

开发与应用

聚合物改性乳化沥青的研究进展

訾昌毓¹ 姚鸿儒² 李艳红^{1*} 徐志勇¹ 张 权¹ 赵榆林¹ 赵文波¹

(1.昆明理工大学化学工程学院,昆明 650500;

2.上海城建日沥特种沥青有限公司技术研究院,上海 200231)

摘 要 聚合物改性乳化沥青集改性沥青和乳化沥青的优点于一体,可应用于沥青路面的稀浆封层和微表处等方面。介绍了3种聚合物改性乳化沥青的制备工艺,指出应根据自身设备情况选用合适的制备工艺。现行的指标不一定适合于聚合物改性乳化沥青,应加强聚合物改性乳化沥青性能评价指标的研究,粒径和形貌对其性能影响较大。多应力蠕变恢复实验(MSCR)是近年来提出的动态剪切流变方法,该方法测出的不可恢复蠕变柔量(J_{nr})和恢复率(R)可以更好评价聚合物改性乳化沥青的高温性能。共聚焦激光扫描显微镜(CLSM)可用于研究改性乳化沥青中聚合物分布、网络形成、相容性等。反应性聚合物改性沥青和纳米复合材料改性沥青是未来的发展方向,以解决现行的聚合物改性沥青的缺点。功能化改性剂和新型改性剂,在乳化剂中导入功能性官能团如胺、酰胺、咪唑啉等是未来的发展方向。

关键词 聚合物改性乳化沥青,性能,研究进展

Research progress of polymer modified bitumen emulsion

Zi Changyu¹ Yao Hongru² Li Yanhong¹ Xu Zhiyong¹ Zhang Quan¹
Zhao Yulin¹ Zhao Wenbo¹(1.Faculty of Chemical Engineering,Kunming University of Science and Technology,
Kunming 650500;2.Institute of Technology Research,Shanghai Urban Construction
NichiReki Special Asphalt Co.,Ltd.,Shanghai 200231)

Abstract Polymer modified bitumen emulsion has the advantages of modified bitumen and asphalt emulsion, and has been universally applied to slurry seal and micro-surfacing for asphalt pavement. There are several ways to prepare modified bitumen emulsion and the factory should select proper processes according to equipment. The performance of modified bitumen emulsion are not easy to demonstrate with the conventional methods, so different evaluation methods are needed. Particle size distribution and morphology have a great effect on its performance. Multiple Stress Creep and Recovery testing(MSCR) was a newly developed dynamic shear rheological method. Non-recoverable compliance(J_{nr}) and Recovery(R) testing result obtained from MSCR provides good technical information of high-temperature behavior for Modified bitumen emulsion. Confocal laser scanning microscopy(CLSM) has been used to assess the polymer distribution, network formation and compatibility for polymer-modified bitumen emulsions. In order to remove the drawbacks of modified bitumen emulsion, reactive polymer modified asphalt and nanotechnology are the development trend. Functionalized and new modifier and functionalized groups in emulsifiers such as amines, amides, imidazoline, etc, these are future development direction.

Key words polymer modified bitumen emulsion, performance, progress

沥青乳化形成水包油型 O/W 乳状液,使沥青在常温下具有流动性,从而改善其施工性能。但乳化沥青本身性能不足,根据应用需求,采用乳状液高

分子聚合物即胶乳对乳化沥青进行改性或将高分子聚合物改性沥青进行乳化,所得产品即为聚合物改性乳化沥青(PME)。改性乳化沥青是对乳化沥青

基金项目:国家自然科学基金(21766013);昆明理工大学实验室建设与管理研究项目(SYYJ30);国家级大学生创新创业训练计划项目(201710674361)

作者简介:訾昌毓(1995-),女,硕士,主要从事沥青研究。

联系人:李艳红(1979-),男,博士,讲师,主要从事煤化工和石油化工研究。

和改性沥青的取优补缺,其具有以下优点:提高了高温稳定性、混合料的粘结力和耐磨耗能力;改善了低温抗裂性、感温性、增强了黏附性^[1]。

乳化沥青按使用方式分为喷洒型乳化沥青(PCR)和拌和用乳化沥青(BCR)。PCR 主要用于粘层、封层、桥面防水粘结层和表面处置等,BCR 主要用于微表处或冷拌冷铺混合料等^[2]。乳化沥青按电荷分类,可以分为阳离子、阴离子和非离子型。阴离子型乳化沥青与矿料之间的电荷相同,粘附性差、破乳时间长等使得阳离子乳化沥青被开发,我国于 20 世纪 80 年代开始使用阳离子乳化沥青^[3]。现今阳离子乳化沥青已成为乳化沥青的主流。

