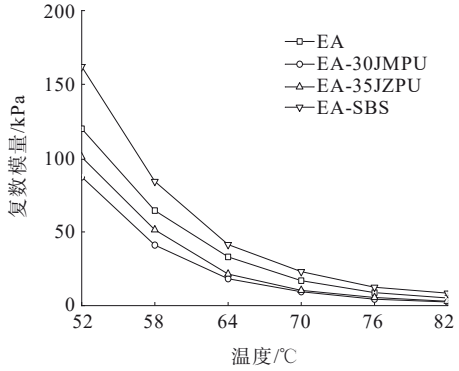
Figure 6　BBR test results of epoxy asphalt modified by different toughening agents

2.2.3　高温流变性能

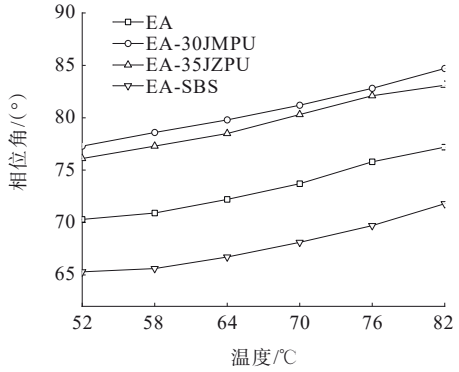
如图7所示，3种增韧剂改性环氧沥青和EA的复数剪切模量G^*均随着温度的升高不断减小，相位角δ不断增大。在52～82 ℃区间内，SBS改性环氧沥青在高温环境下G^*值相对较大，其δ变化曲线处于最下方，表明SBS能够有效提升环氧体系的弹性性能。这是因为沥青与聚丁二烯链段之间存在较强的分子间相互作用，沥青与聚丁二烯链段紧密结合，提升了环氧沥青在高温下抵抗变形的能力。在52 ℃时，JMPU和JZPU改性环氧沥青的G^*值分别下降了27%和16%，δ值分别提高了10%和8%，高温性能下降。相比于JMPU，JZPU含有较多的酯基、氨酯基等极性基团，赋予沥青更好的高温性能[30]。

如图8所示，在52～82 ℃的试验测试区间内，两种PU材料加入到环氧沥青体系中的车辙因子较EA-SBS的车辙因子均减小，表明PU改性环氧沥青高温性能下降，但随着温度升高，差距缩小。在高温环境下，分子链段的热运动加剧，互穿网络结构的约

束作用在一定程度上限制了分子链段的有序排列,导致材料在高温时抵抗变形的能力降低。虽然PU对环氧沥青高温性能的改善效果不如SBS聚合物,但是SBS作为一种典型的热塑性弹性体,由于SBS与环氧体系在物理和化学特性上存在差异,二者在混合与反应进程中,体系内各组分分布不均,影响到环氧体系的韧性,削弱了SBS对环氧沥青增韧效果。



(a) 复数模量



(b) 相位角

图7 不同增韧剂改性环氧沥青的DSR试验结果

Figure 7 DSR test results of epoxy asphalt modified by different toughening agents

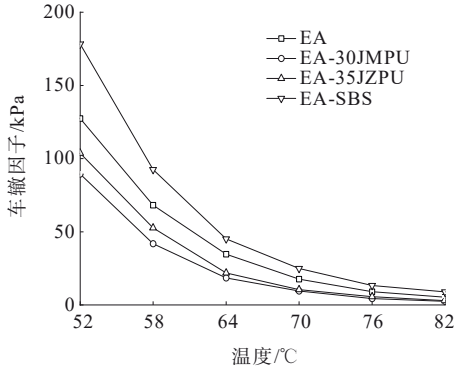
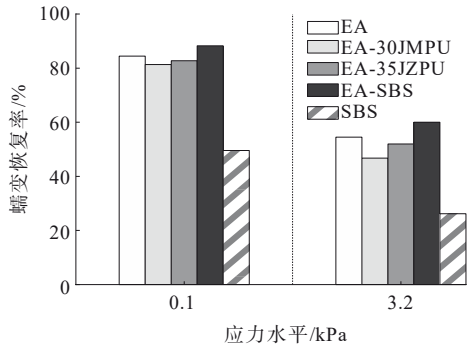


