废旧电池粉末/SBR/PU复合改性沥青高温性能 及协同机理

陈 翔*, 聂忆华#, 鲍俊霖, 吴谨辰, 俞光磊, 梁政午, 杜泓毅

湖南科技大学土木工程学院,湖南 湘潭

收稿日期: 2025年5月25日; 录用日期: 2025年6月17日; 发布日期: 2025年6月26日

摘要

为解决废旧电池回收再利用与路用沥青材料性能提升的双重需求,研究通过创造性地将废旧电池粉末 (Waste Battery Powder, WBP)、丁苯橡胶(Styrene-Butadiene Rubber, SBR)与聚氨酯(Polyurethane, PU)混合加入基质沥青,成功制备了一种新型的WBP/SBR/PU复合改性沥青材料。借助多重应力蠕变恢 复(Multiple Stress Creep Recovery, MSCR)试验以及傅里叶变换红外光谱(Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FTIR)分析,全面探究了该材料在未老化、短期老化(Rolling Thin Film Oven Test, RTFOT) 以及长期老化(Pressure Aging Vessel, PAV)状态下的高温性能和微观作用机理。研究结果显示,相较于 基质沥青,WBP/SBR/PU复合改性沥青在各个老化阶段的高温性能均得到了显著提升。在0.1 kPa应力 水平下,蠕变恢复率R分别提高了348%(未老化)和142%(短期老化);在3.2 kPa应力水平下,蠕变恢复 率R分别增加了673%(未老化)和235%(短期老化)。此外,不可恢复蠕变柔量J_{nr}大幅降低,长期老化后 在 0.1 kPa应力水平下的J_{nr}值降幅为89.5%,优于基质沥青80.6%的降幅。进一步分析发现, WBP/SBR/PU复合改性沥青的应力敏感性指标Rdig和Jardig和在长期老化后分别下降了23.5%和13.7%,展 现出其在高温条件下更优的抗老化性能。通过FTIR分析,揭示了WBP/SBR/PU复合改性沥青的微观协同 作用机理。SBR与PU通过物理共混以及氢键作用,增强了沥青的弹性模量;而WBP作为一种功能性填料, 显著提升了界面粘结性能。这种协同效应使得WBP/SBR/PU复合改性沥青在高温重载场景下展现出低应 力敏感性和更优的抗老化性能。

关键词

改性沥青,老化性能, MSCR试验, FTIR

^{*}第一作者。

[#]通讯作者。

文章引用:陈翔, 聂忆华, 鲍俊霖, 吴谨辰 俞光磊, 梁政午, 杜泓毅. 废旧电池粉末/SBR/PU 复合改性沥青高温性能 及协同机理[J]. 土木工程, 2025, 14(6): 1534-1545. DOI: 10.12677/hjce.2025.146165

Analysis of the High-Temperature Performance and Micro-Mechanism of Waste Battery Powder/SBR/PU Composite Modified Asphalt

Xiang Chen*, Yihua Nie#, Junlin Bao, Jinchen Wu, Guanglei Yu, Zhengwu Liang, Hongyi Du

School of Civil Engineering, Hunan University of Science and Technology, Xiangtan Hunan

Received: May 25th, 2025; accepted: Jun. 17th, 2025; published: Jun. 26th, 2025

Abstract

To address the dual demands of recycling and reusing waste batteries and enhancing the performance of road asphalt materials, a novel WBP/SBR/PU composite modified asphalt material was successfully prepared by creatively blending waste battery powder (WBP), styrene-butadiene rubber (SBR), and polyurethane (PU) into the base asphalt. Through multiple stress creep recovery (MSCR) tests and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) analysis, the high-temperature performance and microscopic interaction mechanism of this material in unaged, short-term aged (Rolling Thin Film Oven Test, RTFOT), and long-term aged (Pressure Aging Vessel, PAV) states were comprehensively investigated. The research results show that compared with the base asphalt, the high-temperature performance of the WBP/SBR/PU composite modified asphalt has been significantly improved at all aging stages. At a stress level of 0.1 kPa, the creep recovery rate R increased by 348% (unaged) and 142% (short-term aged), respectively; at a stress level of 3.2 kPa, the creep recovery rate R increased by 673% (unaged) and 235% (short-term aged), respectively. In addition, the non-recoverable creep compliance Inr was significantly reduced, with a decrease of 89.5% at a stress level of 0.1 kPa after long-term aging, which is better than the 80.6% decrease of the base asphalt. Further analysis revealed that the stress sensitivity indices R_{diff} and J_{nrdiff} of the WBP/SBR/PU composite modified asphalt decreased by 23.5% and 13.7%, respectively, after longterm aging, demonstrating its superior anti-aging performance at high temperatures. Through FTIR analysis, the microscopic synergistic interaction mechanism of the WBP/SBR/PU composite modified asphalt was revealed. SBR and PU enhanced the elastic modulus of the asphalt through physical blending and hydrogen bonding, while WBP, as a functional filler, significantly improved the interfacial bonding performance. This synergistic effect enables the WBP/SBR/PU composite modified asphalt to exhibit low stress sensitivity and superior anti-aging performance in high-temperature and heavy-load scenarios.