综述了 3 种聚合物改性乳化沥青的制备工艺,介绍了美国、日本和中国的评价方法和分类,分析了改性剂和乳化剂对聚合物改性乳化沥青性能的影响等,为我国聚合物改性乳化沥青的研究提供参考。

1 聚合物改性乳化沥青制备工艺

改性乳化沥青的制备主要对沥青进行改性和乳化,根据改性和乳化的先后顺序不同可以分为先乳化后改性、先改性后乳化和一步法工艺^[4-5]。

1.1 先乳化后改性制备聚合物改性乳化沥青

先乳化后改性制备工艺(后添加工艺),需要很好的控制胶乳的形貌,改性剂只能采用胶乳改性剂^[6]。胶乳和沥青相当于物理混合,对沥青的性能改善不明显,并且存在密度差,容易发生分层,乳化剂和改性剂胶乳的匹配、胶乳的稳定性与沥青的相容性对产品的性能好坏非常关键。

1.2 先改性后乳化制备聚合物改性乳化沥青

先改性后乳化制备工艺(聚合物乳化工工艺),国外应用较多^[7],由于改性沥青的黏度大,制备时需要较高的温度使得改性沥青的黏度在 200mPa·s 以下。改性沥青的流变性基质沥青不同,存在破乳时难以变形的缺点^[8]。Li 等^[9]研究了工艺参数对改性乳化沥青储存稳定性的影响,认为丁苯橡胶(SBR)掺量为 3%(wt,质量分数,下同),改性温度为 120℃,乳化温度为 70℃条件下,制备的改性乳化沥青储存稳定性最好。与乳化沥青相比较,改性沥青的粒径对产品的品质影响较大。乳化苯乙烯-丁二烯-苯乙烯(SBS)改性沥青时,因两相难以分布均匀,颗粒较大,采用快凝型乳化剂更加困难,需要多添加表面活性剂。

1.3 边乳化边改性制备聚合物改性乳化沥青

边乳化边改性制备工艺(前添加或共乳化工

艺),将改性剂胶乳掺配到乳化剂水溶液中,然后与热沥青同时进入胶体磨进行乳化。它又可以分为二次热混合法与一次热混合法。二次热混合法在实际生产中应用较多,但它的工艺流程较长、能耗较高,并且生产中容易产生沉淀^[10]。近年来,一次热混合法工艺采用较少。3 种改性乳化沥青制备方法的优缺点对比^[11]见表 1。

表 1 3 种改性乳化沥青制备方法的优缺点对比

制备方法	优点	缺点
先乳化后改性法	工艺简单,设备要求低	改性效果不足,乳液稳定性不良,对改性剂要求较高
先改性后乳化法	改性效果明显,储存稳定性好,乳液固含量高	工艺程序多,难度大,乳化成本较高
同时乳化和改性法	改性效果明显,储存稳定性好,工艺简单,提高改性剂含量	对乳化剂和改性剂要求较高

沥青的组成、聚合物的类型和数量、制备条件(如:合理的混合时间和剪切速率)对获得稳定性好的聚合物改性沥青非常重要。为此,还可采用两步法制备工艺^[12],在有限的时间内,高温、高剪切速率条件下混合物料,使聚合物均匀分布于沥青中;在惰性气氛条件下,使用低剪切速率搅拌混合直至达到产品性能。

2 聚合物改性乳化沥青的分类和性能评价指标

聚合物改性乳化沥青的性能基本可以分为三类。第一类是乳液的性能,如破乳速度、粒子电荷、筛上剩余量、黏度和储存稳定性等。第二类是蒸发残留物的性能,是将乳化沥青的水分蒸发后测试残留的改性沥青的性能,评价方法参考改性沥青。第三类是使用性能,如与矿料的粘附性,用于微表处时的湿轮磨耗值等。

2.1 乳液的性能

我国将改性乳化沥青分为 PCR 和 BCR 两类^[2]。日本将改性乳化沥青按用途分为不粘轮乳化沥青(PKM-T)、粘层用橡胶改性乳化沥青(PKR-T)、表面处治用橡胶改性乳化沥青(PKR-S-1)、寒冷季节用表面处治橡胶改性乳化沥青(PKR-S-2)和微表处用乳化沥青(MS-1)五类^[13]。美国乳化沥青按破乳速度分为快凝(RS)、中凝(MS)、慢凝(SS)和速凝(QS)四类^[3]。

