

胶粉改性沥青老化机理及表征评价研究综述

唐乃鹏^{1,2}, 薛晨阳², 刘少鹏³, 朱洪洲^{1,2}, 李睿^{1,2}

(1. 重庆交通大学 交通土建工程材料国家地方联合工程研究中心, 重庆 400074; 2. 重庆交通大学 土木工程学院, 重庆 400074; 3. 交通运输部规划研究院, 北京 100028)

摘要:综述了国内外对胶粉改性沥青老化机理、表征及评价的研究现状。胶粉改性沥青的老化过程伴随着胶粉的溶胀、降解反应以及沥青与胶粉之间的物质交互作用;胶粉改性沥青老化行为的表征主要从化学组分、分子结构、分子量、表面形貌入手,并解释其对宏观性能的影响;胶粉改性沥青老化性能评价主要采用黏度、复数模量、低温蠕变劲度、疲劳寿命等流变学指标,且通常与微观表征及化学方法相结合。然而,当前国内外对胶粉改性沥青老化过程中填料迁移行为关注较少,特别是炭黑、白炭黑等填料的作用机理有待进一步挖掘;缺乏胶粉改性沥青多组分老化特征同步表征方法;缺乏统一的老化评价指标,且大多研究在混合料老化性能验证方面存在不足。最后,提出了胶粉改性沥青老化机理及表征评价的发展趋势与展望。

关键词:道路工程;胶粉改性沥青;综述;老化机理;老化表征;老化评价

中图分类号:U414 **文献标志码:**A **文章编号:**1671-5497(2024)01-0022-22

DOI:10.13229/j.cnki.jdxbgxb.20230651

Review on aging mechanism, characterization and evaluation of crumb rubber modified asphalt

TANG Nai-peng^{1,2}, XUE Chen-yang², LIU Shao-peng³, ZHU Hong-zhou^{1,2}, LI Rui^{1,2}

(1. National & Local Joint Engineering Research Center for Transportation Civil Engineering Materials, Chongqing Jiaotong University, Chongqing 400074, China; 2. School of Civil Engineering, Chongqing Jiaotong University, Chongqing 400074, China; 3. Transport Planning and Research Institute, Ministry of Transport, Beijing 100028, China)

Abstract: State of the art of the aging mechanism, characterization and evaluation of CRMA at home and abroad are summarized. The aging process of CRMA is accompanied by swelling, degradation reaction of crumb rubber and the interaction between asphalt and crumb rubber. The aging behavior of CRMA is mainly characterized from the chemical components, molecular structure, molecular weight and surface morphology, and their effects on macroscopic properties are explained. Rheological parameters such as viscosity, complex shear modulus, creep stiffness at low temperature and fatigue life are mainly used to evaluate the aging performance of CRMA, which are usually combined with microscopic characterization

收稿日期:2023-04-13.

基金项目:国家自然科学基金项目(51808073);重庆市教育委员会科学技术研究计划青年项目(KJQN202100725);重庆市自然科学基金项目(cstc2021jcyj-msxmX0637);重庆市研究生联合培养基地建设项目(JDLH-PYJD2020014);重庆市研究生科研创新项目(CYS23482).

作者简介:唐乃鹏(1990-),男,副教授,博士.研究方向:路面材料及结构.E-mail:tnp@cqjtu.edu.cn

通信作者:朱洪洲(1976-),男,教授,博士.研究方向:路面材料及结构.E-mail:zhuhongzhouchina@cqjtu.edu.cn

and chemical methods. However, during the aging process of CRMA, the migration behavior of fillers, e. g., carbon black, white carbon black, received less attention. In addition, there is a lack of simultaneous characterization method for multi-component aging characteristics of CRMA. There are no universal aging evaluation indexes for CRMA, and most of the studies are insufficient in the aging performance verification at mixture level. The development trend and prospect of aging mechanism, characterization and evaluation of CRMA are proposed.

Key words: road engineering; crumb rubber modified asphalt; review; aging mechanism; aging characterization; aging evaluation

0 引言

胶粉改性沥青(CRMA)具备较好的工程性能与应用价值^[1-4],并且废旧轮胎的再利用有助于减少“黑色污染”,契合我国“十四五”规划中的重要决策部署和“碳达峰”、“碳中和”的双碳发展目标。但传统胶粉改性沥青存在存贮稳定性差、黏度大、恶臭排放物三大问题,制约了其推广应用^[5-7]。随着脱硫胶粉改性沥青^[8-10]、胶粉复合改性沥青^[11-13]以及温拌胶粉改性沥青的发展^[14-17],胶粉改性沥青的存贮稳定性和施工和易性等难题逐步得到解决,在道路工程中的应用规模逐年攀升,胶粉改性沥青也成为当前的研究热点。

沥青材料在服役过程中受光、氧、热、水的综合作用,产生老化,其脆性和硬度逐渐增大,导致沥青路面的抗拉强度降低,在低温天气下容易产生裂缝;而裂缝的产生又大大增加了雨水渗入路面结构的危险,水一旦渗入将造成路面结构受损^[18-21]。此外,沥青材料黏附力也会随着老化而逐渐衰减,使得沥青膜从集料表面剥离,最终引发松散和坑槽等路面病害^[19,22]。因而,准确表征沥青材料的老化行为,明晰其老化机理,合理评价其老化性能变化是提升沥青材料耐老化性能或延缓沥青老化的基础,对延长沥青路面的服役寿命具有重要意义。

基质沥青的老化机理明确,表征方法完善,老化对性能的影响规律相对明确。基质沥青的抗老化研究也较为成熟,一般通过改性剂^[23]、抗老化剂^[24]及抗老化工艺^[25]来改善基质沥青的抗老化性能,增强沥青路面的服役寿命。但对于化学组成更加复杂的胶粉改性沥青^[26],服役过程中呈现出多相复杂老化行为^[27],其复杂程度远超常规沥青,且对路面长期服役性能的影响机理尚不明确。因此研究胶粉改性沥青的老化机理,准确表征其

真实老化状态,合理评价老化对其性能的影响是胶粉改性沥青抗老化研究的基础,对胶粉改性沥青的生产应用及长寿命路面的研究发展具有重要意义。

由于胶粉改性沥青复杂的改性机理及相态结构,导致其老化行为更加复杂。当前对胶粉改性沥青老化机理的研究虽然较多,但是缺乏统一的研究结论。有研究认为胶粉改性沥青的老化主要是沥青的氧化老化^[28]和胶粉的脱硫降解^[29]所造成,也有研究认为胶粉颗粒吸收沥青中的轻组分发生溶胀反应^[30]也是导致胶粉改性沥青老化的一个重要原因。此外,还有研究指出老化过程中胶粉与沥青发生复杂的物质交互作用,对胶粉改性沥青的老化进程及性能造成一定的影响^[31]。当前主要采用微观手段表征胶粉改性沥青的老化行为,从整体的角度表征胶粉改性沥青的老化行为。但不同技术路线的胶粉改性沥青,如橡胶沥青、脱硫胶粉改性沥青、溶解性胶粉改性沥青(Terminal blend rubberized asphalt, TB 胶粉改性沥青),其老化过程中各相态变化的程度有所不同,应针对性地开展老化表征研究,为胶粉改性沥青抗老化及再生奠定基础。当前多采用流变学指标评价胶粉改性沥青的老化行为,且通常与微观表征及化学方法相结合。但各指标之间的联系不紧密,部分指标在评价胶粉改性沥青老化行为时存在矛盾,需对老化评价指标进行系统性地梳理与对比分析。

基于此,本文综述了当前国内外学者对胶粉改性沥青老化机理及表征评价的研究成果。系统分析了胶粉改性沥青的复杂老化机理,梳理了当前胶粉改性沥青老化行为的表征方法与评价指标。采用微观与宏观相结合的手段,对比分析了当前研究的局限性,为胶粉改性沥青老化机理、老化表征及老化评价指明方向。

1 胶粉改性沥青老化机理

胶粉改性沥青的老化机理不同于基质沥青和苯乙烯-丁二烯-苯乙烯(SBS)改性沥青,除了沥青相的氧化和胶粉的溶胀、降解外,还有更复杂的物质交互作用。并且,不同胶粉改性沥青(橡胶沥青、

青、脱硫胶粉改性沥青及TB胶粉改性沥青等)在老化过程中反应的剧烈程度也各不相同,导致其老化机理更为复杂(见表1)。目前,国内外研究主要将胶粉改性沥青的老化机理归结为胶粉的溶胀作用、胶粉脱硫降解、沥青氧化老化及胶粉与沥青的物质交互作用,如图1所示。

表 1 不同沥青老化机理

Table 1 Aging mechanism of different asphalts

不同沥青	老化机理	老化机理异同				总结
		沥青氧化	聚合物降解	溶胀作用	物质交互	
基质沥青	老化过程中发生吸氧氧化反应,轻质组分挥发,生成含氧官能团,沥青中大分子增多 ^[32] 。	发生	无	无	无	
SBS改性沥青	沥青氧化老化及SBS聚合物的老化共同发生,两者相互作用,减轻老化进度 ^[33,34] 。	发生	发生	短期老化存在溶胀与再交联现象	发生	胶粉改性沥青老化机理与基质沥青和SBS改性沥青不同,更加复杂。
橡胶沥青	老化过程中发生沥青的氧化 ^[35] 、胶粉溶胀 ^[36] 、降解 ^[37] 及胶粉中炭黑等填料的迁移 ^[38] 。胶粉的溶胀、降解及填料迁移能够改善沥青的抗老化性能,延缓老化进程。	发生	短期老化较弱,长期老化剧烈	短期老化剧烈,长期老化较弱	发生	
脱硫胶粉改性沥青		发生	与胶粉初始脱硫降解程度相关	与胶粉初始脱硫降解程度相关	发生	
TB胶粉改性沥青		发生	整个老化过程都较弱	整个老化过程都较弱	发生	

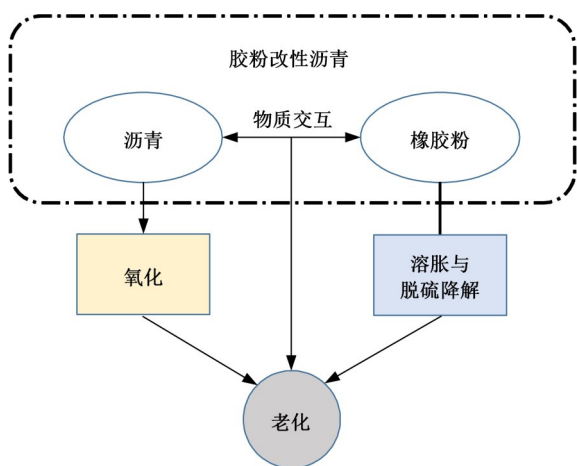


图 1 胶粉改性沥青老化机理

Fig. 1 Aging mechanism of crumb rubber modified asphalt

1.1 胶粉溶胀作用

胶粉的溶胀作用是指橡胶粉在与高温沥青充分混合状态下,吸收沥青轻质组分而发生溶胀,同时在颗粒表面形成沥青质含量很高的凝胶膜^[39],如图2所示。凝胶膜可保留沥青中的轻质组分,并向沥青相中释放聚合物、炭黑、抗氧化剂等成分,能够减缓胶粉改性沥青的老化^[40]。胶粉改

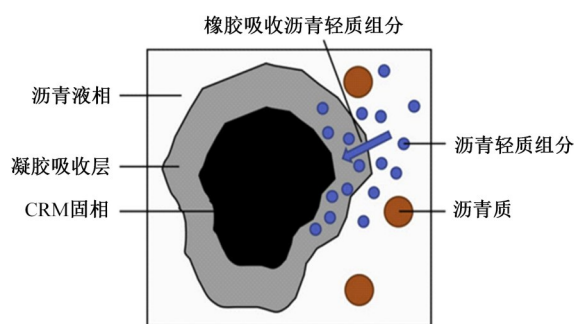


图 2 胶粉的吸收和溶胀示意图^[40]

Fig. 2 Schematic of rubber absorption and swelling^[40]

沥青在短期老化过程中,溶胀反应持续进行,不仅使得胶粉受热更加均匀,不易发生碳化,而且减缓了胶粉中聚合物分子的交联,导致流变性质的变化与老化趋势相反,进而提高胶粉改性沥青的耐老化性能^[36]。短期老化后,胶粉表面变得较平滑(见图3),表明胶粉在老化过程中经历过一定程度的相变熔融。有研究对比了普通胶粉改性沥青与脱硫胶粉改性沥青的老化行为,认为普通胶粉改性沥青短期老化过程中存在着剧烈的胶粉持续溶胀作用^[41]。因此,其短期耐老化性能主要来源于胶粉释放抗氧化剂与胶粉的持续溶胀作用^[42]。

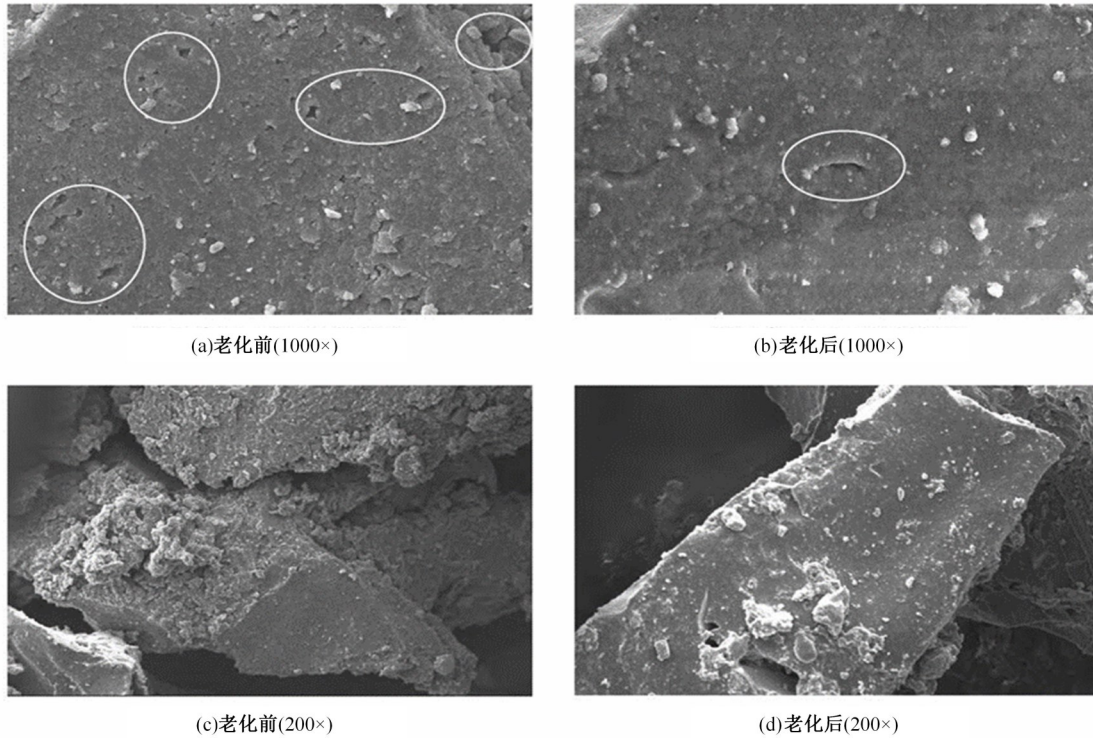


图 3 40 目废胎胶粉老化前后扫描电镜表面形貌^[36]