Keywords

Modified Asphalt, Aging Performance, MSCR Test, FTIR

Copyright © 2025 by author(s) and Hans Publishers Inc. This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0). http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/

Open Access

1. 引言

在过去的一个多世纪以来,电池作为一种重要的储能装置,因其低成本、安全稳定、高转换效率和 良好的环境适应性等特点,在电子产品和电动汽车等领域得到广泛应用[1]。然而随着各类电池的普及和 推广,这将不可避免产生大量废旧电池垃圾。预计到 2025 年,我国废旧动力电池的累计重量将达到 104 万吨,而到 2030 年,这一数字预计将增至 350 万吨[2]。并且电池材料中的重金属元素等有害物质对环境 和人体健康造成了严峻威胁[3],所以寻找能够有效处理电池回收并再利用的技术就显得尤为重要。

范柳鹏等[4]在基质沥青中加入了废旧电池粉末(WBP),有效提高了基质沥青的高温稳定性和水稳定性,低温性能略有下降。李明诗等[5]通水浸 - 煅烧 - 真空铝热还原工艺,能够回收废旧碱性锌锰电池中99%钾元素和98%以上锌元素。Chen W S 等[6]利用硫酸和抗坏血酸作为浸出剂,D₂EHPA 作为萃取剂,对电极粉末进行还原浸出,制备出产品纯度均超过98%的 MnO₂和 ZnO。

为了全面提高 WBP 改性沥青的综合性能和有效回收废旧电池,本文通过引入丁苯橡胶(SBR)来改善低温性能,以及聚氨酯(PU)来增强弹性恢复能力,制备 WBP/SBR/PU 复合改性沥青,做到物化协同改性。 基于 MSCR 试验(多重应力蠕变恢复),开展沥青的高温性能研究,全面评估沥青在重载或复杂应力水平 下的高温性能(如抗车辙、抗老化)和应力敏感性能,填补了前者仅关注单一应力水平的不足,具有更加贴 近实际工况的优点,并辅之以傅里叶红外光谱技术(FTIR)进行沥青微观改性机理分析。研究发现, WBP/SBR/PU 复合改性沥青高温稳定性、抗老化能力和应力敏感性显著提升,这为废旧电池的回收利用 和 WBP/SBR/PU 复合改性沥青性能评估提供重要参考。

2. 试验材料

2.1. 材料

采用 70 号基础沥青,依照《公路工程沥青与混合料试验规程》(JTG E20-2011)执行基本性能检测,相关技术参数详见表 1。

技术指标	单位	试验结果	技术要求	试验方法
软化点	°C	47	≥46	T0606-2011
25℃针入度	0.1 mm	69.5	60~80	T0604-2011
15℃延度	cm	140	≥100	T0605-2011

Table 1. Main technical indexes of 70 A matrix asphalt 表 1. 70 A 基质沥青主要技术指标

2.2. 制备工艺

首先,从市场上回收废旧的电池,应注意选择同类电池来尽可能减少因成分差异而造成的试验干扰; 接着,去除电池外壳和碳棒,保留黑色的固体粉末;然后,将粉末放入研磨机进行充分研磨,将研磨后 的粉末通过 0.075 mm 的筛网;最后,将 0.075 mm 筛下的粉末放入烘箱,在 140℃下烘烤 30~40 min,冷 却后即可得到最终的电池粉末成品。