图8 不同增韧剂改性环氧沥青的车辙因子

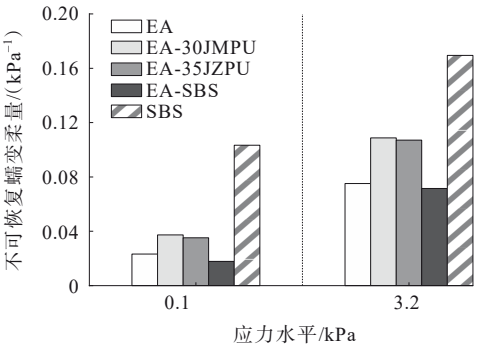
Figure 8 Rutting factor of epoxy asphalt modified by different toughening agents

2.2.4 抗永久变形性能

如图9所示,与SBS改性沥青对比,EA-30JMPU在0.1 kPa和3.2 kPa应力作用下的R值分别为81.33%和46.72%,EA-35JZPU在0.1 kPa和3.2 kPa应力作用下的R值分别为82.73%和51.99%,EA-30JMPU的J_{nr}值高于EA-35JZPU。聚酯多元醇结构的软段,在分子层面与基质沥青形成更为有效的相互作用,增强材料内部的弹性网络结构,JZPU改性环氧沥青在受外荷载时能够更好地恢复到初始状态,并降低不可恢复变形,比JMPU效果更好[31]。EA-SBS改性沥青因为SBS良好的弹性体结构表现出最佳的抗形变能力。



(a) 蠕变恢复率



(b) 不可恢复蠕变柔量

图9 不同改性沥青的MSCR试验结果

Figure 9 MSCR test results of varying modified asphalt

2.2.5 储存稳定性试验

如图10所示,在4种改性沥青中,EA改性沥青的软化点差值ΔS最大,说明EA改性沥青的离析程度最高。在JMPU、JZPU和SBS加入环氧沥青后,ΔS值分别为1.1 ℃、1.3 ℃和1.9 ℃。EA-30JMPU和EA-35JZPU的ΔS值相对较小,说明JMPU和JZPU在环氧沥青中分散均匀,即使经过48 h长时间的高温储存后依然能保持稳定,离析程度较低,提升了环氧沥青的储存稳定性。

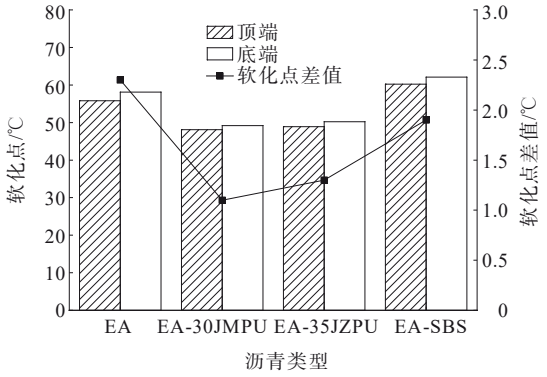


图10　不同增韧剂改性环氧沥青的离析试验结果

Figure 10　Segregation test results of epoxy asphalt modified by different toughening agents

2.3　聚氨酯改性环氧沥青的抗老化性能

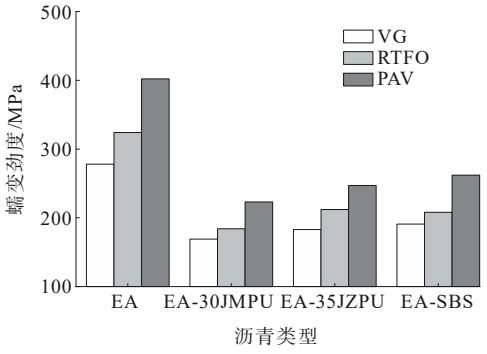
2.3.1　老化对低温流变性能的影响

如图11所示，在－12 ℃时，PAV老化后EA-30JMPU的S比EA改性沥青下降44.5%，且m保持最高，表明30%JMPU改性能有效维持长期老化后的柔韧性；EA-35JZPU和EA-SBS分别较EA降低38.6%和34.8%，EA-35JZPU的m值优于SBS体系，表明与SBS增韧剂相比，JZPU的添加具有更好的应力松弛保留能力。在－18 ℃时，老化前后，下降规律与－12 ℃时一致。说明在低温环境与老化作用的共同影响下，环氧沥青的抗裂能力下降。