Fig. 3 Surface morphology of 40 mesh waste tire crumb rubber before and after aging under scanning electron microscope^[36]

总结分析表明,当前对胶粉改性沥青老化过程中胶粉溶胀作用的研究结果较为统一,认为胶粉溶胀会吸收沥青中的轻质组分,并向沥青中释放聚合物、炭黑、抗氧化剂等成分,在一定程度上提高胶粉改性沥青的抗老化性能。但老化过程中,胶粉由溶胀向降解的转变,以及释放组分对沥青抗老化性能的贡献率,仍需深入研究。

1.2 胶粉脱硫降解

胶粉改性沥青老化过程亦存在胶粉脱硫降解的现象,如图 4 所示(图中 x, y_1, y_2, y_3, m, n 代表不同值)。Zhang 等^[43]研究了橡胶粉与 FCC 油浆的交互作用,发现胶粉溶胀和脱硫降解反应影响了 FCC 油浆的四组分。胶粉的脱硫降解加剧,会导致橡胶中的 C=C 键断裂^[37],胶粉中的溶胶相分子量降低^[44]。另一方面,胶粉的脱硫和降解会导致胶粉的交联密度降低^[45],促进其与沥青的相容性,其中脱硫对提高相容性更有帮助^[46]。但胶粉降解程度不宜过高或过低,降解程度较低时胶粉难以充分脱硫,胶粉改性沥青黏度高的问题无法解决^[47,48];降解程度较高时胶粉分子主链断裂严重,会出现胶粉改性沥青高温性能不足等问题^[49,50]。

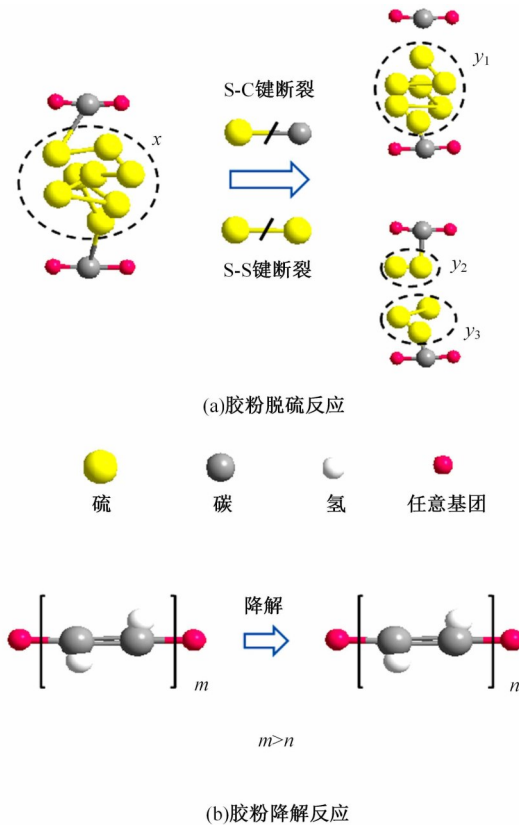


图 4 胶粉脱硫降解示意图

Fig. 4 Desulfurization and degradation diagram of crumb rubber

动态脱硫橡胶粉和高速旋转脱硫橡胶粉在脱硫过程中引入了羰基或羧基等基团,制备的脱硫胶粉改性沥青老化前后红外图谱中的羰基吸收峰差异很小,抗老化性能相对较好^[51]。采用微波活化后的胶粉制备改性沥青,其黏度并没有随短期老化温度的升高而单调增长,老化温度升高至 180 ℃,黏度出现了降低,可能是高温条件下橡胶逐步降解为小分子链段,起到了软化作用^[52]。

当前对胶粉改性沥青老化过程中胶粉脱硫降解的研究较为成熟。认为胶粉改性沥青老化过程中发生脱硫降解,并且随着老化程度的加深,脱硫降解更加剧烈。同时,胶粉的脱硫降解也促进了其与沥青的相容性,但降解程度不宜过高或过低。胶粉的脱硫降解会导致其化学组成与微观结构发生变化,从而影响到胶粉改性沥青的老化进程,多数研究表明胶粉的脱硫降解能够减缓胶粉改性沥青的老化进程,有助于沥青的抗老化。

1.3 沥青氧化老化

沥青相的氧化是指老化过程中沥青发生吸

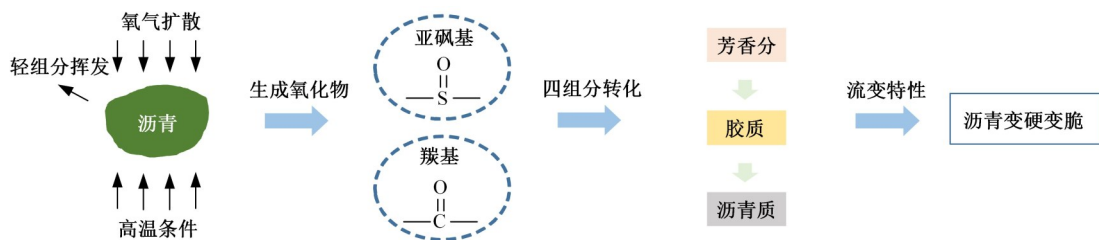


图 5 沥青氧化老化示意图

Fig. 5 Aging diagram of asphalt oxidation

当前对沥青的老化研究较为成熟,普遍认为胶粉改性沥青老化过程中沥青发生吸氧氧化反应,生成了羰基、亚砷基等新的官能团,沥青中大分子增多,且四组分发生了转换,轻组分挥发,沥青质含量增多,导致分子间作用力增强,沥青流变性能变差。

1.4 胶粉与沥青的物质交互作用

胶粉改性沥青在微观上可以看作是胶粉与沥青相的两相状态,在老化过程中两相自身及两相之间发生着复杂的物理化学变化。有研究认为胶粉中的炭黑等成分有助于沥青抵抗自然老化^[61]。也有研究对高掺量胶粉改性沥青(HCRMA)进行了老化的红外光谱分析,发现橡胶粉在HCRMA老化过程中持续发生脱硫和降解反应,并将二氧化硅等物质从胶粉中释放到沥青相,影响着HCRMA的老化性能^[62]。王强^[63]指出胶粉改性

氧化反应,轻质组分挥发,生成含氧官能团,沥青中大分子增多^[32],如图5所示。这也是胶粉改性沥青老化的一个主要原因^[35],不仅会造成其微观结构的变化,同时会影响到胶粉改性沥青的宏观性能。沥青老化过程中沥青质比例的增大一方面是轻质油分挥发导致^[53],另一方面沥青的极性芳香分等会转化为沥青质^[54]。沥青组分大致按芳香分、胶质、沥青质的路线向重质化方向转化,这也是导致沥青老化的主要原因^[55,56]。而分子结构的变化是引起化学组分变化的根本原因。沥青老化过程中,轻质组分受热与氧气发生反应,生成硬质组分,并产生新的官能团,会导致分子间作用力增强,沥青流变性能变差^[57]。各组分分子的氧化聚合也会导致沥青分子量分散度在老化过程中呈现增加的现象,可以用小分子含量的降低率及大分子含量的增加率来表示老化程度^[58]。Glover等^[59,60]利用路面氧化模型模拟了沥青中的氧化过程,发现沥青硬化会减缓氧气扩散。

沥青耐老化性能优于基质沥青,这归因于深度降解的胶粉生成了大量炭黑,炭黑与沥青融合后,增强了改性沥青的抗老化能力,减缓了改性沥青的老化速度。Qian等^[64]发现,纳米SiO₂及炭黑的屏蔽作用显著提高了胶粉改性沥青的抗紫外老化能力。李宁利等^[38]研究发现,随着胶粉改性沥青老化程度的加深,胶粉会与沥青发生物质交换,胶粉中的硫、炭黑、氧化硅、氧化铁等活性成分物质进入沥青胶体体系中,起到改善沥青温度敏感性、低温性能及耐老化性能的作用。总体来说,胶粉改性沥青老化过程中胶粉发生解聚,生成不溶于沥青的橡胶颗粒和炭黑、白炭黑等各种填料,并且这些填料会进入到沥青相中,对沥青相造成影响,如图6所示。

当前对于胶粉改性沥青两相态物质交互作用的研究仍然较少,且当前研究仅表明胶粉释放的

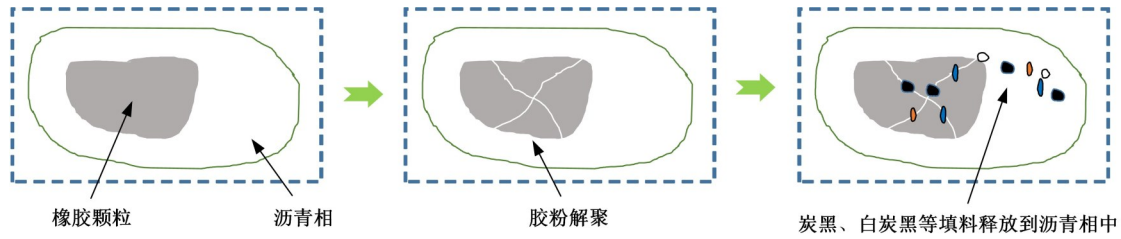


图 6 胶粉解聚及填料释放示意图

Fig. 6 Schematic diagram of crumb rubber depolymerization and packing release

填料会改善沥青的抗老化性能,但对于如何改善、改善的程度等还没有明确结果。因此,明晰胶粉改性沥青老化过程中胶粉与沥青相的交互作用机理是胶粉改性沥青老化机理研究的一个重要方向。

胶粉改性沥青老化机理研究概述如表 2 所

表 2 胶粉改性沥青老化机理

Table 2 Aging mechanism of crumb rubber modified asphalt

老化机理	机理简述	研究现状	局限性
胶粉溶胀作用	胶粉吸收沥青轻质组分而发生溶胀,同时在颗粒表面形成沥青质含量很高的凝胶膜 ^[39]	研究较多,但多集中于胶粉改性沥青的短期老化	
胶粉脱硫降解	橡胶网状大分子结构适度氧化解聚,变成大量的小体型网状结构和少量链状物 ^[38]	研究较为成熟,结论明确	对溶胀作用的研究多集中于短期老化,缺乏对长期老化过程中溶胀作用的系统研究;胶粉和沥青的物质交互作用研究较少,缺乏明确的结论
沥青氧化老化	沥青老化过程中,轻质组分受热与氧气发生反应,生成硬质组分,并产生新的官能团 ^[57]	研究较多,且研究结论较为明确	
物质交互作用	沥青老化过程中,胶粉发生解聚,炭黑、白炭黑等填料进入到沥青相中,对沥青相产生影响 ^[38]	研究较少,且缺乏明确的研究结论	

2 胶粉改性沥青老化表征方法

当前研究主要从化学组分、分子结构、分子量、微观形貌开展胶粉改性沥青老化的表征,并解释其对宏观性能的影响。常用的表征方法主要有四组分分析(SARA)、红外光谱分析(FTIR)、凝胶渗透色谱分析(GPC)、扫描电镜分析(SEM)、原子力显微镜观测(AFM)等。

2.1 化学组分变化表征

胶粉改性沥青老化过程中发生复杂的物理化学变化,导致其内部组分发生改变,主要是沥青四组分的变化(见图 7)。当前应用较多的表征方法还是现行规范中的 SARA 四组分分析。滕旭秋等^[35,65]采用 SARA 表征了胶粉改性沥青老化过程中四组分含量的变化,发现随着老化时间的延长,胶粉改性沥青中饱和分、芳香分、胶质含量逐渐减少,沥青质含量增加(见表 3)。但是,其各组分之间转换速率较基质沥青慢,导致老化进程变慢,抗老化性能更好^[66]。除了应用较多的 SARA 方法,也有研究对其进行改进,通过干燥慢

示,由表可知胶粉脱硫降解及沥青氧化老化的研究较为成熟。但以下两个问题仍需进一步研究:①长期老化过程中胶粉从溶胀向脱硫降解的转变;②老化过程中胶粉和沥青物质交互,及其对胶粉降解、沥青老化的影响。

速滤纸包裹沥青样品,在石油醚,甲苯等溶液中逐步抽提得到胶粉改性沥青中四组分含量^[9]。也可以采用棒状薄层色谱-氢离子火焰分析法(TLC-FID)来进行沥青的四组分测试^[67,68],并有相关研究采用该方法分析了基质沥青化学组分对胶粉改性沥青性能的影响^[69]。该方法具有分析成本低、速度快和操作简便的优点,适于大量分析样品;缺点是只能用于检测,而不能制备馏分。此外,有学者采用固相萃取结合顶空 GC-MS 的方法研究了基质沥青老化的四组分变化^[70],固相萃取法分离沥青四组分原理如图 8 所示。该方法可以测出四组分含量的变化,且能够定性分析老化前后饱和分、芳香分中挥发性化合物的变化,胶粉改性沥青的老化研究值得借鉴。