依据文献[7]-[9], SBR 改性剂的掺量在不超过 5%时,随着掺量增大,沥青的软化点升高、延度提高、 针入度下降,低温性能得到改善;但在 SBR 改性剂超过 5%时,颗粒逐渐聚集形成连续网状结构,可能 导致胶体体系稳定性下降;加之 SBR 与沥青的相容性欠佳,可优先选择不超过 5%掺量制备 SBR 改性沥 青。 PU 在一定范围内可以有效提高沥青的性能,已有研究[10]分析了 PU 改性剂量在 3%、5%、7%、9% 时对于沥青的性能影响,发现 PU 含量在 7%以下时,随着其比例上升,改性沥青的软化点上升而针入度 降低;但当 PU 掺量 >7%时,增大掺量则对 PU 改性沥青的性能有负面影响。PU 的制备温度在 150℃左 右,剪切速率保持在 3000 rad/s 左右时,其改性效果最佳[11] [12]。

根据前人的研究和课题组的早期实验,随着 WBP 的掺量逐渐增大,对沥青的低温延度性能会有较大 不利影响[4],这说明为了提高 WBP/SBR/PU 复合改性沥青的低温性能,WBP 的掺量不宜过大。另一方 面,WBP 中的成分以金属化合物为主[3],这需要较高的剪切速度和较长时间相互配合,以此促使金属化 合物与沥青的有效融合,尽可能发挥 WBP 起到的填料作用[13] [14]。

课题组根据前人的研究,首先进行了 SBR-WBP 复合改性沥青基本性能实验测试,具体数据可见下表 2。

性能指标		软化点	延度
WBP + SBR 掺入量	(135℃, 单位: mpa·S)	(5℃, 5 cm/min, 单位: ℃)	(5°C, 5 cm/min, 单位: cm)
0% SBR + 0% WBP	1950	46	10.3
0% SBR + 6% WBP	2010	51.5	5.5
0% SBR + 9% WBP	2060	55.5	3.6
0% SBR + 12% WBP	2150	64.0	2.7
2% SBR + 0% WBP	1870	51.1	47.0
2% SBR + 6% WBP	1870	57.3	6.4
2% SBR + 9% WBP	1960	62.3	5.2
2% SBR + 12% WBP	2040	62.2	4.7
3% SBR + 0% WBP	1400	48.0	71.0
3% SBR + 6% WBP	2010	60.3	6.6
3% SBR + 9% WBP	1820	59.3	5.5
3% SBR + 12% WBP	1610	58.0	6.7
4% SBR + 0% WBP	1160	48.3	89.2
4% SBR + 6% WBP	1700	63.2	10.1
4% SBR + 9% WBP	1900	62.3	7.3
4% SBR + 12% WBP	2170	64.3	5.6

Table 2. Basic properties of SBR-WBP composite modified asphalt 表 2. SBR-WBP 复合改性沥青基本性能

实验发现,SBR-WBP 复合改性沥青的软化点和黏度能够满足规范需求,但延度性能存在不足。且随着 WBP 的掺量逐渐增大,对沥青的低温延度性能会有较大不利影响[4],这说明为了提高 WBP/SBR/PU 复合改性沥青的低温性能,WBP 的掺量不宜过大。另一方面,WBP 中的成分以金属化合物为主[3],这 需要较高的剪切速度和较长时间相互配合,以此促使金属化合物与沥青的有效融合,尽可能发挥 WBP 起到的填料作用[13] [14]。

为进一步优化延度性能,通过引用 PU 实现双重作用基质:一方面,PU 分子中的氨基甲酸酯基团(-NHCOO-)与沥青含氧官能团反应形成的氢键,可以增强了分子间作用力;另一方面,PU 的柔性链段与

SBR 的弹性网络能够发挥协同作用,充当 SBR 的辅助剂。将 3%、6%、9%、12%的 PU 掺入到 SBR-WBP 复合改性沥青,其中 SBR 和 WBP 的掺入量根据之前的分析分别选择为 4%和 1%,进行延度实验测试,确认最佳 PU 掺入量。具体可见表 3。

Table 3. Elongation (5°C, 5 cm/min) 表 3. 延度(5℃, 5 cm/min)

PU 掺入量	3%	6%	9%	12%
延度/cm	14.6	20.2	13.2	11.8

实验表明,当 PU 掺量为 6%时,WBP/SBR/PU 复合改性沥青的 5℃延度值较其他掺入量的提升最为 明显,表明 PU 的掺入可以有效弥补了 WBP 的负面影响。