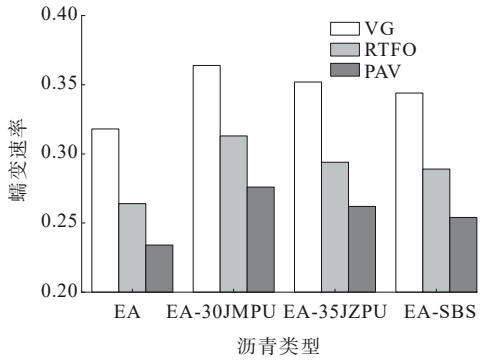
RTFO老化后，聚氨酯增韧剂有效抑制了老化硬化并延缓了弹性衰减，显著改善环氧沥青的抗老化性能，如图12所示，EA-30JMPU改善效果最优，较EA下降6.6%和4.2%，同时其m_{AI}较EA提升3.5%和1.0%。PU分子在老化过程中可阻碍热、氧对沥青分子的作用，延缓氧化反应进程。同时，PU能阻止老化条件下沥青轻质组分的挥发，起到抑制沥青老化的效果。PAV与RTFO的S_{AI}值呈现出进一步增大的趋势，m_{AI}值则相应地减小，表明PAV老化对环氧沥青的低温性能影响更为显著。在PAV老化后，环氧沥青的S_{AI}值和m_{AI}值变化趋势与RTFO老化处理后的情况十分相似，具体数据见表2。

2.3.2　老化对高温流变性能的影响

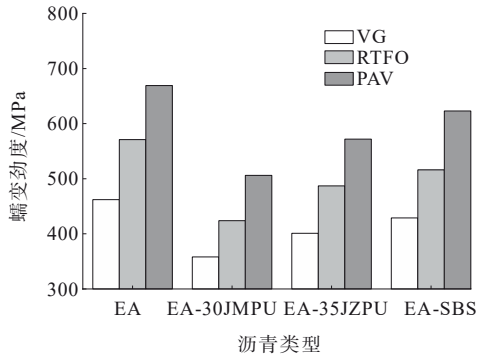
如图13所示，EA在RTFO老化后$G^*/\sin\delta$显著升高，52 ℃时增幅达16.2%，表明其老化后硬化效应显著，高温抗变形能力提升。EA-30JMPU和EA-35JZPU老化后$G^*/\sin\delta$增幅明显低于未改性环氧沥青，其中EA-30JMPU在52 ℃时增幅仅9.8%，EA-35JZPU增幅为12.1%，说明PU缓解了EA改性沥青



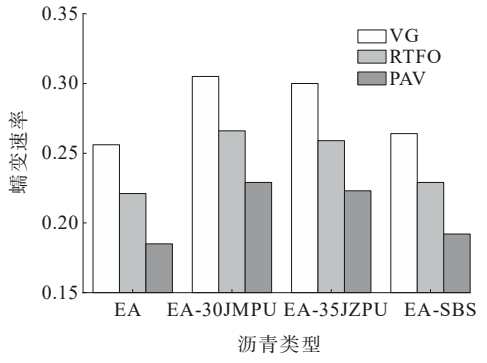
（a）－12 ℃蠕变劲度



（b）－12 ℃蠕变速率



（c）－18 ℃蠕变劲度



（d）－18 ℃蠕变速率

图11　不同增韧环氧沥青的BBR试验结果

Figure 11　BBR test results of varying toughened epoxy asphalt

表2 不同增韧剂改性环氧沥青在不同老化条件下老化指数

Table 2 Aging index of epoxy asphalt modified by different toughening agents under different aging conditions