目前,对于胶粉改性沥青老化过程中化学组分变化的表征主要以四组分试验为主,主要表征方法包括 SARA、TLC-FID 以及改进的 SARA 等。当前研究结论较为统一,认为在胶粉改性沥青老化过程中,轻质组分与胶质含量减少,沥青质含量增加,但变化幅度小于基质沥青,所以胶

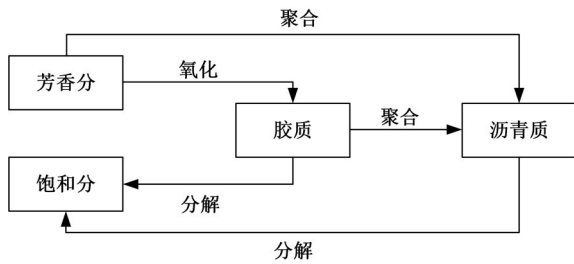


图 7 沥青老化过程中四种组分相互转化关系^[71]

Fig. 7 Inter-transformation relationship of four components in asphalt aging process^[71]

表 3 橡胶沥青紫外光老化后的四组分试验结果^[35]

Table 3 Test results of four components of asphalt rubber after UV irradiation^[35]

老化时间/d	饱和分/%	芳香分/%	胶质/%	沥青质/%
0	16.53	32.09	40.52	10.86
2	15.39	30.24	41.01	13.36
4	15.05	28.47	37.72	18.76
6	14.14	26.82	35.59	23.45
8	14.38	24.43	30.52	30.67
10	13.96	21.26	28.57	36.21

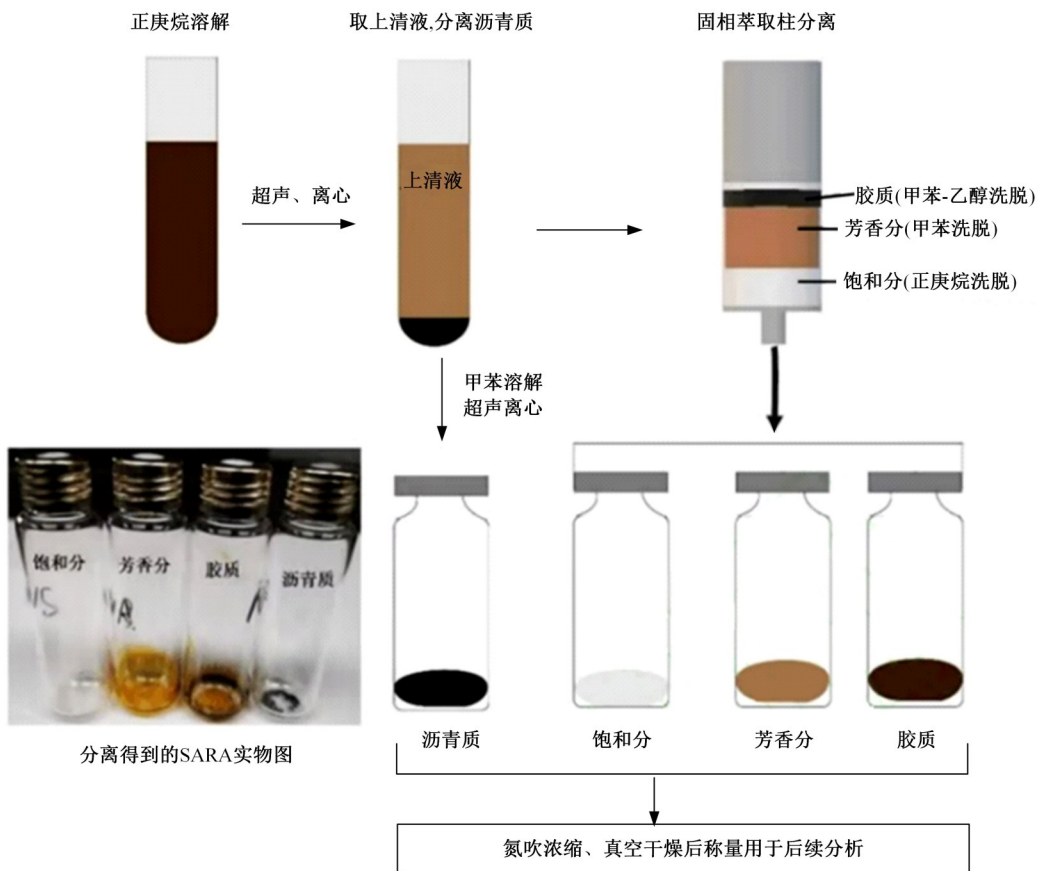


图 8 固相萃取法分离沥青四组分原理图^[70]

Fig. 8 Schematic diagram of asphalt four components separated by solid phase extraction^[70]

粉改性沥青较基质沥青具有更好的抗老化性能。老化过程中胶粉会发生脱硫降解,释放降解分子链段,对沥青四组分产生影响,有待进一步研究。

2.2 分子结构变化表征

胶粉改性沥青在老化过程中分子结构发生了变化,导致宏观性能的改变^[72]。因此,明晰胶粉改性沥青老化过程中分子结构的变化,并致力于减缓甚至逆转这种变化,对胶粉改性沥青的抗老化及再生研究意义重大。当前应用较多的表征方法是傅里叶变换红外光谱(FTIR)。通过 FTIR 试验研究发现,老化过程中胶粉改性沥青的羰基

指数和亚砷基指数增长幅度远小于基质沥青,表明胶粉改性沥青较基质沥青有更好的抗老化性能^[73-76]。并且,通过添加石墨烯等改性剂能够有效降低胶粉改性沥青归一化羰基指数(NCI)和归一化亚砷基指数(NSI)的增长速率,进一步提高其抗老化性能^[77]。FTIR 也能够半定量分析老化对胶粉改性沥青官能团的影响。有研究指出,脂肪指数 I_A 和脂肪长链指数 I_{AL} 与胶粉改性沥青的低温性能有较高的相关性,并且通过定量指标对比发现胶粉改性沥青老化后的低温性能比 SBS 改性沥青和复合改性沥青老化后的低温性能更

好^[78]。老化也会导致胶粉改性沥青发生氧化与缩合反应以及分子间的断裂与重组,改变沥青的化学结构与纳米级力学特性^[79]。老化后胶粉改性沥青的流变性能变化与红外分析结果相吻合^[80]。这表明 FTIR 表征的分子结构变化能够真实反映胶粉改性沥青老化过程中的性能变化。

除了 FTIR,核磁共振波谱(NMR)也能够表征胶粉改性沥青老化过程中的分子结构变化,Wang 等^[81]通过分析胶粉改性沥青老化过程中核磁共振的归一化峰面积(NPA)变化研究了胶粉对其老化的影响,发现 NPA 会随着老化进程不断加深而减小。也有研究结合 FTIR 和热重分析(TG)研究 TB 胶粉改性沥青制备过程中的老化程度^[82](见图 9)。可以发现两类不同 TB 胶粉改性沥青(TB-A 和 TB-B)在 1103.43 cm^{-1} 处出现峰值,有亚砷基生成,表明两者在制备过程中都发生了老化,但 TB-B 的峰值略小于 TB-A,所以其老化程度较小。从 TG 曲线图可以看出,经过热重试验后 TB-A 的质量残余率最高,表明其老化程度最严重,这与 FTIR 结果相互印证。通过差示扫描量热

法(DSC)也能够表征不同沥青老化前后的分子结构变化。并且有研究发现胶粉改性沥青老化前后,DSC 曲线在 $350\sim 410\text{ }^{\circ}\text{C}$ 存在弱放热峰,在 $420\sim 510\text{ }^{\circ}\text{C}$ 存在强吸热峰,且在 $460\text{ }^{\circ}\text{C}$ 处吸热峰最大^[83]。说明胶粉改性沥青加热过程中发生分子结构的变化,既有大分子的分解反应,也有小分子的聚合反应。也有研究采用分子动力学表征沥青的老化分子结构变化,并通过 FTIR 试验验证了其准确性^[84]。但主要研究对象是基质沥青,可将此方法借鉴到胶粉改性沥青的老化研究,而且分子动力学也是未来微观表征的一个重要研究方向。

目前,主要通过 FTIR、NMR、TG、DSC 等方法来表征胶粉改性沥青老化过程中分子结构的变化。研究结论较为统一,普遍认为胶粉改性沥青老化过程中羰基指数和亚砷基指数变化速率小于基质沥青,使得胶粉改性沥青有更好的抗老化性能。并且,通过 FTIR 等方法获得的官能团指数,也能够用来表征胶粉改性沥青的老化程度。此外,将分子动力学方法应用到胶粉改性沥青的微观表征中也是未来一个重要的研究方向。

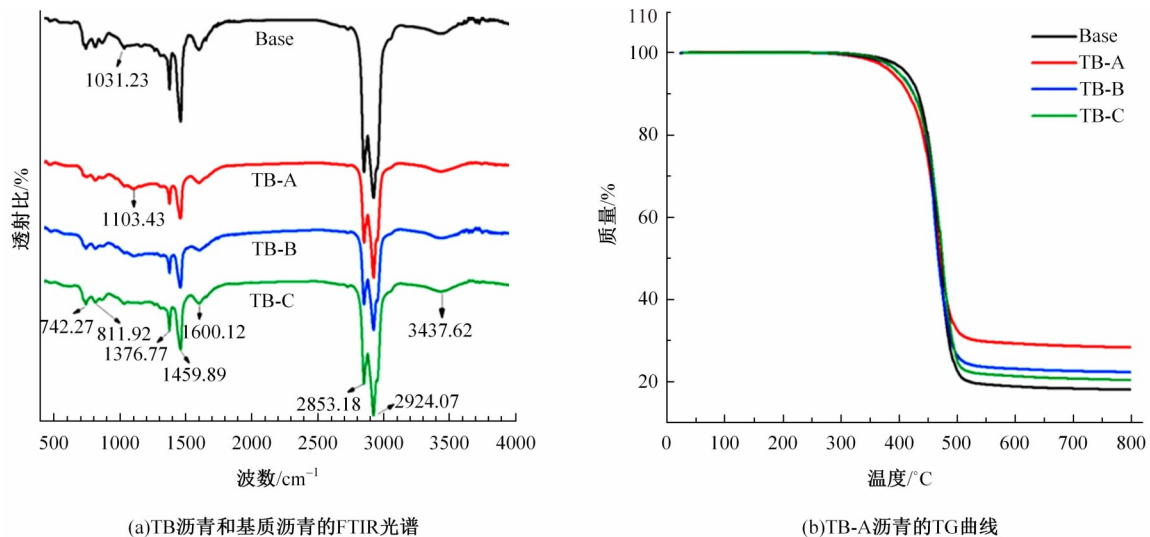


图 9 TB 沥青和基质沥青的 FTIR 光谱和 TB-A 沥青的 TG 曲线^[82]

Fig. 9 FTIR spectrum of TB asphalt & base asphalt and TG curves for TB-A asphalt^[82]

2.3 分子量变化表征

胶粉改性沥青老化过程中分子量的变化,主要是小分子向大分子的转化,导致沥青中小分子量降低,大分子量增多^[85]。目前多采用凝胶渗透色谱法(GPC)来表征沥青中分子量及其分布情况,GPC 的测试原理如图 10 所示,样品溶液缓慢地流过多孔凝胶的色谱柱,尺寸越小的分子越容易进入凝胶内部的微孔之中,因而其通过色

谱柱越慢,在色谱柱中的保留时间越长;分子尺寸较大时,很难进入微孔,因而大分子会最先流出色谱柱而被检测到,对应的保留时间较小。色谱图中保留时间由短到长,对应的分子尺寸由大到小^[86]。该方法可根据样品中各种物质分子量的大小差异,将溶液中的分子按照各种尺寸分离,从而清晰地描绘出物质中不同分子量的分布情况^[87]。胶粉改性沥青老化过程中,大分子含量

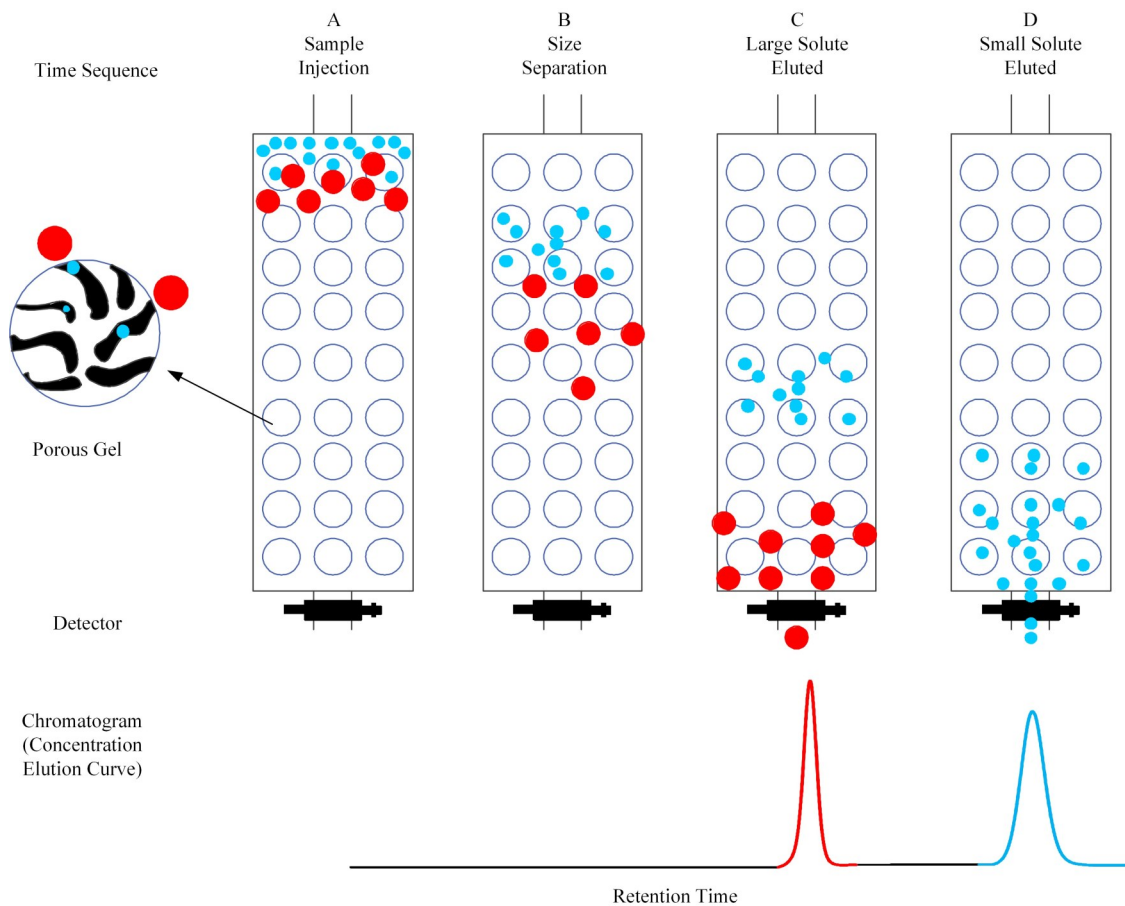


图 10 凝胶渗透色谱分离示意图^[86]