基于上述探究,WBPWBP/SBR/PU 复合改性沥青的制备工艺为:首先,基质沥青在 140℃下加热至 融化,随后掺入 4% SBR,在保温电热板上以 160℃温度,2000 r/min 的速率剪切 20 min,放入烘箱保温 10 min,制得 SBR 改性沥青;其次,将 1%成品电池粉末与 6% PU 液体加入至 SBR 改性沥青,充分混合 搅拌后放置在保温电热板上,在 160℃ ± 5℃,4000 r/min 的速率高速剪切 45 min,再以 1500 r/min 低速 剪切 10 min 去除气泡;最后,在 160℃条件下烘烤 30 min,即可制得 WBP/SBR/PU 复合改性沥青。

3. 高温性能试验方法

3.1. 老化试验

本研究按照《公路工程沥青及沥青混合料试验规程》(JTG E20-2011),对沥青实施老化试验。短期老 化试验借助 LBH-1 型沥青旋转薄膜烘箱(RTFOT),将老化瓶内沥青质量严格控制在(35.0±0.5)g,老化温 度设定为 163℃,老化时长为 85 min。长期老化试验则采用 PAV-1 型压力老化试验仪,盘中沥青质量为 (50.0±0.5)g,老化温度为 100℃,老化时长为 24 h。

3.2. MSCR 试验

本研究参照《公路工程沥青及沥青混合料试验规程》(JTG E20-2011),对六种沥青样本(包括未老化、 短期老化、长期老化的基质及复合改性沥青)进行了动态剪切流变实验,实验温度控制在 64℃。

针对这六种样本,在 0.1 kPa 与 3.2 kPa 两种应力级别下,实施了连续的"加载-卸载"循环测试。 每个样本的测试持续 300 秒,包含 30 个周期,前 20 个周期在 0.1 kPa 下进行,后 10 个周期在 3.2 kPa 下 进行,每个周期由 1 秒的加载蠕变和 9 秒的卸载恢复阶段组成。需注意的是,前 10 个周期作为设备调 试,不参与数据分析。

利用 DSR 设备记录循环周期中的应力应变数据。依据 ASTM D7405-15 标准,从 MSCR 实验中得出 不可恢复蠕变柔量 *J*_{nr} 和蠕变恢复率 *R* 两个关键参数。在不同应力水平下,可计算出 *R*_{0.1}、*R*_{3.2}、*J*_{nr0.1}、 *J*_{nr3.2}、*R*_{diff}、*J*_{nrdiff}等参数,计算公式如下:

$$R = \frac{\varepsilon_{\rm c} - \varepsilon_{\rm r}}{\varepsilon_{\rm c} - \varepsilon_{\rm 0}}$$

$$J_{nr} = \frac{\varepsilon_{\rm r} - \varepsilon_{\rm 0}}{\tau}$$

$$R_{diff} = \frac{\left(R_{0.1} - R_{3.2}\right) \times 100\%}{R_{0.1}}$$

$$J_{nrdiff} = \frac{\left(J_{nr3.2} - J_{nr0.1}\right) \times 100\%}{J_{nr0.1}}$$

式中: ε_0 、 ε_c 、 ε_r 分别表示加载周期内的初始应变、峰值应变和残余变形, τ 为加载周期的应力水平。 $J_{nr0.1}$ 、 $J_{nr3.2}$ 分别是 0.1 kPa 和 3.2 kPa 应力下 10 次蠕变恢复周期的 J_{nr} 平均值; $R_{0.1}$ 、 $R_{3.2}$ 分别是相应应力下的 R平均值。 R_{diff} 、 J_{nrdiff} 作为应力敏感性指标。

4. 结果及讨论

4.1. 高温性能分析

4.1.1. 应变变化规律

图 1 展示了基质沥青及 WBP/SBR/PU 复合改性沥青在不同老化状态下,于 0.1 kPa 与 3.2 kPa 应力条件下的形变变化趋势。



图 1. 老化对沥青应变的影响

由图1可知,同等条件下,基质沥青和WBP/SBR/PU复合改性沥青的应变均随老化程度增加而减小,随应力水平增加而明显增大。导致此等现象的原因有多种,一方面可能是由于老化程度的增加,使得沥青的表面由粗糙转向平滑,内部应力由局部集中转向均匀分布,从而限制了应变的产生。另一方面,在老化过程中,沥青中的轻质组分由于逐渐挥发而持续下降,重质组分则相对增加,有效提高了沥青的粘度和弹性模量,并且老化还会使沥青分子链之间发生交联、氧化等反应,增强了分子间作用力,这导致沥青抗流动变形能力得到增强,应变也随之减小。