沥青类型	老化条件	S_{AI}		m_{AI}	
		−12 ℃	−18 ℃	−12 ℃	−18 ℃
EA	VG	—	—	—	—
	RTFO	1.165	1.236	0.830	0.863
	PAV	1.446	1.448	0.736	0.723
EA-30JMPU	VG	—	—	—	—
	RTFO	1.088	1.184	0.859	0.872
	PAV	1.320	1.413	0.758	0.751
EA-35JZPU	VG	—	—	—	—
	RTFO	1.158	1.214	0.835	0.863
	PAV	1.350	1.426	0.744	0.743
EA-SBS	VG	—	—	—	—
	RTFO	1.089	1.203	0.841	0.867
	PAV	1.372	1.452	0.738	0.727

的老化程度。

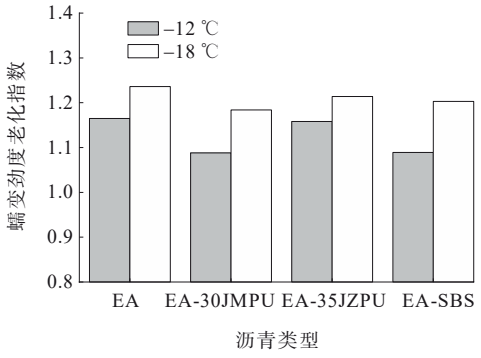
R_{AI}值越大，意味着这种沥青的抗老化性能越不理想。在52 ℃～82 ℃温度区间，R_{AI}由大到小的排序为EA、EA-SBS、EA-35JZPU和EA-30JMPU。PU在一定程度上提高了环氧沥青的抗老化性能。PU形成的交联结构体系从空间上减缓了沥青轻质组分的挥发速度，从而在一定程度上抑制了沥青的老化。PAV老化后SBS增韧环氧沥青抗老化性能出现显著下降的现象，由于SBS在老化过程中发生了裂解，原本由SBS分子所构建起的三维网络结构解体，SBS对环氧沥青抗老化性能的增强作用减弱，使得EA-SBS的抗老化性能不如PU改性环氧沥青。

3 结论

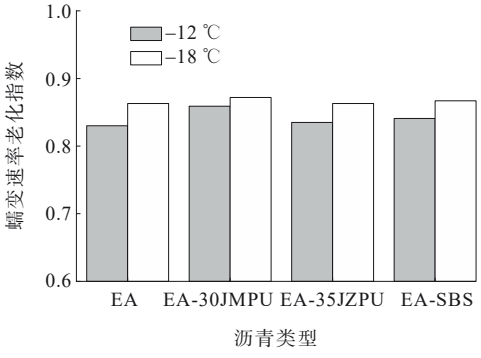
本文研究了聚醚型和聚酯型PU对环氧沥青增韧性能的影响，通过对比EA改性沥青和EA-SBS的力学性能、流变性能、储存稳定性能及抗老化性能，得出以下结论：

（1）通过红外光谱图、荧光显微镜图和布氏黏度试验，可确定JMPU和JZPU改性环氧沥青的固化时间和固化温度，为聚氨酯改性环氧沥青的制备工艺优化提供依据。

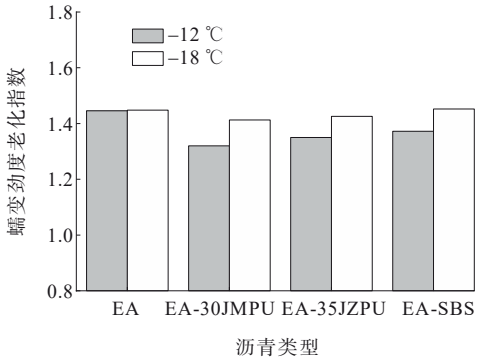
（2）PU与EP形成的互穿聚合物网络结构受外力时能发生分子链段的相对滑移，破坏该网络结构需要更多的能量，提升了环氧沥青的韧性。JMPU和JZPU均能改善环氧沥青的断裂伸长率。其中，