Fig. 10 Schematic diagram of GPC separation^[86]

(LMS)与老化成一定的相关关系^[88]。Zhou等^[89]通过GPC表征了胶粉改性沥青老化过程中内部分子含量的分布变化,结果如图11所示。可以发现,老化效应加速了沥青中小分子向大分子的转化,且在长期老化后LMS值增加更多。在老化条件下,胶粉改性沥青中LMS值一开始会随着胶粉掺量的增大而增大,但达到一定的掺量后(15%和20%),又会呈现出下降趋势^[90],这与橡胶粉溶解所需时间有关。有研究表明表明,胶粉改性沥青在老化过程中的LMS值与其抗车辙因子有着较好的线性关系^[91]。除了LMS值,也有研究基于GPC的聚合物保留指数检测TB胶粉改性沥青老化条件下聚合物分子量的变化,并结合FTIR试验研究发现,在TB胶粉改性沥青中加入硫有助于缓解老化硬化行为,且对羰基增长没有显著影响^[92]。此外,研究表明GPC获得的分子量分布系数与流变学性质具有较好的相关性^[93]。

总结分析表明,目前主要采用GPC来表征胶粉改性沥青老化过程中分子量的变化,且研究结

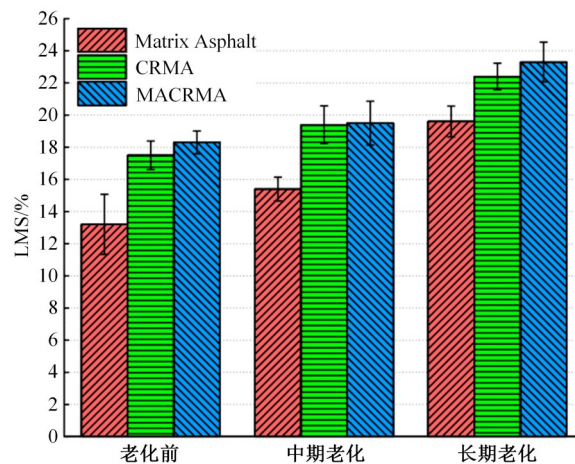


图 11 GPC 测试的 LMS 值^[89]

Fig. 11 LMS values from GPC test^[89]

论较为成熟。认为胶粉改性沥青老化过程中主要发生了小分子向大分子的转化,导致沥青中小分子量降低,大分子量增多。通过GPC获得的LMS值等指标与胶粉改性沥青的老化呈一定的相关关系。但在研究聚合物改性沥青时GPC测试存在一定的不足,对于某些较大的聚合物分子,

可能被 $0.45\ \mu\text{m}$ 微孔滤膜所过滤,而无法进入 GPC 测试,导致 GPC 色谱图得到的聚合物的分子量分布不完整^[86],从而无法精准表征聚合物改性沥青老化的分子量变化。因此,对于胶粉改性沥青分子量变化的表征方法有待进一步创新完善。有研究指出基质辅助激光解吸电离-飞行时间质谱(MALDI-TOF-MS)能够有效表征中间相沥青(光学各向异性的芳香类碳氢化合物的聚集体)的分子量变化,MALDI 不仅能忽略碎片离子,而且能分析不可溶样品^[94],其能否作为胶粉改性沥青老化分子量变化表征的新方法值得深入研究。可以尝试采用多种表征方法结合来弥补 GPC 测试的不足,以期能够精准表征胶粉改性沥青老化过程中分子量的变化。

2.4 微观形貌变化表征

在胶粉改性沥青老化过程中,胶粉与沥青会逐步交联,导致微观形貌发生变化;再加上老化过程中胶粉发生脱硫降解,胶粉微观形貌也会从粗糙变为致密^[95]。荧光显微镜(FM)是 SBS 改性沥青常用的微观形貌表征方法,因为 SBS 改性剂在荧光下呈亮色,便于区分^[96,97]。但对于胶粉改性

沥青,胶粉在荧光下呈黑色,与沥青不宜区分^[98]。因此,FM 应用于胶粉改性沥青老化的微观表征较少。扫描电镜(SEM)成像范围大、速度快、分辨率较高,被广泛应用于胶粉改性沥青的微观形貌表征。Chang 等^[99]利用 SEM 对胶粉改性沥青的微观形貌进行了表征(见图 12)。可以发现老化使橡胶粉与基质沥青的共融恶化,两者之间出现了明显的界面。也有研究利用 SEM 对比了老化前后 SBS 改性沥青与胶粉改性沥青微观形貌^[100](见图 13)。可以看到,老化前沥青与改性剂间界面模糊,共融效果都较好;老化后胶粉和 SBS 改性剂都突出于沥青表面,改性剂与沥青界面结合弱化。但通过对比可以发现,老化后胶粉颗粒与沥青间的界面结合状况要优于 SBS 改性剂,说明老化作用对胶粉改性沥青的影响要小于 SBS 改性剂。通过 SEM 观察到胶粉改性沥青制备与老化过程中橡胶残体的沟槽和空腔,证明降解聚合物分子发生脱落^[101],也观察到紫外线辐射会在沥青表面形成较小的裂缝,这些裂缝在胶粉改性沥青中会粘在一起,而在基质沥青中观察到裂缝之间的粘结性较差^[102]。

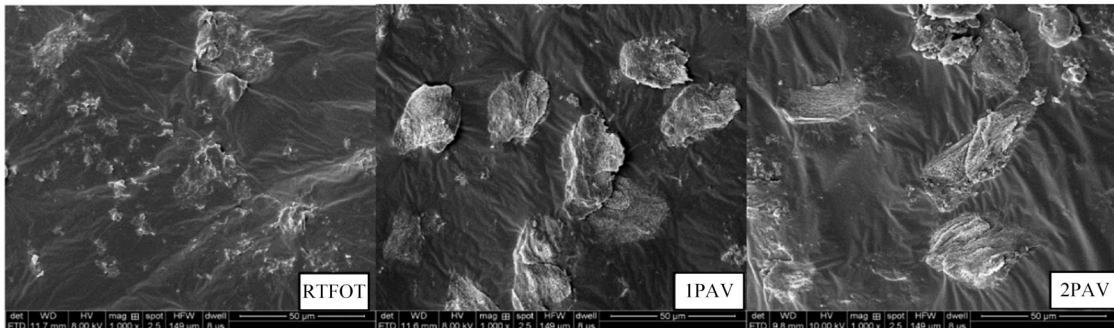


图 12 橡胶沥青在不同老化程度下的扫描电镜图像^[99]

Fig. 12 SEM images of asphalt rubber for different aging levels^[99]

原子力显微镜(AFM)是另一种常用的胶粉改性沥青微观形貌表征方法,它能够真正提供三维表面图,且具有较高的分辨率,可以表征老化沥青样品的表面形貌和粘附性能变化^[103]。崔亚楠等^[104]利用 AFM 研究了老化对胶粉改性沥青微观形貌的影响(见图 14)。可以发现,基质沥青在短期老化和长期老化后都出现了蜂状结构,而胶粉改性沥青则并没有蜂状结构的生成。这是因为胶粉颗粒与沥青在共融及老化过程中发生溶胀、脱硫和降解等行为会影响沥青中蜂状结构的形成,且能够看到老化前后胶粉改性沥青表面形貌粗糙度和高度变化不大。但粗糙度理论定量分析

表明,老化使胶粉改性沥青的微观表面更加均匀和平缓^[105]。也有研究通过 AFM 观察加入不同改性剂对沥青低温可逆老化的影响^[106],结果如图 15 所示,可以发现在低温环境下随着持续时间增大,胶粉改性沥青表面蜂状结构也持续增加。这里蜂状结构的出现与上述崔亚楠等^[104]的研究结论有所冲突,但考虑到该研究对改性沥青进行的是低温可逆老化,与传统的短期老化和长期老化存在区别,微观形貌的变化也可能存在不同,因此胶粉改性沥青在低温可逆条件下出现了蜂状结构。

目前对胶粉改性沥青老化微观形貌的表征多采用扫描电镜(SEM)及原子力显微镜(AFM)。

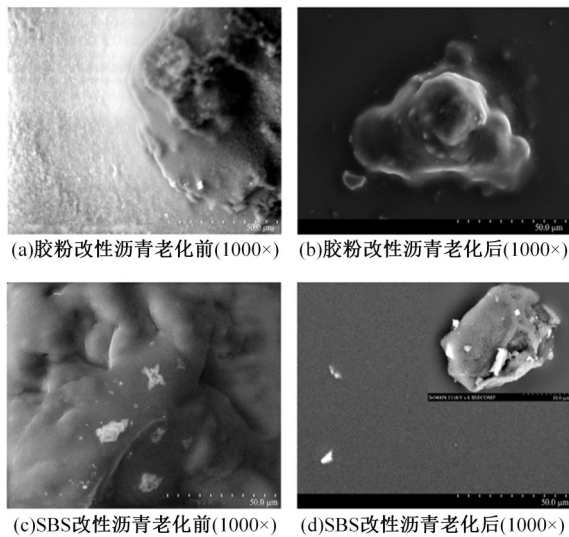


图 13 老化前后胶粉改性沥青与 SBS 改性沥青扫描电镜图片^[100]

Fig. 13 SEM images of crumb rubber modified asphalt and SBS modified asphalt before and after aging^[100]

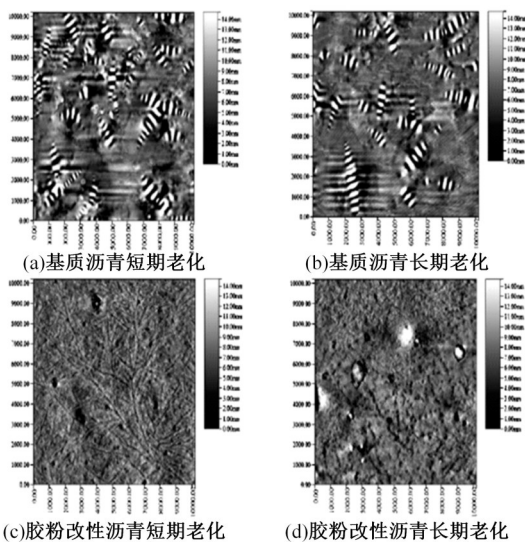


图 14 基质沥青和胶粉改性沥青老化的原子力显微镜^[104]

Fig. 14 AFM images of aged neat asphalt and CRMA^[104]

根据 SEM 观察结果,认为胶粉改性沥青老化过程中胶粉微观形貌会从粗糙变为致密,随着老化程度加深橡胶粉与基质沥青的共融恶化,导致两者之间出现明显的界面。通过对比老化过程中不同改性剂与沥青在微观形貌下的结合状况,也可以判断其抗老化性能的优劣。根据 AFM 的观察结果,认为胶粉颗粒与沥青在共融及老化过程中发生溶胀、脱硫和降解等行为会导致胶粉改性沥青老化后蜂状结构消失。但在低温可逆老化条件下,胶粉改性沥青中出现了蜂状结构,且数量随着

其在低温环境下持续时间增加而增加。

2.5 基于相态分离的变化表征

目前胶粉改性沥青老化微观变化的各类表征方法较多,但都是从整体的角度表征胶粉改性沥青微观结构的变化,缺乏基于相态分离的新表征方法。有研究通过胶粉筛析分离实验及溶剂洗脱实验,将橡胶颗粒与沥青分离,并对分离后的橡胶颗粒及沥青进行性能测试,分析胶粉颗粒变化对橡胶沥青粘度的影响^[107]。这种物理相态分离的方法虽然能够分别表征胶粉与沥青在反应或老化过程中的变化,但会对胶粉改性沥青的结构产生破坏,导致其表征结果存在一定的缺陷。也有研究采用显微试验与 FTIR 试验结合的方法,对高掺量橡胶化生物沥青进行基于相态分离的官能团变化表征^[108]。主要通过显微试验找到相分离形貌区域,然后手动标记,再采用 FTIR 试验分别扫描标记区域与未标记区域,以此研究沥青相分离的机理。该方法需要手动标记相分离区域,容易产生试验误差。有研究采用红外显微设备,对复合材料或高分子材料变化过程中的微观形貌-化学结构进行同步表征^[109-112],通过选择不同微观形貌区域,对其进行扫描得到该区域的分子结构变化数据,能够反映微观形貌下各微区的化学结构变化。将这种方法应用于胶粉改性沥青的老化微观表征能够有效观察胶粉改性沥青老化过程中各相态的微观变化。

总结分析表明,目前对于胶粉改性沥青老化的微观变化表征方法较多,研究较为成熟,但各类表征方法之间关联较弱,缺乏对胶粉改性沥青老化过程中微观层面变化的同步表征方法。并且,对于胶粉改性沥青这种多相结构,也缺乏基于相分离的表征方法。采用红外显微设备,不仅能够对胶粉改性沥青的分子结构-微观形貌变化进行同步表征,而且能够基于不同微区来进行表征,实现了相分离的同时又没有破坏胶粉改性沥青的结构分布,是胶粉改性沥青老化微观变化表征的一个重要的研究方向。也有一些表征方法在应用于胶粉改性沥青时仍存在不足,需要进一步创新改进。例如,GPC 测试存在的不足可以考虑采用 MALDI-TOF-MS 来进行代替或者采用多种表征方法结合来排除这种不足。胶粉改性沥青不同老化表征方法总结如表 4 所示。