在相同应力条件及老化程度下,WBP/SBR/PU 复合改性沥青的应变值显著低于基质沥青,表明WBP/SBR/PU 复合改性沥青的高温抗变形能力优于基质沥青。分析原因可能是当沥青在高温条件下体积 会发生膨胀,分子间的间距增大,而WBP 作为一种填料可以充当分子间荷载传递的介质,辅助荷载连续 传递,另外WBP 中的碳颗粒与金属氧化物可以起到吸附沥青的作用,致使沥青中轻质组分减少,重组分 含量相对增加,沥青黏度增大,使其更不容易产生变形。

每轮周期荷载作用下,基质沥青与WBP/SBR/PU复合改性沥青在初始加载秒内的蠕变行为表现趋同。 应力移除后,二者的形变恢复程度极低,残余应变与初始值基本一致,弹性成分近乎完全丧失。这是因 为在荷载作用下,两种沥青的蠕变主要表现为粘性流动[15],而改性剂的掺入对其延迟弹性变形改善效果 有限。

在图 2 中,不同老化状态下,WBP/SBR/PU 复合改性沥青于 0.1 kPa、3.2 kPa 两种应力水平时,均显

示出比基体沥青更卓越的弹性恢复性能。特别是在经历短期与长期老化后,其 R 值远超基体沥青,这充 分证明了 WBP/SBR/PU 复合改性沥青在弹性恢复与抗老化方面相较于基体沥青具有显著优势。短期老化 后,在 0.1 kPa 应力条件下,复合改性沥青的 R_{0.1}值相当于基体沥青的 4.48 倍,增长幅度 348%;在 3.2 kPa 应力条件下, R_{3.2}值是 3.17%,为基体沥青的 7.73 倍,增长幅度 673%。长期老化后,在 0.1 kPa 应力 条件下, R_{0.1}值为 32.43%,是基体沥青的 2.42 倍,增长幅度 142%;在 3.2 kPa 应力条件下, R_{3.2}值为 14.82%,是基体沥青的 3.35 倍,增长幅度 235%。由此可见,无论处于何种应力水平与老化状态,复合 改性沥青均能展现出更强的弹性恢复能力。此外,其抗老化性能也十分出色, R 值变化幅度较小,具备较 强的高温稳定性,能够有效抵御永久变形。同时,该复合改性沥青对应力变化的适应性良好,可适用于 多种交通荷载条件,尤其在重载交通以及高温环境之下,优势更为明显。



 Figure 2. Effect of aging on the creep recovery rate of asphalt R

 图 2. 老化对沥青蠕变恢复率 R 值的影响

R_{diff} 是衡量沥青的弹性稳定性可通过敏感性指标评估,数值降低显示其抗变形能力提升。研究表明[15],具备优异弹性的沥青材料在高温或重载条件下,展现出更持久的抗疲劳性能与更强的承载能力。

在图 3 中,WBP/SBR/PU 复合改性沥青在不同老化阶段均表现出优异的高温稳定性以及较低的应力 敏感性。在未经老化处理时,其 *R_{diff}*值略高于基质沥青,不过二者之间的差值微乎其微,这表明在初始 状态下,二者对应力变化的敏感程度基本相当。经过短期老化处理后,WBP/SBR/PU 复合改性沥青的 *R_{diff}* 值相较于基质沥青,减少了 14.78%,这反映出其在短期老化后对应力变化的敏感性更弱,高温性能也更 为稳定。当经历长期老化后,WBP/SBR/PU 复合改性沥青的 *R_{diff}*值相较于基质沥青,进一步减少了 23.47%, 二者差距进一步拉大,这说明复合改性沥青在长期使用过程中能够维持出色的高温稳定性以及良好的抗 老化性能。