乳化沥青的 ξ 电位越大,乳化沥青微粒之间的

相互排斥力越大,乳化沥青越稳定。王红等^[14]认为胶体磨间隙 $\leq 1.0\text{mm}$ 、胶体磨转速 $\geq 2400\text{r/min}$,乳化液皂液 pH 在 2~4、改性沥青质量分数在 3.0%~3.5%之间条件下,制备的改性乳化沥青储存稳定性较好,并开发了乳化剂的配方。改性沥青的颗粒粒径和乳液的恩氏黏度对改性乳化沥青的储存稳定性影响明显。孙思萌等^[15]采用一步法工艺,采用纳米级的蒙脱土将乳化沥青进行改性,乳化剂采用阴离子十二烷基苯磺酸钠和辛基苯酚聚氧乙烯醚(OP-10)构成的复配乳化剂,提高了储存稳定性。杨炎生等^[16]认为高黏改性乳化沥青的储存稳定性随着乳化温度的升高和改性沥青中 SBS 含量的增加,均呈先降低后增加趋势,随着胶体磨出口压力和乳化剂用量的增加均呈先降低后趋于变缓趋势。

2.2 残留物的性质

改性乳化沥青洒布或拌和后,水分蒸发,乳液聚并破乳,最终留在路面的是基质沥青、乳化剂、改性剂和其他添加剂所组成的混合物。因此,残留物的性质是影响道路品质的重要因素。残留物的粘韧性及韧性指标越高,微表处混合料低温抗裂性能越好,弹性恢复能力越强,动力黏度越大,微表处混合料的抗车辙能力越强。一般用 5℃ 的延度来评价沥青的低温抗裂性。肖晶晶等^[17]建议将弹性恢复、动力黏度、粘韧性和韧性等技术要求逐步列入相关规范。

我国现行标准中用 60℃ 动力黏度和软化点反映沥青的高温稳定性,或用当量软化点 T800 表示高温稳定性。美国 SHRP 沥青使用性能规范中用动态剪切流变仪测定复合模量 G^* 和相位角 δ ,用车辙因子 $G^*/\sin\delta$ 表征沥青的高温性能,车辙因子主要针对基质沥青。也有学者认为可采用多应力蠕变恢复实验(MSCR)来作为乳化沥青高温性能的评价指标,该方法测出的不可恢复蠕变柔量(J_{nr})和恢复率(R)有较好的相关性^[18]。低于软化点时,沥青的感温性一般用针入度指数(PI)来表示,其值越

大,表明沥青的温度敏感性越低,受温度变化的影响越小。高于沥青软化点时,常用针入度黏度指数(PVN)表示,黏度-温度敏感性指数(VTS)也常采用^[1]。但这些指标是建立在普通沥青基础上。采用扫描电子显微镜和原子力显微镜研究聚合物改性沥青较多,共聚焦激光扫描显微镜(CLSM)用来研究改性乳化沥青中聚合物分布、网络形成和相容性等^[4]。

《公路沥青路面施工技术规范 JTG F40—2004》规定了微表处用改性乳化沥青的技术要求。乳化沥青残留物实验可分为蒸发法和蒸馏法,测试温度各不相同,我国推荐 163℃ 条件下测定。田尚斌等^[19]认为由于测试时间 24h,会将沥青部分老化,从而造成软化点升高、针入度和延度下降。McNally 则^[20]推荐采用欧洲 EN13704 2002 低温蒸发法在 50℃ 条件下,测试聚合物改性乳化沥青的蒸发残留物,此方法的蒸发温度与 ASTM D7497 相比蒸发温度更缓和。

2.3 使用性能

使用性能即根据乳化沥青的用途评价的相关性能,如采用乳化沥青拌和的冷补料的性能、微表处的性能、采用乳化沥青的防水粘结层的性能等。

配伍性等级试验是微表处混合料性能的重要评价方法,可以较好评价改性乳化沥青与细集料的配伍性,一般采用《T0758—2011 稀浆混合料配伍性等级试验》和《DIN EN 12272—3—2003 敷路料试验方法,第 3 部分:用 Vialit 板冲击试验法测定粘合剂集料的粘着性》测定改性乳化沥青和石料的粘结力。机场道路所用的改性乳化沥青要求沥青具有一定的耐油性,如何评价耐油性还没有公认的标准可以参考^[21]。