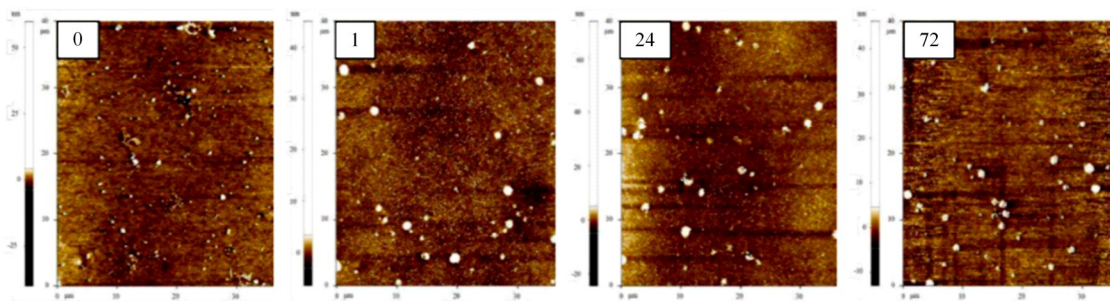
图 15 胶粉改性沥青在低温环境下(-18 °C)不同时间的 AFM 图像^[106]Fig. 15 AFM images of CRMA at low temperature (-18 °C) for different time^[106]

表 4 胶粉改性沥青不同老化表征方法总结

Table 4 Summary of different aging characterization methods of crumb rubber modified asphalt

老化表征	试验方法	研究现状	局限性
化学组分变化	SARA ^[65] 、对 SARA 的改进 ^[9] 、TLC-FID ^[67] 、GC-MS ^[70]	表征方法较多,研究结论成熟	各类表征方法之间关联较弱,
分子结构变化	FTIR ^[76] 、NMR ^[81] 、TG ^[82] 、DSC ^[83]	表征方法较多,结论明确	缺乏对胶粉改性沥青老化过程中微观层面变化的同步表征方法;
分子量变化	GPC ^[89]	研究结果较为明确,但方法单一,且在胶粉改性沥青表征中存在不足	缺乏基于相态分离的有效表征方法;且一些表征方法在应用于胶粉改性沥青时仍存在不足,需要创新
微观形貌变化	SEM ^[99] 、AFM ^[103]	表征方法较多,结论明确	
基于相态分离的变化	胶粉筛析分离实验及溶剂洗脱实验 ^[107] 、显微试验与 FTIR 试验的结合 ^[108]	研究较少,且当前表征方法存在一定缺陷	

3 胶粉改性沥青老化性能评价

3.1 基于性能需求的老化评价

老化评价对沥青材料的耐久性及再生利用具有重要的作用。对于不同地区,对沥青材料的性能要求有所不同。对于常年高温干燥的地区,对沥青材料的高温稳定性、高温抗变形能力要求较高。对于高寒高海拔地区道路,低温性能指标则成为重点关注的性能指标。而对于交通量大、交通负荷严重的道路,沥青材料的抗疲劳性能尤为重要。鉴于此,应考虑应用场景,针对性地开展老化后胶粉改性沥青的性能评价。本文主要将老化评价指标分为高温性能指标、低温性能指标及疲劳性能指标。

3.1.1 基于高温性能的老化评价

当前采用的胶粉改性沥青老化高温性能评价指标主要包括:针入度老化指数(PAR)、软化点增长率(ISP)、延度老化指数(DAR)、黏度老化指数(VAI)、复数剪切模量($|G^*|$)、相位角(δ)、回复率(R)、不可恢复蠕变柔量(J_{ir})以及车辙因子($|G^*|/\sin\delta$)等^[102,113-116]。相关研究指出,PAR能够很好地反映胶粉改性沥青的耐老化性能,其值越大胶粉改性沥青的耐老化性能越好^[113]。 $|G^*|$ 、 $|G^*|/\sin\delta$ 和 R 会随着胶粉改性沥青老化程度的加

深而增大,而 δ 和 J_{ir} 则会随着胶粉改性沥青老化程度的加深而减小^[114,115],表明老化作用提高了胶粉改性沥青的高温抗变形能力。

3.1.2 基于低温性能的老化评价

胶粉改性沥青老化低温性能评价指标则主要包括:低温蠕变速率(m)、蠕变劲度(S)、蠕变劲度速率比(S/m)、低温连续分级温度(C_T)、兼顾考虑沥青模量和松弛能力的 k 值及 S_A 指标等^[78,117,118]。当前应用较多的低温性能评价指标还是 S 与 m 。但也有相关研究指出兼顾考虑沥青模量和松弛能力的 k 值、低温连续分级温度(C_T)及 S_A 指标能更加准确地反映和评价胶粉改性沥青的低温性能,并与胶粉改性沥青混合料低温弯曲应变能密度指标进行了相关性分析及综合比选^[118]。

3.1.3 基于疲劳性能的老化评价

当前采用的胶粉改性沥青老化疲劳性能评价指标有:疲劳寿命(N_f)、疲劳因子($|G^*|\sin\delta$)以及基于疲劳损伤理论的新型老化指数 C^*AI 等^[117,119,120]。基于不同老化指标的比较,认为 C^*AI 可以有效评价胶粉改性沥青的耐老化性能^[119]。而对于 N_f 和 $|G^*|\sin\delta$,有研究发现两者的试验结果存在明显差异,并建议开展其他类型的试验来全面考察胶粉改性沥青的抗疲劳性能^[120]。也有研究提出,基于胶粉改性沥青的“相

对影响因子”,从低温、高温、抗疲劳开裂3个角度对胶粉改性沥青的老化特性进行综合评价^[121]。

总结分析表明,当前对胶粉改性沥青老化性能的评价指标种类较多,能够基于不同性能需求评价胶粉改性沥青的老化性能。但各类指标评价标准不统一,有的性能指标甚至在评价胶粉改性沥青的低温性能时存在明显差异。并且大多研究仅针对胶粉改性沥青胶结料,在混合料老化性能验证方面存在不足。急需建立一套能够系统评价胶粉改性沥青老化性能的评价指标体系,并与混合料老化性能指标建立相关性。

3.2 流变学与微观结合的老化评价

胶粉改性沥青老化后微观结构发生了变化,不同微观状态导致其性能表现不同,有学者将其与微观表征和化学方法相结合,从多维度进行胶粉改性沥青老化评价。有研究将流变学指标与FTIR指标相结合,基于60℃黏度与羰基峰面积的关系提出硬化敏感性指标来评价沥青老化性能,并且发现胶粉改性沥青的硬化敏感性指标具有温度依赖性^[122]。Ghavibazoo等^[123]通过FTIR与流变学方法相结合,评价了胶粉改性剂对沥青耐老化性能的影响,指出通过精准控制胶粉改性剂与沥青的相互作用条件,可以生产出抗老化性能优异的胶粉改性沥青。也有研究通过此方法定量评价了SBS改性沥青、胶粉改性沥青和高黏改性沥青在高、中、低温下的老化程度^[124]。此外,研究将流变学指标与组分分析相结合,采用分离方法,评价了胶粉改性沥青多相组分在不同

老化条件下的复数剪切模量,表明胶粉改性沥青在老化过程中,多相结构与力学性能发生同步演化^[27]。肖鹏等^[125]通过温度和流变指标的变化方程计算得到组分比均值,利用这个指标进一步评价了组成更为复杂的胶粉复合改性沥青的老化程度。也有研究将流变学指标与微观形貌相结合,评价了TB胶粉改性沥青的氧化老化行为,发现硫对TB胶粉改性沥青老化前的抗车辙性能有一定的影响,但是能够提高抗热氧老化性能^[126]。

除了将流变学指标与单独的微观表征方法结合外,也有研究采用DSC、FTIR、流变性能指标(复数模量、复数黏度、相位角)和表面形貌变化对胶粉改性沥青的紫外老化进行了评价^[102]。Wang等^[127]也总结了沥青性能指标随老化条件的变化,指出相位角是判断沥青老化程度的较优指标,并基于黏度、流变性能、微观组成、官能团、表面形貌、平均分子量建立了预估沥青老化程度的老化方程。于新等^[128]提出采用基于存储模量及损耗模量温度敏感性的复数指数(CNI)来评价胶粉改性沥青的温度敏感性。研究提出的沥青胶结料温度敏感性复数指数(CNI)较好地胶粉改性沥青胶结料性能中弹性与黏性组成部分对温度的敏感性进行了区分,可借鉴到老化评价中。目前,结合流变学指标与微观变化来进行胶粉改性沥青老化评价的研究较多,但缺乏统一的研究结论,且当前对于胶粉改性沥青老化的评价与常规沥青区别不明显(见表5),这对于老化机理更加复杂的胶粉改性沥青,其适用性需进一步探讨。

表5 不同沥青常用老化评价指标对比

Table 5 Comparison of common aging evaluation indexes of different asphalt

老化指标	基质沥青 ^[129-135]	SBS改性沥青 ^[34,136-138]	胶粉改性沥青 ^[102,114,115,122,123,139]	总结
常规指标		针入度、软化点、延度		
高温流变指标		车辙因子、黏度、复模量、相位角 不可恢复蠕变柔量、恢复率		目前对于胶粉改性沥青老化的评价与常规沥青区别不明显,都是以流变学指标为主;结合微观结构特征评价沥青的老化状态
低温流变指标		劲度模量、蠕变速率等		
疲劳指标	疲劳因子	疲劳寿命		
微观指标		官能团指标、微观形貌、四组分变化、分子量		
粘附性指标	应用较少	接触角、表面自由能	应用较少	

综上所述,目前对胶粉改性沥青老化性能的评价指标较多,能够根据性能需求展开老化评价,且通常与微观表征相结合,从多维度进行胶粉改性沥青的老化评价。但各类指标评价标准不统一,流变学指标与微观指标之间的关联性较差,缺

乏具有代表性的胶粉改性沥青老化状态评价指标体系。基于黏附性能开展胶粉改性沥青老化评价的研究相对较少。大多研究也仅针对胶粉改性沥青胶结料,在混合料老化性能验证方面存在不足。胶粉改性沥青老化评价研究概况如表6所示。

表 6 胶粉改性沥青老化评价研究概述

Table 6 Review on aging evaluation of crumb rubber modified asphalt

老化评价	老化指标	研究现状	局限性
基于高温性能	PAR、ISP、DAR、VAI、 $ G^* $ 、 δ 、 R 、 J_{nr} 、 $ G^* /\sin\delta$ 等 ^[102,113-116]	各种性能指标种类较多,能够根据不同性能需求展开胶粉改性沥青的老化性能评价	各类指标评价标准不统一,流变学指标与微观指标之间的关联性较差,缺乏具有代表性的胶粉改性沥青老化状态评价指标体系
基于低温性能	m 、 S 、 S/m 、 C_T 、 k 值、 S_A 等 ^[78,117,118]		
基于疲劳性能	N_f 、 $ G^* \sin\delta$ 、 C^*AI 等 ^[117,119,120]		
高低温及疲劳性能结合	相对影响因子 ^[121]		
基于流变学与微观结合的老化评价	流变学指标结合 FTIR 指标 ^[122-124] 流变学指标结合组分分析 ^[27,125] 流变学指标结合微观形貌 ^[126] 流变学指标结合各类微观指标 ^[102,127]	研究较多,存在较多流变学与微观结合的评价指标与老化模型	

4 结论与展望

为促进胶粉改性沥青应用,推动长寿命路面研究发展,综述了国内外对胶粉改性沥青老化机理、老化表征及老化评价的研究。目前对于老化机理的研究较多,认为胶粉改性沥青的老化机理较基质沥青及 SBS 改性沥青更加复杂;对于老化表征,多采用微观试验进行表征,从整体的角度表征胶粉改性沥青的老化行为,但缺乏基于相态分离的有效表征方法;老化评价主要是基于性能需求的流变学评价指标以及与微观相结合的老化评价。主要包括:

(1) 胶粉改性沥青的老化主要是胶粉的溶胀和脱硫降解作用、沥青的氧化老化以及胶粉与沥青之间的物质交互所造成。胶粉改性沥青老化过程中,沥青吸收氧气发生氧化老化反应;胶粉溶胀反应持续进行,由于胶粉吸附沥青组分,一定程度上缓解了沥青的氧化老化;同时胶粉会发生脱硫降解反应,胶粉的交联密度降低,并促进胶粉溶解到沥青相中;胶粉改性沥青在老化过程中胶粉与沥青发生了物质交互作用。但当前对胶粉溶胀作用的研究多集中于短期老化,长期老化过程中胶粉从溶胀向脱硫降解的转变仍需进一步探讨;胶粉脱硫降解释放的炭黑、白炭黑等填料的作用机理有待进一步挖掘。

(2) SARA、FTIR、GPC、SEM、AFM 等方法可表征胶粉改性沥青老化行为,反映胶粉改性沥青老化过程中化学组分、分子结构、分子量以及微观形貌的变化。但由于胶粉改性沥青的特殊相态结构,导致部分表征方法在应用时存在缺陷,且缺乏基于相态分离的有效表征方法。通过各类方法分别表征老化胶粉改性沥青的物理化学变化,并不能全面反映真实老化状态,需开展多相态同步表征研究。

(3) 对于胶粉改性沥青的老化评价,当前评价指标种类较多,且能够根据性能需求对胶粉改性沥青的老化展开评价,并结合微观表征及化学方法对流变性能的变化进行解释。但尚无统一的老化评价指标体系,基于黏附性能开展胶粉改性沥青老化评价的研究相对较少。大多研究仅针对胶粉改性沥青胶结料,在混合料老化性能验证方面存在不足。在胶粉改性沥青老化状态系统性评价的基础上,需进一步开展沥青混合料的老化性能验证工作。

基于当前研究现状与存在的问题,对胶粉改性沥青老化机理及表征评价研究提出以下展望和建议:

(1) 首先应该重点关注胶粉改性沥青老化过程中胶粉与沥青的物质交互作用,明确发生物质交互的过程以及交互过程中的主要物质类型和作用。

(2) 需要新的表征方法来实现胶粉改性沥青老化过程中复杂行为的精确表征,可以考虑微观表征联用的方法,例如显微红外成像系统结合了显微系统与红外光谱,可以对样品的显微形貌进行微区划分,并得到选定微区的红外光谱,有利于胶粉改性沥青老化过程中的分相态表征,是未来比较有前景的表征方法。

(3) 对于胶粉改性沥青老化性能评价指标的问题,当前缺乏统一的评价标准,需要进行全面的研究和指标对比,确定出能够准确评价胶粉改性沥青老化性能的评价指标体系;并且需要扩展到沥青混合料的老化性能验证方面。

参考文献:

[1] 马涛,陈葱琳,张阳,等. 胶粉应用于沥青改性技术

- 的发展综述[J]. 中国公路学报, 2021, 34(10): 1-16.
Ma Tao, Chen Cong-lin, Zhang Yang, et al. Development of using crumb rubber in asphalt modification: a review[J]. China Journal of Highway and Transport, 2021, 34(10): 1-16.
- [2] Wang T, Xiao F, Zhu X, et al. Energy consumption and environmental impact of rubberized asphalt pavement[J]. Journal of Cleaner Production, 2018, 180: 139-158.
- [3] Zhou H, Holikatti S, Vacura P. Caltrans use of scrap tires in asphalt rubber products: a comprehensive review[J]. Journal of Traffic and Transportation Engineering(English Edition), 2014, 1(1): 39-48.
- [4] 王国清, 曹东伟, 王志斌, 等. 大掺量胶粉改性沥青胶结料流变性能对比研究[J]. 公路交通科技, 2022, 39(7): 7-14, 22.
Wang Guo-qing, Cao Dong-wei, Wang Zhi-bin, et al. Comparative study on rheological properties of asphalt binder modified with high content crumb rubber[J]. Journal of Highway and Transportation Research and Development, 2022, 39(7): 7-14, 22.
- [5] Navarro F J, Partal P, Martínez-Boza F, et al. Thermo-rheological behaviour and storage stability of ground tire rubber-modified bitumens[J]. Fuel, 2004, 83(14): 2041-2049.
- [6] Han L, Zheng M, Wang C. Current status and development of terminal blend tyre rubber modified asphalt[J]. Construction and Building Materials, 2016, 128: 399-409.
- [7] 朱洪洲, 苏春力, 唐乃鹏, 等. 胶粉改性沥青排放物采样及定量分析方法[J/OL]. 吉林大学学报:工学版, 2023: 1-8.
Zhu Hong-zhou, Su Chun-li, Tang Nai-peng, et al. Sampling and quantitative analysis method of emissions from crumb rubber modified asphalt[J/OL]. Journal of Jilin University(Engineering and Technology Edition), 2023, 53: 1-8.
- [8] 杨毅文, 袁浩, 马涛. 脱硫橡胶沥青溶胀原理及路用性能[J]. 公路交通科技, 2012, 29(2): 35-39.
Yang Yi-wen, Yuan Hao, Ma Tao. Swelling principle and pavement performance of desulfurized rubber asphalt[J]. Journal of Highway and Transportation Research Development, 2012, 29(2): 35-39.
- [9] 董瑞琨, 梁文兵, 唐乃鹏, 等. 废食用油预脱硫胶粉改性沥青组分与黏弹性研究[J]. 中国公路学报, 2019, 32(4): 226-234.
Dong Rui-kun, Liang Wen-bing, Tang Nai-peng, et al. Composition and viscoelasticity of asphalt modified with crumb rubber pre-desulfurized by waste cooking oil[J]. China Journal of Highway and Transport, 2019, 32(4): 226-234.
- [10] 刘文昌, 党涛, 梁慧, 等. 胶粉活化对橡胶沥青性能的影响研究进展[J]. 市政技术, 2022, 40(9): 39-44, 49.
Liu Wen-chang, Dang Tao, Liang Hui, et al. Research progress of the effect of rubber powder activation on rubber asphalt properties[J]. Municipal Engineering Technology, 2022, 40(9): 39-44, 49.
- [11] 葛豪. 无机纳米粒子/胶粉复配改性沥青制备与抗老化性能研究[D]. 重庆: 重庆交通大学土木工程学院, 2021.
Ge Hao. Study on preparation and aging resistance of asphalt modified by inorganic nanoparticles/rubber powder[D]. Chongqing: School of Civil Engineering, Chongqing Jiaotong University, 2021.
- [12] 李宁, 申爱琴, 周彬, 等. 基于流变和微观分析的PR改性沥青老化性能评价[J]. 材料科学与工程学报, 2019, 37(5): 812-816.
Li Ning, Shen Ai-qin, Zhou Bin, et al. Evaluation of aging properties of PR modified asphalt based on rheological and microscopic analysis[J]. Journal of Materials Science and Engineering, 2019, 37(5): 812-816.
- [13] 杨永强, 康秉铎, 郭海东, 等. 活化胶粉/SBS复合改性沥青短期老化性能[J]. 长安大学学报:自然科学版, 2021, 41(5): 23-33.
Yang Yong-qiang, Kang Bing-duo, Guo Hai-dong, et al. Short-term aging performance of activated rubber powder/SBS composite modified asphalt[J]. Journal of Chang'an University(Natural Science Edition), 2021, 41(5): 23-33.
- [14] Yu H, Deng G, Wang D, et al. Warm asphalt rubber: a sustainable way for waste tire rubber recycling[J]. Journal of Central South University, 2020, 27(11): 3477-3498.
- [15] Wang H, Liu X, Apostolidis P, et al. Review of warm mix rubberized asphalt concrete: towards a sustainable paving technology[J]. Journal of Cleaner Production, 2018, 177(10): 302-314.
- [16] 陈启维. 四类温拌橡胶沥青的流变性能研究[J]. 市政技术, 2022, 40(3): 1-6.
Chen Qi-wei. Rheological properties of four types of warm-mixed rubber asphalt[J]. Municipal Engineering Technology, 2022, 40(3): 1-6.
- [17] 徐永丽, 杨煦兰, 周吉森, 等. 温拌沥青的沥青烟成分及温拌剂抑烟性能研究[J]. 吉林大学学报:工学

- 版, 2022, 52(12): 1-8.
- Xu Yong-li, Yang Xu-lan, Zhou Ji-sen, et al. Study on the asphalt fume composition of warm mix asphalt and smoke suppression performance of warm mix agent[J]. Journal of Jilin University(Engineering and Technology Edition), 2022, 52 (12): 1-8.
- [18] Ma L, Varveri A, Jing R, et al. Comprehensive review on the transport and reaction of oxygen and moisture towards coupled oxidative ageing and moisture damage of bitumen[J]. Construction and Building Materials, 2021, 283:No. 122632.
- [19] 郭猛, 任鑫, 焦峪波, 等. 沥青及沥青混合料老化与抗老化研究综述[J]. 中国公路学报, 2022, 35(4): 41-59.
- Guo Meng, Ren Xin, Jiao Yu-bo, et al. Review of aging and antiaging of asphalt and asphalt mixtures [J]. China Journal of Highway and Transport, 2022, 35(4): 41-59.
- [20] 洪斌, 陆国阳, 高峻凌, 等. 路用聚氨酯胶结料的抗紫外老化性能[J]. 中国公路学报, 2020, 33(10): 240-253.
- Hong Bin, Lu Guo-yang, Gao Jun-ling, et al. Anti-ultraviolet aging performance of polyurethane binders used in roads[J]. China Journal of Highway and Transport, 2020, 33(10): 240-253.
- [21] 中国公路学报编辑部. 中国路面工程学术研究综述·2020[J]. 中国公路学报, 2020, 33(10): 1-66.
- Editorial Department of China Journal of Highway and Transport. Review on China's pavement engineering research: 2020[J]. China Journal of Highway and Transport, 2020, 33(10): 1-66.
- [22] Chang X, Zhang R, Xiao Y, et al. Mapping of publications on asphalt pavement and bitumen materials: A bibliometric review[J]. Construction and Building Materials, 2020, 234: No. 117370.
- [23] 钱春香, 解建光, 王鸿博. SBS和SEBS改性沥青及混合料抗老化性能[J]. 东南大学学报:自然科学版, 2005, 35(6): 945-949.
- Qian Chun-xiang, Xie Jian-guang, Wang Hong-bo. Anti-aging capability of SBS and SEBS modified asphalt and mixture[J]. Journal of Southeast University (Natural Science Edition), 2005, 35(6): 945-949.
- [24] 赵可成, 陈宇, 黄考取. 基于核壳结构缓释剂和抗氧化剂的新型复合沥青抗老化剂研究[J]. 材料导报, 2019, 33(增刊2): 261-266, 272.
- Zhao Ke-cheng, Chen Yu, Huang Kao-qu. Development of long-lasting antiaging additives for recycled asphalt binders[J]. Materials Review, 2019, 33(Sup. 2): 261-266, 272.
- [25] 张立科, 张玉贞. 加工工艺对沥青高温性能、抗老化性能和感温性能的影响研究[J]. 石油沥青, 2008, 22(6): 37-39.
- Zhang Li-ke, Zhang Yu-zhen. Study on the influence of processing technology on high temperature, aging resistance and temperature sensing properties of asphalt[J]. Petroleum Pitch, 2008, 22(6): 37-39.
- [26] 王筵铸, 王旭东, 张龙生, 等. 橡胶沥青配伍性及黏附性能研究[J]. 公路交通科技, 2019, 36(3): 34-41.
- Wang Yan-zhu, Wang Xu-dong, Zhang Long-sheng, et al. Study on compatibility and adhesion property of rubber asphalt[J]. Journal of Highway and Transportation Research Development, 2019, 36(3): 34-41.
- [27] Li D, Leng Z, Wang H, et al. Structural and mechanical evolution of the multiphase asphalt rubber during aging based on micromechanical back-calculation and experimental methods[J]. Materials & Design, 2022, 215:No. 110421.
- [28] Petersen J C. Transportation research circular E-C140: a review of the fundamentals of asphalt oxidation: chemical, physicochemical, physical property, and durability relationships[R]. Washington DC: Transportation Research Board of the National Academies, 2009.
- [29] 张丽宏. 橡胶沥青老化微观机理研究[C]//《环境工程》2018年全国学术年会, 中国合肥, 2018.
- Zhang Li-hong. Study on aging microscopic mechanism of rubber modified asphalt[C]//Environmental Engineering 2018 National Academic Conference, Hefei, China, 2018.
- [30] Wang H, Liu X, Apostolidis P, et al. Numerical investigation of rubber swelling in bitumen[J]. Construction and Building Materials, 2019, 214: 506-515.
- [31] Tang N, Lv Q, Huang W, et al. Chemical and rheological evaluation of aging characteristics of terminal blend rubberized asphalt binder[J]. Construction and Building Materials, 2019, 205:87-96.
- [32] 陈峰. 基质沥青和SBS改性沥青老化行为与机理研究[D]. 西安: 长安大学材料学院, 2012.
- Chen Feng. Aging behavior and mechanism of base asphalt and SBS modified asphalt[D]. Xi'an: School of Materials, Chang'an University, 2012.
- [33] 陈钦庭, 王志祥. SBS改性沥青老化机理分析[J]. 武汉理工大学学报:交通科学与工程版, 2021, 45(6): 1145-1150.

- Chen Qin-ting, Wang Zhi-xiang. Analysis of aging mechanism of SBS modified asphalt [J]. Journal of Wuhan University of Technology(Transportation Science & Engineering), 2021, 45(6): 1145-1150.
- [34] 宋家乐, 何璐, 王欣, 等. SBS改性沥青的RTFOT微观老化机理[J]. 公路交通科技, 2020, 37(2): 1-7.
Song Jia-le, He Lu, Wang Xin, et al. Microscopic aging mechanism of SBS modified asphalt in RTFOT [J]. Journal of Highway and Transportation Research and Development, 2020, 37(2): 1-7.
- [35] 滕旭秋, 费占黎, 文华, 等. 多因素作用下橡胶沥青老化特性研究[J]. 兰州交通大学学报, 2016, 35(4): 1-5.
Teng Xu-qiu, Fei Zhan-li, Wen Hua, et al. Study on aging characteristics of rubber asphalt in consideration of multiple factors[J]. Journal of Lanzhou Jiaotong University, 2016, 35(4): 1-5.
- [36] 何亮, 凌天清, 马育, 等. 橡胶沥青老化性能及特征研究[J]. 建筑材料学报, 2015, 18(4): 565-571.
He Liang, Ling Tian-qing, Ma Yu, et al. Research on asphalt rubber aging performance and characteristics[J]. Journal of Building Materials, 2015, 18(4): 565-571.
- [37] Geng J, Chen M, Xia C, et al. Quantitative determination for effective rubber content in aged modified asphalt binder[J]. Journal of Cleaner Production, 2022, 331:No. 129978.
- [38] 李宁利, 赵新坡, 孙吉书, 等. 橡胶沥青老化机理研究[J]. 公路交通科技, 2015, 32(7): 18-22.
Li Ning-li, Zhao Xin-po, Sun Ji-shu, et al. Study on aging mechanism of rubber modified asphalt[J]. Journal of Highway and Transportation Research Development, 2015, 32(7): 18-22.
- [39] 黄明, 汪翔, 黄卫东. 橡胶沥青混合料疲劳性能的自愈合影响因素分析[J]. 中国公路学报, 2013, 26(4): 16-22.
Huang Ming, Wang Xiang, Huang Wei-dong. Analysis of influencing factors for self-healing of fatigue performance of asphalt rubber mixture[J]. China Journal of Highway and Transport, 2013, 26(4): 16-22.
- [40] Li D, Leng Z, Zou F, et al. Effects of rubber absorption on the aging resistance of hot and warm asphalt rubber binders prepared with waste tire rubber[J]. Journal of Cleaner Production, 2021, 303: No. 127082.
- [41] 何亮, 马育, 凌天清, 等. 橡胶改性沥青及老化特征微观尺度分析[J]. 功能材料, 2015, 46(21): 21093-21098.
He Liang, Ma Yu, Ling Tian-qing, et al. Microscale analysis of asphalt rubber and aging Characteristics[J]. Journal of Functional Materials, 2015, 46(21):21093-21098.
- [42] Amir G, Magdy A, Mohyeldin R. Evaluation of oxidation of crumb rubber-modified asphalt during short-term aging[J]. Transportation Research Record, 2015, 2505:84-91.
- [43] Zhang X, Xu C. The mechanism of asphalt modification by crumb rubber[J]. China Petroleum Processing & Petrochemical Technology, 2012, 14(3): 39-43.
- [44] Xu G, Kong P, Yu Y, et al. Rheological properties of rubber modified asphalt as function of waste tire rubber reclaiming degree[J]. Journal of Cleaner Production, 2022, 332:No. 130113.
- [45] Wang S, Wang Q, Li S. Thermooxidative aging mechanism of crumb-rubber-modified asphalt[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2016, 133(16): No. 43323.
- [46] Jiao B, Pan B, Che T. Evaluating impacts of desulfurization and depolymerization on thermodynamics properties of crumb rubber modified asphalt through molecular dynamics simulation[J]. Construction and Building Materials, 2022, 323:No. 126360.
- [47] Presti D L. Recycled type rubber modified bitumens for road asphalt mixtures: a literature review[J]. Construction & Building Materials, 2013, 49(6): 863-881.
- [48] Shatanawi K M, Biro S, Geiger A, et al. Effects of furfural activated crumb rubber on the properties of rubberized asphalt[J]. Construction and Building Materials, 2012, 28(1): 96-103.
- [49] Ghavibazoo A. Composition analysis of crumb rubber during interaction with asphalt and effect on properties of binder[J]. International Journal of Pavement Engineering, 2013, 14(5): 517-530.
- [50] Ghavibazoo A, Ragab M. Mechanism of crumb rubber modifier dissolution into asphalt matrix and its effect on final physical properties of crumb rubber-modified binder[J]. Journal of the Transportation Research Board, 2013, 2370: 92-101.
- [51] 刘延军, 叶志刚, 张玉贞. 橡胶胶改性沥青老化性能研究[J]. 施工技术, 2017, 46(11): 53-56.
Liu Yan-jun, Ye Zhi-gang, Zhang Yu-zhen. Study on aging performance of crumb rubber modified asphalt[J]. Municipal Engineering Technology, 2017, 46(11): 53-56.
- [52] Li B, Zhou J, Zhang Z, et al. Effect of short-term