4.1.2. 不可恢复蠕变柔量 J_{nr}

*J*_{nr}指标表征了材料在蠕变试验中产生的永久性应变,反映了其不可逆变形特性。在沥青性能研究中, 该参数被广泛应用于测定材料在持续荷载作用下的抗永久变形性能及变形特性。随着 *J*_{nr}值的增加,沥青 在循环荷载下的塑性变形加剧,高温抗变形性能显著降低[15] [16]。图 4 展示了基质沥青与 WBP/SBR/PU 复合改性沥青在不同老化程度下的 *J*_{nr}值变化趋势。



Figure 3. The *R*_{diff} value varies with the degree of aging 图 3. *R*_{diff} 值随老化程度的变化





在 0.1 KPa 应力作用下,WBP/SBR/PU 复合改性沥青的 J_n 值由未老化的 657.7 Pa⁻¹降低至长期老化 后的 69.3 Pa⁻¹,下降幅度高达 89.5%,相比之下,基质沥青的 J_n 值从 696.4 Pa⁻¹降至 134.6 Pa⁻¹,降幅为 80.6%。在 3.2 KPa 应力条件下,随着 WBP/SBR/PU 复合改性沥青的 J_n 值从 743.3 Pa⁻¹降至 88.5 Pa⁻¹,降幅达 88.1%,而基质沥青的 J_n 值从 781.1 Pa⁻¹降至 161.7 Pa⁻¹,降幅为 79.3%。这些结果表明,在不同应 力水平下,WBP/SBR/PU 复合改性沥青均显示出更出色的抗变形性能,且在长期老化后仍能维持优异的 性能,明显优于基质沥青。

由图 5 可知,WBP/SBR/PU 复合改性沥青在不同老化状态下表现出优异的应力敏感性和稳定性。在 短期老化状态下,其 J_{nrdiff}值高达 31.5%,显著高于基质沥青的 11.8%,是其 2.67 倍,这说明其对应力变 化的敏感性更低,性能更加稳定。长期老化后,复合改性沥青的 J_{nrdiff}值为 27.8%,依然高于基质沥青的 20.2%,是其 1.38 倍,这进一步证实了其在长期使用过程中能够保持出色的应力适应性。这表明, WBP/SBR/PU 复合改性沥青在面对高温和重载交通的挑战时,能够展现出更强的抗变形能力和更长的疲 劳寿命,使其成为道路建设与维护的更优选择。



Figure 5. *J*_{nrdiff} value changes with the degree of aging 图 5. J_{nrdiff} 值随老化程度的变化

4.2. 微观试验结果及分析

通过采用 Term Nicolet 红外光谱仪,来对废电池粉末、PU、SBR、基质沥青以及 WBP/SBR/PU 复合 改性沥青的红外光谱图谱进行获取,其中,扫描范围设定为 600~4000 cm⁻¹,扫描次数为 32 次,并且分 辨率为 4 cm⁻¹。FTIR 红外光谱特征见图 6。



Figure 6. Infrared spectrum 图 6. 红外光谱图

4.2.1. 化学键及官能团变化分析

通过红外光谱图进行特征峰分析,具体分析结果可见下表 4 中,可以发现 WBP/SBR/PU 复合改性沥 青的官能团协同作用效果显著,其改性机理主要是以物理混合改性为主,伴随着轻微的化学反应。在 1700 cm⁻¹附近处,PU 的氨基甲酸酯基团-NHCOO-可能与沥青氧化生成的含氧基团发生作用,生成氢键,使得 C=O 峰增强和偏移,这说明可能伴随着微弱的化学反应。
 Table 4. The positions of characteristic peaks before and after the modification of the modifier and asphalt and the corresponding functional groups