日本改性乳化沥青的技术指标^[22]见表 2。日本的规范中对不粘轮乳化沥青设计了轮胎黏附率试验,对冬用表处乳化沥青设计了冻结稳定性试验。

表 2 日本改性乳化沥青的技术指标

项目	改性乳化沥青种类				
	不粘轮(PKM-T)	改性粘层(PKP-T)	表处(PKR-S-1)	冬用表处(PKR-S-2)	微表处(MS-1)
恩格拉黏度(25℃)/(Pa·s)	1~15	1~10		3~30	3~60
筛上残留物(1.18mm)/%(wt)			≤ 0.3		
粘附性		$\geq 2/3$			—
粒子电荷			阳(+)		
蒸发残留分/%(wt)	≥ 50	≥ 50	≥ 57	≥ 57	≥ 60
蒸发残留物					
25℃ 针入度/dmm	5~30	60~150	100~200	200~300	≥ 40
软化点/℃	≥ 55	≥ 42	≥ 42	≥ 36	≥ 50

项目	改性乳化沥青种类				
	不粘轮(PKM-T)	改性粘层(PKP-T)	表处(PKR-S-1)	冬用表处(PKR-S-2)	微表处(MS-1)
黏韧性					
(15℃)/(N·m)	—	—	≥4.0	≥3.0	—
(25℃)/(N·m)	—	≥3.0	—	—	≥3.0
韧性					
(15℃)/(N·m)	—	—	≥2.0	≥1.5	—
(25℃)/(N·m)	—	≥1.5	—	—	≥2.5
贮存稳定性(24h)/%(wt)	—	—	≤1	—	—
轮胎黏附率(60℃)/%(wt)	≤10	—	—	—	—
冻结稳定性(-5℃)	—	—	—	无粗颗粒、块状物	—

3 改性剂对聚合物改性乳化沥青性能的影响

不同改性剂的改性效果对比见表 3。从表 3 可知,不同种类的改性剂具有不同的改性效果,而同一类改性剂也会由于与沥青的相容性、用量和粒度分布等因素的差异产生不同的改性效果。

表 3 不同改性剂的改性效果对比^①

改性剂品种	针入度 指数(PI)	高温 稳定性	低温 抗裂性	弹性 恢复性
SBS	+	+	+	+
SBR	0	0	+	+
聚乙烯(PE)	0	+	—	—
聚乙烯醋酸乙烯酯(EVA)	0	—	0	+

注:①“+”表示改性效果明显,“0”表示改性效果不明显,“—”表示无改性效果或降低。

3.1 SBR 改性剂对改性乳化沥青的影响

近年来,SBR 的微观结构对改性乳化沥青性能的影响研究较少。井町弘光^[23]认为采用有凝胶含量的 SBR 胶乳,制备的改性乳化沥青具有更高的凝聚力。

3.2 SBS 改性剂对改性乳化沥青的影响

改性乳化沥青要求改性剂粒度要小,我国趋向于采用 SBS 作为沥青改性剂。其对高、低温性能、抗老化能力、抗车辙能力和抗磨损能力都有明显改善。SBS 具有 2 个玻璃化温度, T_{g1} 为-80℃左右(聚丁二烯), T_{g2} 为 90℃左右(聚苯乙烯),使沥青呈现高弹性的特点,在高温条件下不软化,低温条件下不发脆。生产改性乳化沥青时宜采用线型结构的 SBS。一般认为饱和份为 8%~12%,芳香份和胶质份占 85%~89%,沥青质份占 1%~5%条件下,沥

青与聚合物的相容性较好^[4]。荧光显微镜获得的改性沥青的形态,对选择最佳改性剂用量和基质沥青帮助很大^[24]。热塑性弹性体一般为硬-软-硬三嵌段共聚物,嵌段都处于无定形状态,硬和软分别指操作温度在玻璃化转变温度之下和之上^[12]。沥青分子主要膨胀聚合物的软基质部分,使其体积增大,而且仅仅轻微膨胀硬区。由于聚合物的溶解度较低,使得改性沥青很难形成稳定的结构,储存稳定性不好。SBS 改性沥青制备一般包括改性剂的溶胀、磨细分散、发育三个阶段。每一阶段的加工温度和时间视加工工艺及技术要求控制确定。