- aging on asphalt modified using microwave activation crumb rubber[J]. *Materials*, 2019, 12(7):No. 1039.
- [53] Dhalaan M A. Characterization and Design of Recycled Asphalt Concrete Mixture Using Indirect Tensile Test Methods[M]. Austin: University of Texas at Austin, 1982.
- [54] Ibrahim M R, Katman H Y, Karim M R, et al. A review on the effect of crumb rubber addition to the rheology of crumb rubber modified bitumen[J]. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2013(1):1-8.
- [55] 李炜光, 荣丽娟. 陕西常用沥青老化组分变化规律及其影响[J]. *石油沥青*, 2012, 26(2): 28-32.
Li Wei-guang, Rong Li-juan. Changes of aging components and their effects on asphalt in Shaanxi Province[J]. *Petroleum Bitumen*, 2012, 26(2): 28-32.
- [56] 刘军, 李和平, 杨彦海, 等. 辽河 AH-90~# 沥青老化组分变化研究[J]. *沈阳建筑工程学院学报:自然科学版*, 2004(2): 127-129.
Liu Jun, Li He-ping, Yang Yan-hai, et al. Study on the changes of the aging components of Liaohe AH-90~# asphalt[J]. *Journal of Shenyang Institute of Civil Engineering and Architecture(Natural Science Edition)*, 2004, (2):127-129.
- [57] 常嵘, 王宏鑫. 沥青老化行为与老化机理研究[J]. *中国科技论文*, 2020, 15(4): 420-424.
Chang Rong, Wang Hong-xin. Research on aging behavior and aging mechanism of asphalt[J]. *China Science Paper*, 2020, 15(4): 420-424.
- [58] 王宝松, 金峰, 叶奋. 橡胶沥青微观结构热老化机理研究及影响因素分析[J]. *公路交通技术*, 2013(6): 29-32.
Wang Bao-song, Jin Feng, Ye Fen. Research on thermal aging mechanism of microstructure of rubber asphalt and analysis for influence factors[J]. *Technology of Highway and Transport*, 2013(6): 29-32.
- [59] Cui Y, Glover C J, Braziunas J, et al. Further exploration of the pavement oxidation model - Diffusion-reaction balance in asphalt[J]. *Construction and Building Materials*, 2018, 161: 132-140.
- [60] Glover C J, Davison R R, Domke C H, et al. Development of a new method for assessing asphalt binder performance durability[R]. Federal Highway Administration Report, 2001.
- [61] Wang Q, Li S, Wu X, et al. Weather aging resistance of different rubber modified asphalts[J]. *Construction and Building Materials*, 2016, 106: 443-448.
- [62] Wang S, Huang W, Liu X, et al. Influence of high content crumb rubber and different preparation methods on properties of asphalt under different aging conditions: chemical properties, rheological properties, and fatigue performance[J]. *Construction and Building Materials*, 2022, 327: No. 126937.
- [63] 王强. 胶粉改性沥青老化过程中的结构与性能演化[D]. 上海: 上海应用技术学院材料科学与工程学院, 2016.
Wang Qiang. Structure and property evolution of crumb rubber modified Asphalt during aging process [D]. Shanghai: School of Materials Science and Engineering, Shanghai Institute of Applied Technology, 2016.
- [64] Qian G, Yang C, Huang H, et al. Resistance to ultraviolet aging of nano-sio₂ and rubber powder compound modified asphalt[J]. *Materials*, 2020, 13(22): No. 5067.
- [65] 单宝龙, 孙敬军, 高会娟, 等. 四组分分析法研究老化改性沥青[J]. *当代化工*, 2013, 42(6): 743-745.
Shan Bao-long, Sun Jing-jun, Gao Hui-juan, et al. Study on aging modified asphalt by four-component analysis[J]. *Contemporary Chemical Industry*, 2013, 42(6): 743-745.
- [66] Gao M, Fan C, Chen X, et al. Study on ultraviolet aging performance of composite modified asphalt based on rheological properties and molecular dynamics simulation[J]. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2022, No. 7894190.
- [67] Fini E H, Hosseinneshad S, Oldham D J, et al. Investigating the effectiveness of liquid rubber as a modifier for asphalt binder[J]. *Road Materials and Pavement Design*, 2016, 17(4): 825-840.
- [68] Saha Chowdhury P, Mullapudi R S, Muppireddy A. An investigation on the effect of aging on chemical and mechanical properties of asphalt binders[J]. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 2022, 34(10): No. 04022252.
- [69] 张洪刚, 谭华, 刘文昌, 等. 基质沥青化学组分对橡胶沥青性能影响的灰关联分析[J]. *公路*, 2021, 66(4): 274-281.
Zhang Hong-gang, Tan Hua, Liu Wen-chang, et al. Grey relational analysis on asphalt component and rubberized asphalt performance[J]. *Highway*, 2021, 66(4): 274-281.
- [70] 王珊珊, 郑华宇, 朱建国, 等. 固相萃取结合顶空 GC-MS 用于沥青老化机理研究[J]. *中国公路学报*, 2021, 35(10): 1-18.
Wang Shan-shan, Zheng Hua-yu, Zhu Jian-guo, et

- al. Study on asphalt aging mechanism based on solid phase extraction combined with headspace GC-MS[J]. China Journal of Highway and Transport, 2021, 35(10): 1-18.
- [71] 王强, 袁野, 欧阳春发, 等. 废旧橡胶改性沥青的老化研究现状[J]. 高分子通报, 2015(6): 19-28.
Wang Qiang, Yuan Ye, Ouyang Chun-fa, et al. Research status of aging of waste rubber modified asphalt[J]. Polymer Bulletin, 2015(6):19-28.
- [72] Kabir S F, Fini E H. Investigating aging and rejuvenation mechanism of biomodified rubberized bitumen[J]. Journal of Materials in Civil Engineering, 2021, 33(7):No. 04021142.
- [73] 温丽媛, 张战军, 林海, 等. 基于正交试验的废轮胎胶粉改性沥青微观特性研究[J]. 合成橡胶工业, 2022, 45(4): 294-298.
Wen Li-yuan, Zhang Zhan-jun, Lin Hai, et al. Investigation on microscopic properties of crumb rubber modified asphalt based on orthogonal test[J]. China Synthetic Rubber Industry, 2022, 45(4): 294-298.
- [74] 印佳, 毛雨珺, 李金亮, 等. 橡胶沥青紫外老化过程的探索[J]. 合成材料老化与应用, 2010, 39(3): 18-22.
Yin Jia, Mao Yu-jun, Li Jin-liang, et al. Investigation on the UV aging of asphalt rubber[J]. Aging and Application of Synthetic Materials, 2010, 39(3): 18-22.
- [75] Wang H, Liu X, Apostolidis P, et al. Effect of laboratory aging on chemistry and rheology of crumb rubber modified bitumen[J]. Materials and Structures, 2020, 53(2): 1-15.
- [76] Wang S, Gao Y, Yan K, et al. Effect of long-term aging on waste tire rubber and amorphous poly alpha olefin compound modified asphalt binder and its mixtures[J]. Construction and Building Materials, 2021, 272: No. 121667.
- [77] 包得祥, 曹青霞, 张富奎, 等. 石墨烯对橡胶复合改性沥青抗老化性能的影响[J]. 建筑材料学报, 2020, 23(5): 1113-1120.
Bao De-xiang, Cao Qing-xia, Zhang Fu-kui, et al. Effect of graphene on anti-aging properties of rubber modified asphalt[J]. Journal of Building Materials, 2020, 23(5): 1113-1120.
- [78] 于江, 赵群, 叶奋, 等. 热老化作用下橡胶改性沥青的低温流变性能[J]. 西南交通大学学报, 2021, 56(1): 108-115.
Yu Jiang, Zhao Qun, Ye Fen, et al. Low temperature rheological performance analysis of rubber modified asphalt under heat aging process[J]. Journal of Southwest Jiaotong University, 2021, 56(1): 108-115.
- [79] 黄小燕, 王岚. 热氧老化作用下温拌胶粉改性沥青微观特性研究[J]. 建筑材料学报, 2020, 23(6): 1450-1457.
Huang Xiao-yan, Wang Lan. Investigation on microscale characteristics of warm mix rubber modified asphalt depending on thermal-oxidative aging[J]. Journal of Building Materials, 2020, 23(6): 1450-1457.
- [80] 方彬彬, 叶园园, 李承烈, 等. 不同胶粉改性沥青抗老化性能对比[J]. 中外公路, 2017, 37(4): 285-289.
Fang Bin-bin, Ye Yuan-yuan, Li Cheng-lie, et al. Comparison of anti-aging properties of different crumb rubber modified asphalt[J]. Journal of China & Foreign Highway, 2017, 37(4): 285-289.
- [81] Wang L, Li X, Shen J, et al. Aging characterizations of modified asphalt binders based on low field nuclear magnetic resonance (LF-NMR)[J]. Materials, 2022, 15(22):No. 8224.
- [82] Xie J, Zhang Y, Yang Y. Study on preparation method of terminal blend rubberized asphalt binder[J]. Frontiers in Materials, 2020(7):No. 00279.
- [83] Zhou Y, Du L, Liu X, et al. Microscopic performance of modified asphalt based on aging[J]. Construction and Building Materials, 2021, 279: No. 122429.
- [84] 胡栋梁, 顾兴宇, 孙丽君, 等. 基于量子化学的沥青热老化与紫外老化机理[J]. 交通运输工程学报, 2023, 23(2): 141-152.
Hu Dong-liang, Gu Xing-yu, Sun Li-jun, et al. Quantum chemistry-based thermal and UV aging mechanism of asphalt[J]. Journal of Traffic and Transportation Engineering, 2023, 23(2): 141-152.
- [85] Zhang F, Hu C. The research for structural characteristics and modification mechanism of crumb rubber compound modified asphalts[J]. Construction and Building Materials, 2015, 76: 330-342.
- [86] 唐乃鹏. 溶解性胶粉改性沥青的反应机理与流变性能研究[D]. 上海: 同济大学交通运输工程学院, 2017.
Tang Nai-peng. Interaction mechanism and rheological properties of terminal blend rubberized asphalt[D]. Shanghai: School of Transportation Engineering, Tongji University, 2017.
- [87] 汪大受. 凝胶色谱法[J]. 微生物学通报, 1978(3): 33-43.