分析对象	波数/cm ^{−1}	对应化学建/官能团	参考文献
WBP	3389	N-H 伸缩振动	[17]
WBP	2918	C-H 伸缩振动	[18]
	2957	苯乙烯单元中单取代苯环的 C-H 面外弯曲振动	[10] [21]
SDK	964	反式聚丁二烯的 C-H 面外弯曲振动	[19]-[21]
PU	1720	氨基甲酸酯中 C=O 伸缩振动,形成氢键	[22] [24]
	1534	N-H 弯曲振动	[22]-[24]
	2918	物和信 忆(C 口)的伸缩振动峰	
	扩象 波数/cm ⁻¹ 对应化学建/官能团 P 3389 N-H 伸缩振动 2918 C-H 伸缩振动 2957 苯乙烯单元中单取代苯环的 C-H 面外弯曲振动 964 反式聚丁二烯的 C-H 面外弯曲振动 964 反式聚丁二烯的 C-H 面外弯曲振动 1720 氨基甲酸酯中 C=O 伸缩振动,形成氢键 1534 N-H 弯曲振动 2918 他和烷烃(C-H)的伸缩振动峰 2851 物和烷烃(C-H)的伸缩振动峰 187 CH ₂ /CH ₃ 的弯曲振动 1375 809 第香环邻位取代 C-H 面外弯曲振动		
基质沥青 WBP/SBR/PU 复合改性沥青	1600	芳香环(C=C)的伸缩振动	
	1457		[25]-[27]
	1375	CH2/CH3 的号曲振动	
	809	芳香环邻位取代 C-H 面外弯曲振动	

表 4. 改性剂与沥青改性前后特征峰位置和所对应的	基团

SBR 在 964 cm⁻¹处的反式聚丁二烯 C-H 面外振动峰保持稳定,这表明 SBR 的弹性网络通过堆积作 用与 PU 的刚性链段形成了物理交联结构。

WBP 的 3389 cm⁻¹ 处 N-H 振动峰与基质沥青 2851 cm⁻¹ 处的烷烃 C-H 峰没有出现重叠,这证实了金 属氧化物填料通过其表面羟基(-OH)与沥青中的轻质组分发生了吸附作用。

4.2.2. 分子结构及相容性分析

在 WBP/SBR/PU 改性沥青体系中,引入 SBR 与 PU 令分子结构更为复杂。通过光谱检测,观察到两 者的典型峰位在改性沥青中并存,相对位置及强度保持稳定,显示出良好的兼容性,能共同作用,增强 性能。比如,SBR 的橡胶链能提高沥青的弹性和韧性,而 PU 的氨基甲酸酯基团能与沥青形成氢键,增 强其内聚力和耐高温性。这种兼容性或许是因为分子链的活动性及与沥青的适应性好,有助于形成均一 的微观结构,防止相分离,从而提升整体性能。

WBP 的引入可能对这种兼容性产生不良影响。其特有的化学性质在沥青中类似填料,一方面提升了 粘度和刚性,另一方面可能会破坏 SBR 和 PU 与沥青的互动平衡。然而,光谱数据揭示,WBP 的特征峰 并未与沥青或其他改性剂的峰异常重叠或偏移,表明其不良影响有限,或许 SBR 和 PU 的协同效应能够 补偿,维持改性沥青微观结构的稳定性。

4.2.3. 微观结构与宏观性能关联性分析

从细微结构视角分析,引入 SBR、PU 和 WBP 后,沥青的分子构造及化学成分发生变化。SBR 的橡胶分子链构成弹性网状结构,增强了沥青低温条件下的抗裂性能。PU 的硬性基团与柔性链段相互作用,有效提升了沥青的高温稳定性和抗车辙特性。利用废旧电池粉末作为填料,在微观层面为沥青提供支撑架构,从而优化了其粘结性能及抗水损害能力。

5. 结论

1) WBP/SBR/PU 复合改性以物理共混为主,可能存在微弱的化学反应。SBR 和 PU 分别贡献弹性网

络与氢键交联,WBP 作为填料提升界面粘结,能较好地起到协同作用。

2) WBP/SBR/PU 复合改性沥青在长期老化后, 0.1 kPa 应力下 R 值(32.4%)为基质沥青的 2.42 倍, J_{nr} 值(69.3 Pa⁻¹)降低 89.5%,且应力敏感性指标 R_{diff}(54.3%)与 J_{nrdiff}(27.8%)分别优于基质沥青 19.7%和 7.7%, 表明其抗永久变形能力显著提升。

3) WBP/SBR/PU 复合改性沥青经历长期老化后,复合改性沥青的 R_{diff}值降幅达 23.5%, J_{mrdiff}值降幅 13.7%,表明其抗老化性能和耐久性能优于传统沥青,适用于高温及重载交通场景。