3.3 反应性聚合物和功能化改性剂对聚合物改性乳化沥青的影响

传统的聚合物改性沥青是通过搅拌、剪切等物理方法将聚合物均匀分散于沥青中,在储存过程中容易发生相分离。反应性聚合物改性沥青是通过加入稳定剂、交联剂等添加剂使聚合物与沥青之间发生交联、接枝等化学反应,从而形成网络化整体结构,提高了它的热储存稳定性和性能。Carrera 等^[25]采用聚丙二醇(PPG)和 4,4'-二苯甲烷二异氰酸酯(MDI)合成的聚氨酯(PPG-MDI)作为改性剂,添加量为 1%~4%(wt,质量分数,下同),然后在 80~90℃条件下,加入阳离子乳化剂乳化改性沥青,控制 pH=2。该工艺改性为化学改性,乳化时产生 CO₂ 使沥青膨胀形成沥青泡沫。

现有的功能化改性剂大多局限于解决聚合物改性沥青的相容性问题。Zhou 等^[26]将废橡胶进行微波预处理,然后采用流化床催化裂解(FCC)加入 3%的油浆制备废橡胶改性乳化沥青(废橡胶用量为 6%),可以使改性乳化沥青的黏度下降、延度增加、针入度下降。聚合物改性沥青再生技术除了加入再

生剂和基质沥青外,还需研发其他技术,探讨聚合物改性沥青的老化机理与再生机理,以及实验室与现场检测手段相关性等。解决聚合物改性沥青缺点的各种方法的优缺点^[27]见表 4。

表 4 解决聚合物改性沥青缺点的各种方案的优缺点

方法	优点	缺点
饱和化	增强抗热性、氧化性、抗紫外线性	成本高,存在相分离问题
硫化	提高储存稳定性,高温性好	仅适合不饱和聚合物沥青,如 SBS 对氧化老化和动态剪切灵敏性强,释放硫化氢,再利用性差
加入抗氧化剂	降低氧化	成本高
疏水性粘土矿物	提高储存稳定性,抗车辙性好,抗老化性强	低温性能改善不明显,延度和弹性恢复差,难于剥离
功能化	提高相容性,提高其他功能	成本高,生产不可控制性
反应聚合	提高相容性,提高高温性能	低温性能改善不好,凝胶化问题

纳米复合材料改性沥青是近年研究热点,是未来的发展方向^[28]。改性剂的要求与聚合物沥青的性能见表 5。

表 5 改性剂的要求与聚合物沥青的性能

聚合物改性沥青特性	聚合物改性剂需要具备的功能
高温时硬,低温时软	低的温度敏感性
和骨料黏结性强	改性后沥青对骨料黏结性强
切实可行	在沥青中分散性好或溶解度合适
储存稳定性好	和沥青相容性好
耐用(抗老化和抗疲劳性强)	热稳定性强、对时间响应稳定
可再利用性	最终产品可回收性强
经济效益好	成本低
环境友好	生产和使用中对环境破坏少

新型改性剂需联系聚合物改性沥青的性能,胶乳的制备也是改性乳化沥青的研究热点。余荣兵等^[29]制备的硫磺改性乳化沥青,因硫磺与沥青发生交联反应,生成大分子的含硫组分,使得沥青与乳化剂的匹配性降低,其储存稳定性低于硫磺与沥青物理共混所制得的乳化沥青。Yuliestyan 等^[30]将造纸工业的副产物木质素进行改性后制得的阳离子改性剂也应引起重视。

4 乳化剂对改性乳化沥青性能的影响

阴离子乳化剂由于与矿料排斥,近年来应用较

少,阳离子乳化剂应用较多,两性离子乳化剂也受到人们的关注,非离子型乳化剂主要用于和其他类型的乳化剂复配。沥青乳化剂的分子结构可形象的描述为极性头(亲水基团)加非极性尾(亲油基团),形成一端明显亲水,另一端明显亲油的不对称结构。加入乳化剂后,乳化剂的 2 个基团产生定向排列,将油水 2 个界面连接起来,从而防止它们之间的相互排斥的作用,搅拌分散后,沥青可以以微粒形式稳定地分散于水中。