- Wang Da-shou. Gel permeation chromatography[J]. *Microbiology China*, 1978(3): 33-43.
- [88] Shen J, Amirkhanian S, Xiao F. High-pressure gel permeation chromatography of aging of recycled crumb rubber-modified binders with rejuvenating agents[J]. *Journal of the Transportation Research Board*, 2006, 1962(1): 21-27.
- [89] Zhou T, Zhou J, Li Q, et al. Aging Properties and Mechanism of Microwave-Activated Crumb Rubber Modified Asphalt Binder[J]. *Frontiers in Materials*, 2020(7): No. 603938.
- [90] Lee S, Hu J, Kim H, et al. Aging analysis of rubberized asphalt binders and mixes using gel permeation chromatography[J]. *Construction and Building Materials*, 2011, 25(3): 1485-1490.
- [91] Baek S, Kim H, Doh Y, et al. Estimation of high-temperature properties of rubberized asphalt using chromatograph[J]. *KSCE Journal of Civil Engineering*, 2009, 13(3): 161-167.
- [92] Tang N, Dong R. Anti-Aging potential of sulphur in terminal blend rubberized asphalt binder[J]. *Construction and Building Materials*, 2020, 250:No. 118858.
- [93] Ye W, Jiang W, Shan J, et al. Research on molecular weight distribution and rheological properties of bitumen during short-term aging[J]. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 2020, 32(3): No. 04019377.
- [94] 段春婷, 郑冬芳, 刘均庆, 等. 中间相沥青表征研究进展[J]. *新型炭材料*, 2018, 33(3): 193-202.
- Duan Chun-ting, Zheng Dong-fang, Liu Jun-qing, et al. Research progress on the characterization of mesophase pitch[J]. *New Carbon Materials*, 2018, 33(3): 193-202.
- [95] Xiang Y, Xie Y, Long G, et al. Ultraviolet irradiation of crumb rubber on mechanical performance and mechanism of rubberised asphalt[J]. *Road Materials and Pavement Design*, 2019, 20(7): 1624-1637.
- [96] 王明, 刘黎萍, 吴后选. SBS改性沥青显微相态与宏观性能相关性研究[J]. *建筑材料学报*, 2016, 19(1): 119-123, 142.
- Wang Ming, Liu Li-ping, Wu Hou-xuan. Correlation between Phase Microstructure and Macroscopic Performance of SBS Modified Bitumen[J]. *Journal of Building Materials*, 2016, 19(1): 119-123, 142.
- [97] 梁庆, 郑云, 张关发, 等. 废机油再生SBS改性沥青性能及再生机理[J]. *科学技术与工程*, 2023, 23(2): 777-784.
- Liang Qing, Zheng Yun, Zhang Guan-fa, et al. Performance and mechanism of styrene-butadiene-styrene (SBS) modified asphalt regenerated from waste engine oil[J]. *Science Technology and Engineering*, 2023, 23(2): 777-784.
- [98] 蔡斌, 余功新, 李彦伟, 等. 超高掺量胶粉改性沥青性能[J]. *重庆交通大学学报:自然科学版*, 2021, 40(9): 117-123.
- Cai Bin, Yu Gong-xin, Li Yan-wei, et al. Performance of ultra-high content rubber modified asphalt [J]. *Journal of Chongqing Jiaotong University(Natural Sciences)*, 2021, 40(9): 117-123.
- [99] Chang M, Zhang Y, Pei J, et al. Low-temperature rheological properties and microscopic characterization of asphalt rubbers containing heterogeneous crumb rubbers[J]. *Materials*, 2020, 13(18): No. 4120.
- [100] 王岚, 陈刚, 邢永明, 等. 老化对胶粉和SBS改性沥青流变性能的影响[J]. *建筑材料学报*, 2015, 18(3): 499-504.
- Wang Lan, Chen Gang, Xing Yong-ming, et al. Effect of aging on rheological properties of crumb rubber and SBS modified asphalt[J]. *Journal of Building Materials*, 2015, 18(3): 499-504.
- [101] Dong R, Zhao M, Xia W, et al. Chemical and microscopic investigation of co-pyrolysis of crumb tire rubber with waste cooking oil at mild temperature[J]. *Waste Management*, 2018, 79: 516-525.
- [102] Zadshir M, Ploger D, Yu X K, et al. Chemical, thermophysical, rheological, and microscopic characterization of rubber modified asphalt binder exposed to UV radiation[J]. *Road Materials and Pavement Design*, 2020, 21: 123-139.
- [103] Ma W, Huang T, Guo S, et al. Atomic force microscope study of the aging/rejuvenating effect on asphalt morphology and adhesion performance[J]. *Construction and Building Materials*, 2019, 205: 642-655.
- [104] 崔亚楠, 于庆年, 韩吉伟, 等. 复杂气候条件下胶粉改性沥青的低温性能[J]. *材料导报*, 2018, 32(12): 2078-2084.
- Cui Ya-nan, Yu Qing-nian, Han Ji-chao, et al. Low temperature performance of rubber-modified asphalt under complex climate[J]. *Materials Review*, 2018, 32(12): 2078-2084.
- [105] Wang L, Liu Y, Zhang L. Micro/nanoscale study on the effect of aging on the performance of crumb rubber modified asphalt[J]. *Mathematical Problems in Engineering*, 2020, No.1924349.
- [106] Ren M, Li Y, Cheng P, et al. Effect of modifier on low-temperature reversible aging behavior of asphalt binder and its morphology analysis[J]. *Construction*

- and Building Materials, 2022, 351:No. 128943.
- [107]丁湛, 王爱波, 栗慧峰, 等. 胶粉颗粒变化对橡胶沥青粘度的影响分析[J]. 应用化工, 2023, 52(2): 350-354.
Ding Zhan, Wang Ai-bo, Li Hui-feng, et al. Effect analysis of particle changes of crumb rubber on viscosity of rubber asphalt[J]. Applied Chemical Industry, 2023, 52(2): 350-354.
- [108]周新星. 高掺量橡胶化生物沥青的相分离机理研究[J]. 公路, 2022, 67(7): 347-353.
Zhou Xin-xing. Study on phase separation mechanism of high content rubberized bio-asphalt[J]. Highway, 2022, 67(7): 347-353.
- [109]丁倩. 基于显微光谱技术的复合纤维成份定性分析方法研究[D]. 上海: 东华大学纺织学院, 2014.
Ding Qian. Investigation into the qualitative analysis of composite fiber through the detection of the microscopy spectrometry[D]. Shanghai: Textile College, Donghua University, 2014.
- [110]周艳明. 红外显微成像结合主成分分析对聚烯烃紫外光氧化的研究[D]. 北京: 北京化工大学理学院, 2010.
Zhou Yan-ming. FTIR imaging coupled with principal component analysis for study of photooxidation of polyolefin[D]. Beijing: School of Science, Beijing University of Chemical Technology, 2010.
- [111]周鑫. 聚合物复合材料相容性的傅立叶变换红外光谱显微成像研究[D]. 北京: 北京化工大学理学院, 2008.
Zhou Xin. Miscibility behavior of polymer composites using fourier transform infrared microscopic imaging [D]. Beijing: School of Science, Beijing University of Chemical Technology, 2008.
- [112]Virginie M, Jerome L, Francoise D, et al. Infrared microscopy investigation of oxidation and phase evolution in bitumen modified with polymers[J]. Fuel, 2008, 87: 1270-1280.
- [113]Abdelmagid A A A, Feng C. Laboratory evaluation of the effects of short-term aging on high temperature performance of asphalt binder modified with crumb rubber and rice husk ash[J]. Petroleum Science and Technology, 2019, 37(13): 1557-1565.
- [114]张智豪, 李波, 魏永政. 短期老化对胶粉改性沥青高温性能的影响[J]. 现代化工, 2018, 38(9): 105-109.
Zhang Zhi-hao, Li Bo, Wei Yong-zheng. Effect of short-term aging on high-temperature properties of crumb rubber modified asphalt[J]. Modern Chemical Industry, 2018, 38(9): 105-109.
- [115]Chen R, Zhu H, Kong L, et al. Stage-aging characteristics and stages division of crumb rubber modified asphalt binder[J]. Construction and Building Materials, 2023, 367: 129712.
- [116]沈燕, 康爱红, 王超, 等. 橡胶沥青混合料中橡胶沥青老化程度的表征[J]. 合成橡胶工业, 2017, 40(6): 467-472.
Shen Yan, Kang Ai-hong, Wang Chao, et al. Characterization of aging degree of asphalt rubber in rubber asphalt mixture[J]. China Synthetic Rubber Industry, 2017, 40(6): 467-472.
- [117]Wang S, Huang W, Lin P. Low-temperature and fatigue characteristics of degraded crumb rubber - modified bitumen before and after aging[J]. Journal of Materials in Civil Engineering, 2022, 34(3): No. 04021493.
- [118]谭忆秋, 符永康, 纪伦, 等. 橡胶沥青低温评价指标[J]. 哈尔滨工业大学学报, 2016, 48(3): 66-70.
Tan Yi-qiu, Fu Yong-kang, Ji Lun, et al. Low-temperature evaluation index of rubber asphalt[J]. Journal of Harbin Institute of Technology, 2016, 48(3): 66-70.
- [119]Wang R, Xu G, Chen X, et al. Evaluation of aging resistance for high-performance crumb tire rubber compound modified asphalt[J]. Construction and Building Materials, 2019, 218: 497-505.
- [120]Chen Z, Wang T, Pei J, et al. Low temperature and fatigue characteristics of treated crumb rubber modified asphalt after a long term aging procedure[J]. Journal of Cleaner Production, 2019, 234: 1262-1274.
- [121]肖鹏, 王颖倩, 史杉杉. 橡胶沥青老化特性的线性分析与综合评价[J]. 公路, 2014, 59(11): 170-174.
Xiao Peng, Wang Ying-qian, Shi Shan-shan. Study of the adhesiveness between epoxy asphalt and granite aggregate[J]. Highway, 2014, 59(11): 170-174.
- [122]Chippis J F, Davison R R, Glover C J. A model for oxidative aging of rubber-modified asphalts and implications to performance analysis[J]. Energy & Fuels, 2001, 15(3): 637-647.
- [123]Ghavibazoo A, Abdelrahman M, Ragab M. Evaluation of oxidization of crumb rubber-modified asphalt during short-term aging[J]. Transportation Research Record, 2015, 2505: 84-91.
- [124]Yuan D, Jiang W, Xiao J, et al. Assessment of the aging process of finished product-modified asphalt binder and its aging mechanism[J]. Journal of Materials in Civil Engineering, 2022, 34(8): No. 04022174.
- [125]肖鹏, 郑佳辉, 丁燕. 基于流变指标的胶粉复合改

- 性沥青热氧老化程度评估[J]. 材料科学与工程学报, 2019, 37(1): 113-118.
- Xiao Peng, Zheng Jia-hui, Ding Yan. Evaluation of thermal aging degrees of rubber compound modified asphalt based on rheological indices[J]. Chinese Journal of Materials Science and Engineering, 2019, 37(1): 113-118.
- [126] Wang S, Huang W, Kang A. Laboratory evaluation of the properties of high-cured crumb rubber modified asphalt containing sulfur and polymer after the oxidative aging procedure[J]. Construction and Building Materials, 2021, 304: No. 124611.
- [127] Wang F, Xiao Y, Cui P, et al. Correlation of asphalt performance indicators and aging degrees: a review [J]. Construction and Building Materials, 2020, 250: No. 118824.
- [128] 于新, 孙文浩, 罗怡琳, 等. 橡胶沥青温度敏感性评价方法研究 [J]. 建筑材料学报, 2013, 16(2): 266-270.
- Yu Xin, Sun Wen-hao, Luo Yi-lin, et al. Research on the evaluation index of temperature sensitivity of CRMA[J]. Journal of Building Materials, 2013, 16(2): 266-270.
- [129] 张恒龙, 徐国庆, 朱崇政, 等. 长期老化对基质沥青与SBS改性沥青化学组成、形貌及流变性能的影响[J]. 长安大学学报:自然科学版, 2019, 39(2): 10-18.
- Zhang Heng-long, Xu Guo-qing, Zhu Chong-zheng, et al. Influence of long-term aging on chemical constitution, morphology and rheology of base and SBS modified asphalt[J]. Journal of Chang'an University (Natural Science Edition), 2019, 39(2): 10-18.
- [130] 王明, 刘黎萍. 纳观尺度沥青相态力学特性老化行为[J]. 交通运输工程学报, 2019, 19(6): 1-13.
- Wang Ming, Liu Li-ping. Aging behaviors of nanoscale mechanical properties of asphalt phases[J]. Journal of Traffic and Transportation Engineering, 2019, 19(6): 1-13.
- [131] 杨震, 张肖宁, 虞将苗, 等. 基质沥青老化前后多尺度特性研究 [J]. 建筑材料学报, 2018, 21(3): 420-425.
- Yang Zhen, Zhang Xiao-ning, Yu Jiang-miao, et al. Study on multi-scale characteristics of matrix asphalt before and after aging[J]. Journal of Building Materials, 2018, 21(3): 420-425.
- [132] 田小草, 郑健龙, 张起森. 老化对沥青结合料粘弹性的影响[J]. 交通运输工程学报, 2004(1): 3-6.
- Tian Xiao-ge, Zheng Jian-long, Zhang Qi-sen. Effect of aging on viscoelastic performance of asphalt binder[J]. Journal of Traffic and Transportation Engineering, 2004(1): 3-6.
- [133] Li Y, Feng J, Wu S, et al. Review of ultraviolet ageing mechanisms and anti-ageing methods for asphalt binders[J]. Journal of Road Engineering, 2022, 2(2): 137-155.
- [134] 汪婷. LDHs对沥青抗老化性能的影响研究[J]. 市政技术, 2021, 39(12): 124-128.
- Wang Ting. Effect of LDHs on aging resistance of asphalt[J]. Municipal Engineering Technology, 2021, 39(12): 124-128.
- [135] 金大勇, 颜川奇, 易宏宇, 等. 老化对改性沥青宽温度域黏弹特性的影响[J]. 建筑材料学报, 2022, 25(12): 1321-1328.
- Jin Da-yong, Yan Chuan-qi, Yi Hong-yu, et al. Influence of aging on the wide-temperature-range viscoelasticity of modified asphalt[J]. Journal of Building Materials, 2022, 25(12): 1321-1328.
- [136] 袁朝圣. 热光氧耦合条件下SBS改性沥青老化与评价[D]. 长沙:长沙理工大学交通运输工程学院, 2021.
- Yuan Chao-sheng. Aging and evaluation of SBS modified asphalt under thermo-photo-oxygen coupling [D]. Changsha: School of Transportation Engineering, Changsha University of Science and Technology, 2021.
- [137] 白献萍, 钱国平, 韦慧, 等. 紫外线光照辐射的SBS改性沥青老化研究现状[J]. 材料科学与工程学报, 2019, 37(5): 855-859.
- Bai Xian-ping, Qiang Guo-ping, Wei Hui, et al. Review on SBS modified asphalt aging under ultraviolet light radiation[J]. Chinese Journal of Materials Science and Engineering, 2019, 37(5): 855-859.
- [138] 常琨, 王选仓. SBS改性沥青RTFOT老化黏附性量化评价方法研究 [J]. 公路交通科技, 2019, 36(12): 29-36.
- Chang Kun, Wang Xuan-cang. Study on quantitative evaluation method of adhesion of SBS modified asphalt RTFOT aging[J]. Journal of Highway and Transportation Research and Development, 2019, 36(12): 29-36.
- [139] Diab A, You Z, Li X, et al. Rheological models for non-newtonian viscosity of modified asphalt binders and mastics[J]. Egyptian Journal of Petroleum, 2020, 29(2): 105-112.