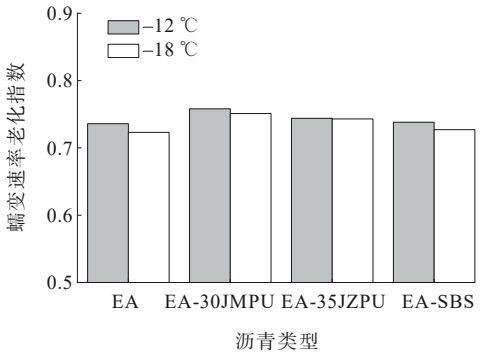
（a）RTFO老化下S_{AI}值



（b）RTFO老化下m_{AI}值



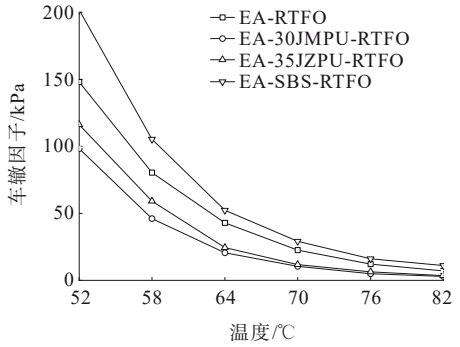
（c）PAV老化下S_{AI}值



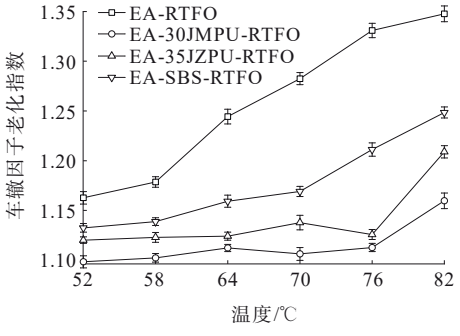
（d）PAV老化下m_{AI}值

图12 不同增韧环氧沥青的老化指数

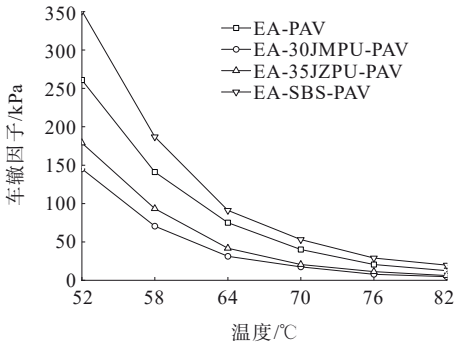
Figure 12 Aging index of varying toughened epoxy asphalt



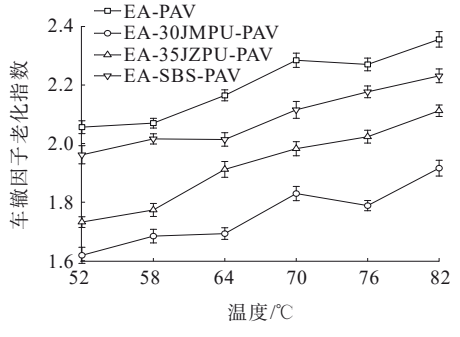
（a）RTFO下车辙因子



（b）RTFO下R_{AI}值



（c）PAV老化下车辙因子



（d）PAV老化下R_{AI}值

图13　不同增韧剂改性环氧沥青老化条件下的车辙因子及R_{AI}

Figure 13　Rutting factor and R_{AI} of epoxy asphalt modified by different toughening agents under aging conditions

JMPU对环氧沥青断裂伸长率的提升最为明显，优于SBS改性环氧沥青的增韧效果。

（3）通过不同老化试验，JMPU和JZPU改性环氧沥青均具有较小的S_{AI}值、R_{AI}值和较大的m_{AI}值，表明PU在提升增韧环氧沥青的同时，提高了抗老化能力。与传统增韧聚合物SBS相比，PU对环氧沥青力学综合性能的提升效果更为突出。PU作为增韧剂的加入不仅提升了环氧沥青的韧性，而且增强了其相容性，提高了其抗老化性能。