沥青乳化剂是表面活性剂的一种,评价乳化剂的乳化能力是其亲水亲油平衡(HLB)值^[31],其应在 8~18 之间。在乳化剂溶液中添加无机或有机酸,调整 pH^[32],对沥青的乳化、破乳和乳液的性能常常产生一定的影响,乳化剂的用量对乳化沥青的流变性质影响较大。在乳化剂浓度适当增加条件下,乳化剂分子聚集到水表面上,从而使表面张力下降。当达到临界胶束浓度(CMC)条件下,形成胶束或胶团。此时再继续增加乳化剂浓度,表面张力不再下降,使乳液中的胶束数不断增加。乳化沥青只是使用过程中的一种暂有形式,若要使沥青乳液在路面上发挥结合料的作用,一定要使沥青从水相中分离出来,许多微小的沥青颗粒相互聚结,成为连续整体薄膜,由于离子电荷的吸附和水分的蒸发产生分解破乳^[33]。在乳化剂中导入功能性官能团如胺、酰胺、咪唑啉等是乳化剂的发展方向。张静等^[34]开发了一组 A 剂、B 剂,通过 A 剂、B 剂之间的反应及与沥青、乳化剂和添加剂之间的反应,能大幅度提高含砂雾封层养护技术所使用的改性乳化沥青的黏度达到 105mPa·s 左右,具体黏度可以根据用途进行调整。

5 结语

改性乳化沥青集乳化沥青和改性沥青的优点于一体,而且弥补了两者的不足。改性乳化沥青的 3 种制备工艺各有优缺点,具体选择哪种应根据自身设备情况选用不同的改性工艺。现行的沥青性能评价指标不一定适合于改性乳化沥青,应加强改性乳化沥青性能评价指标的研究。不同种类的改性剂具有不同的改性效果,而同一类改性剂也会由于与沥青的相容性、用量、粒度分布等因素的差异产生不同的改性效果,反应性聚合物改性沥青和纳米复合材料改性沥青是未来的发展方向,以望解决现行的聚合物改性沥青的缺点。

在乳化剂中导入功能性官能团如胺、酰胺、咪唑

啉等是乳化剂的发展方向。乳化沥青的粒径对其性质的影响十分显著,如果实验室胶体磨生产的改性乳化沥青粒径明显大于生产用的乳化沥青,实验结果将对实际生产施工失去指导意义,造成施工困难和盲目,这些问题应引起施工单位的重视。