参考文献：

References：

[1] 黄卫，钱振东，程刚．环氧沥青混凝土在大跨径钢桥面铺装中的应用[J]．东南大学学报(自然科学版)，2002，32(5)：783-787.
HUANG Wei，QIAN Zhendong，CHENG Gang．Application of epoxy asphalt concrete to pavement of long-span steel bridge deck[J]．Journal of Southeast Univwrsity (Natural Science Edition)，2002，32(5)：783-787.

[2] 杨若冲，程刚．环氧沥青混合料性能及其应用[J]．中外公路，2004，24(2)：81-83.
YANG Ruochong，CHENG Gang．Performance and application of epoxy asphalt mixture[J]．Journal of China & Foreign Highway，2004，24(2)：81-83.

[3] LU Q，BORS J．Alternate uses of epoxy asphalt on bridge decks and roadways[J]．Construction and Building Materials，2015，78：18-25.

[4] KANG Y，SONG M Y，PU L，et al．Rheological behaviors of epoxy asphalt binder in comparison of base asphalt binder and SBS modified asphalt binder[J]．Construction and Building Materials，2015，76：343-350.

[5] LIANG R，JIN R，ZHOU D H，et al．Nonlinear rheological behaviors of epoxy asphalt binder compared to base asphalt binder and SBS modified asphalt binder at above ambient temperatures[J]．Construction and Building Materials，2020，250：118755.

[6] YAO B，CHENG G，WANG X，et al．Characterization of the stiffness of asphalt surfacing materials on orthotropic steel bridge decks using dynamic modulus test and flexural beam test[J]．Construction and Building Materials，2013，44：200-206.

[7] CHEN Y，HOSSINEY N，YANG X，et al．Application of epoxy-asphalt composite in asphalt paving industry：A review with emphasis on physicochemical properties and pavement performances[J]．Advances in Materials Science and Engineering，2021，2021(1)：3454029.

[8] XU P J，ZHU Z，WANG Y D，et al．Phase structure characterization and compatibilization mechanism of epoxy asphalt modified by thermoplastic elastomer (SBS)[J]．Construction and Building Materials，2022，320：126262.

[9] ZHANG J，SU W F，LIU Y，et al．Laboratory investigation on the microstructure and performance of SBS modified epoxy asphalt binder[J]．Construction and Building Materials，2021，270：121378.

[10] LIU Y, ZHANG J, JIANG Y J, et al. Investigation of secondary phase separation and mechanical properties of epoxy SBS-modified asphalts[J]. Construction and Building Materials,2018,165:163-172.

[11] SI J J,JIA Z X,WANG J Y,et al.Comparative analysis of cold-mixed epoxy and epoxy SBS-modified asphalts: Curing rheology, thermal, and mechanical properties[J]. Construction and Building Materials,2018,176:165-171.

[12] 冯新军,杨洪阳,肖洪海,等.基于SBS结构修复的再生沥青性能及机理研究[J].中外公路,2024,44(4):56-63.
FENG Xinjun, YANG Hongyang, XIAO Honghai, et al. Properties and mechanism of reclaimed asphalt based on SBS structure repair[J]. Journal of China & Foreign Highway,2024,44(4):56-63.

[13] 廖义鹏,李高,叶流颖,等.环氧沥青改性剂研究进展[J].应用化工,2019,48(1):202-205.
LIAO Yipeng,LI Gao,YE Liuying,et al.Research progress of modification of epoxy asphalt mixture[J]. Applied Chemical Industry,2019,48(1):202-205.

[14] 顾晓燕,高剑飞,李惠翔.聚酯纤维用于环氧树脂沥青混合料增柔及增韧技术研究[J].中外公路,2022,42(3):247-250.
GU Xiaoyan, GAO Jianfei, LI Huixiang. Study on technology of toughening and toughening of epoxy resin asphalt mixture with polyester fiber[J].Journal of China & Foreign Highway,2022,42(3):247-250.

[15] 梁波,张海涛,刘政,等.纤维改性沥青混合料性能研究进展[J].中外公路,2023,43(3):1-16.
LIANG Bo, ZHANG Haitao, LIU Zheng, et al. Research progress on properties of fiber modified asphalt mixture [J].Journal of China & Foreign Highway,2023,43(3):1-16.

[16] WANG X, WU R B, ZHANG L L. Development and performance evaluation of epoxy asphalt concrete modified with glass fibre[J].Road Materials and Pavement Design,2019,20(3):715-726.

[17] SUN Y F,LIU Y,JIANG Y J,et al.Thermal and mechanical properties of natural fibrous nanoclay reinforced epoxy asphalt adhesives[J].International Journal of Adhesion and Adhesives,2018,85:308-314.

[18] XU K,CHEN R,WANG C S,et al.Organomontmorillonite-modified soybean oil-based polyurethane/epoxy resin interpenetrating polymer networks (IPNs) [J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry,2016,126(3):1253-1260.

[19] LIU X B,WANG Y X,ZHENG X,et al.Research progress on polyurethane-modified epoxy resins for road applications[J]. Polymer Bulletin, 2024, 81(15): 13305-13330.

[20] JIN H,ZHANG Y G,WANG C S,et al.Thermal,mechanical, and morphological properties of soybean oil-based polyurethane/epoxy resin interpenetrating polymer networks (IPNs) [J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry,2014,117(2):773-781.

[21] 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.

[22] 夏修,郑建伟,王惟,等.聚氨酯/环氧树脂乳胶互穿聚合物网络的制备和表征[J].高分子材料科学与工程,2008,24(2):14-18.
XIA Xiu, ZHENG Jianwei, WANG Wei, et al. Preparation and characterization of polyurethane/epoxy resin LIPN[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2008, 24(2): 14-18.

[23] 孙佳,张增平,王封,等.聚氨酯/环氧树脂复合改性沥青性能研究与组成优化[J].热固性树脂,2022,37(1):1-4,11.
SUN Jia, ZHANG Zengping, WANG Feng, et al. Performance research and composition optimization of polyurethane/epoxy resin composite-modified asphalt[J]. Thermosetting Resin,2022,37(1):1-4,11.

[24] 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.

[25] PADHAN R K,GUPTA A A.Preparation and evaluation of waste PET derived polyurethane polymer modified bitumen through in situ polymerization reaction[J]. Construction and Building Materials,2018,158:337-345.

[26] HE Q S,ZHANG H L,LI J,et al.Performance evaluation of polyurethane/epoxy resin modified asphalt as adhesive layer material for steel-UHPC composite bridge deck pavements[J]. Construction and Building Materials, 2021, 291:123364.

[27] SUN J, ZHANG Z P, YE J J, et al. Preparation and properties of polyurethane/epoxy-resin modified asphalt binders and mixtures using a bio-based curing agent[J]. Journal of Cleaner Production,2022,380:135030.

[28] PETERSON A M, KOTTHAPALLI H, RAHMATHULLAH M A M, et al. Investigation of interpenetrating polymer networks for self-healing applications[J]. Composites Science and Technology,2012,72(2):330-336.

[29] 金鑫.TPU改性沥青及胶浆的流变特性与内在机制研究[D].大连:大连海事大学,2021.
JIN Xin. Study on rheological properties and internal mechanism of TPU modified asphalt and mucilage[D]. Dalian:Dalian Maritime University,2021.

[30] 祁冰.适用于桥面铺装的聚氨酯(PU)改性沥青及混合料性能研究[D].西安:长安大学,2018.
QI Bing. Research on properties of polyurethane (PU) modified asphalt and mixture for deck pavement[D]. Xi'an:Chang'an University,2018.

[31] JIN X,SUN S W,GUO N S,et al.Influence on polyurethane synthesis parameters upon the performance of base asphalt [J].Frontiers in Materials,2021,8:656261.