参考文献

- [1] 沥青生产与应用技术手册编委会. 沥青生产与应用技术手册[M]. 北京: 中国石化出版社, 2010, 108-133.
- [2] 中华人民共和国交通部. 公路沥青路面施工技术规范: JTG F40—2004[S]. 北京: 人民交通出版社, 2004.
- [3] 虎增福. 道路用乳化沥青的生产与应用[M]. 北京: 人民交通出版社, 2012, 34-53.
- [4] 张芹芹. SBS改性沥青的乳化对其应用性能影响的研究[D]. 青岛: 中国石油大学(华东), 2012.
- [5] 黄颂昌, 徐剑, 秦永春. 改性乳化沥青与微表处技术[M]. 北京: 人民交通出版社, 2010, 47-62.
- [6] 任玉飞, 刘金景, 张玉贞, 等. SBS改性乳化沥青研究进展[J]. 化工新型材料, 2016, 44(3): 20-22.
- [7] Cuadria A, Roman C, Garcia-moraless C, et al. Formulation and processing of recycled-low-density-polyethylene-modified bitumen emulsions for reduced-temperature asphalt technologies[J]. Chemical Engineering Science, 2016, 156: 197-205.
- [8] Zhang Q Q, Fan W Y, Wang T Z, et al. The Influence of emulsifier type on conventional properties, thermal behavior, and microstructure of styrene-butadiene-styrene polymer modified bitumen[J]. Petroleum Science and Technology, 2014, 32(10): 1184-1190.
- [9] Li H P, Zhao H, Liao K J, et al. A study on the preparation and storage stability of modified emulsified asphalt[J]. Petroleum Science and Technology, 2012, 30(7): 699-708.
- [10] 李桂钊, 吕玉超, 张玉贞. 改性乳化沥青的生产与应用[J]. 石油沥青, 2016, 30(1): 68-72.
- [11] 袁世刚. 水性环氧树脂改性乳化沥青试验研究[J]. 市政技术, 2016, 34(2): 189-192.
- [12] Polacco G, Filippi S, Merusi F, et al. A review of the fundamentals of polymer-modified asphalts: asphalt/polymer interactions and principles of compatibility[J]. Advances in Colloid and Interface Science, 2015, 224: 72-112.
- [13] 日本アスファルト乳剂协会. JEAAS[M]. 东京: 日本アスファルト乳剂协会, 2011, 29-68.
- [14] 王红, 王子军, 王翠红, 等. SBS改性乳化沥青储存稳定性研究[J]. 石油学报(石油加工), 2013, 29(6): 1009-1014.
- [15] 孙思萌, 李晓林, 郑广宇, 等. 纳米蒙脱土改性乳化沥青的制备与性能研究[J]. 材料导报 B(研究篇), 2015, 29(1): 129-132.
- [16] 杨炎生, 柳浩, 李恩光, 等. 乳化条件对高黏改性乳化沥青储存稳定性的影响[J]. 石油炼制与化工, 2017, 48(5): 27-30.
- [17] 肖晶晶, 蒋玮, 王振军. 改性乳化沥青残留物性能检验与评价体系研究[J]. 武汉理工大学学报, 2010, 32(14): 70-74.
- [18] 杜晓博, 彭坤, 张宏超. 采用动态流变剪切方法评价改性乳化沥青高温性能的研究[J]. 华东交通大学学报, 2014, 31(4): 1-5.
- [19] 田尚斌, 牛晓伟. 乳化沥青残留物获取方法浅析[J]. 上海公路, 2014(1): 61-63.
- [20] McNally T. Polymer modified bitumen properties and characterisation[M]. London: Woodhead Publishing Limited, 2011, 25-42.
- [21] Abd El-Rahman A M M, El-Shafie M, Abo-Shanab Z L, et al. Modifying asphalt emulsion with different types of polymers for surface treatment applications[J]. Petroleum Science and Technology, 2017, 35(14): 1473-1480.
- [22] 日本アスファルト乳剂协会. JEAAS[M]. 东京: 日本アスファルト乳剂协会, 2011, 12-98.
- [23] 井町弘光. 最近の改質アスファルトの動向と今後の課題[J]. 改質アスファルト, 2002, 18: 8-15.
- [24] Sun D Q, Lu W M. Phase morphology of polymer modified road asphalt[J]. Petroleum Science and Technology, 2006, 24(7): 839-849.
- [25] Carrera V, Cuadri A A, Garcia-Morales M, et al. The development of polyurethane modified bitumen emulsions for cold mix applications[J]. Materials and Structures, 2015, 48(10): 3407-3414.
- [26] Zhou X L, Wang F W, Yuan X L, et al. Usage of slurry oil for the preparation of crumb-rubber-modified asphalt emulsions[J]. Construction and Building Materials, 2015, 76: 279-285.
- [27] Zhu J Q, Birgisson B, Kringos N. Polymer modification of bitumen: advances and challenges[J]. European Polymer Journal, 2014, 54: 18-38.
- [28] Fang C Q, Yu R E, Liu S L, et al. Nanomaterials applied in asphalt modification: a review[J]. Journal of materials science & technology, 2013, 29(7): 589-594.
- [29] 余荣兵, 高淑美, 许金山, 等. 硫磺改性乳化沥青的制备及其储存稳定性研究[J]. 石油炼制与化工, 2017, 48(5): 21-26.
- [30] Yuliestyan A, Garcia-Morales M, Moreno E, et al. Assessment of modified lignin cationic emulsifier for bitumen emulsions used in road paving[J]. Materials & Design, 2017, 131: 242-251.
- [31] Ai-Sabagh A M. The relevance HLB of surfactants on the stability of asphalt Emulsion[J]. Colloids and Surfaces A(Physicochemical and Engineering Aspects), 2002, 204(1/3): 73-83.
- [32] Mercado R A, Salager J L, Salager J L, et al. Breaking of a cationic amine oil-in-water emulsion by pH increasing: rheological monitoring to modelize asphalt emulsion rupture[J]. Colloids and Surfaces A(Physicochem Eng Aspects), 2014, 458: 63-68.
- [33] Forbes A, Haverkamp R G, Robertson T, et al. Studies of the microstructure of polymer-modified bitumen emulsions using confocal laser scanning microscopy[J]. Journal of Microscopy, 2001, 204(3): 252-257.
- [34] 张静, 宁爱民, 陈保莲, 等. 凝胶状高黏改性乳化沥青的制备及应用[J]. 石油沥青, 2017, 31(4): 27-30.

收稿日期: 2018-08-10

修稿日期: 2019-10-16