4) 本文也存在局限性,如未考虑不同掺配比例下高温性能变化规律,在低温抗裂性与自然紫外老化 方面尚缺乏深入研究,后续需结合多因素耦合影响下的研究分析。

基金项目

湖南省大学生创新训练计划项目,废池"沥"用——基于废旧电池粉末(WBP)改性沥青技术性能研究 (湘教通〔2024〕191(S20243425))。

参考文献

- [1] 赵丽维, 王粤, 王海波, 等. 2023 年中国电池市场分析[J]. 电池, 2024, 54(1): 9-13.
- [2] 许林艳, 冯雨瑶. 动力电池退役高峰将至回收产业能否迎来高光时刻[N]. 证券日报, 2025-01-23(B02).
- [3] Melchor-Martínez, E.M., Macias-Garbett, R., Malacara-Becerra, A., Iqbal, H.M.N., Sosa-Hernández, J.E. and Parra-Saldívar, R. (2021) Environmental Impact of Emerging Contaminants from Battery Waste: A Mini Review. Case Studies in Chemical and Environmental Engineering, 3, Article ID: 100104. <u>https://doi.org/10.1016/j.cscee.2021.100104</u>
- [4] 孟勇军, 范柳鹏, 陈菁, 等. 废旧电池粉末改性沥青的微观特性及其性能[J]. 中国公路学报, 2021, 34(10): 34-44.
- [5] 李明诗, 郭首义, 李浩东, 等. 废旧碱性锌锰电池综合回收钾、锌、锰[J]. 矿产保护与利用, 2020, 40(5): 134-137.
- [6] Chen, W.S., Liao, C.T. and Chang, C.H. (2018) Recovery of Zinc and Manganese from Spent Zn-Mn Batteries Using Solvent Extraction. *Key Engineering Materials*, 775, 427-433. <u>https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/kem.775.427</u>
- [7] 杨同伟. 丁苯胶乳改性乳化沥青常规性能及流变性能研究[J]. 粘接, 2022, 49(12): 31-35.
- [8] 郭栋. 丁苯橡胶 SBR 与 TLA 复合改性沥青与沥青混合料性能研究[D]: [硕士学位论文]. 长沙: 湖南大学, 2018.
- [9] 刘兵兵.SBR 改性剂对沥青及沥青混合料低温性能的影响研究[D]:[硕士学位论文]. 呼和浩特:内蒙古农业大学, 2018.
- [10] 张海伦,李博宇,牛鑫,等. 聚氨酯改性沥青制备工艺参数及其老化性能研究[J]. 公路交通技术, 2023, 39(5): 38-44.
- [11] 金鑫, 郭乃胜, 闫思檬, 等. 聚氨酯复合改性沥青的制备与性能研究[J]. 中国公路学报, 2021, 34(3): 80-94.
- [12] 方滢, 谢玮珺, 杨建华. 聚氨酯预聚物改性沥青的制备及其流变行为[J]. 功能材料, 2019, 50(6): 6197-6205.
- [13] 郑宇翔, 艾海城, 宁宏坤, 等. 硅藻土复配锰渣改性沥青制备工艺[J]. 上海公路, 2024(4): 157-161, 242.
- [14] Zhang, H., Gao, Y., Guo, G., Zhao, B. and Yu, J. (2018) Effects of ZnO Particle Size on Properties of Asphalt and Asphalt Mixture. *Construction and Building Materials*, 159, 578-586. https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.11.016
- [15] 刘圣洁,林钰,李梦然,等. 基于 MSCR 试验的温拌阻燃沥青高温性能评价与分级[J]. 材料导报, 2023, 37(9): 146-151.
- [16] 雷俊安,郑南翔,许新权,等. 基于多应力蠕变恢复试验的温拌沥青高温性能[J]. 江苏大学学报(自然科学版), 2020, 41(4): 459-465.
- [17] Farzana, R., Hassan, K. and Sahajwalla, V. (2019) Manganese Oxide Synthesized from Spent Zn-C Battery for Supercapacitor Electrode Application. *Scientific Reports*, 9, Article No. 8982. <u>https://doi.org/10.1038/s41598-019-44778-z</u>
- [18] Edwards, Y. and Redelius, P. (2003) Rheological Effects of Waxes in Bitumen. Energy & Fuels, 17, 511-520. <u>https://doi.org/10.1021/ef020202b</u>
- [19] Zhang, P., He, J. and Zhou, X. (2008) An FTIR Standard Addition Method for Quantification of Bound Styrene in Its Copolymers. *Polymer Testing*, 27, 153-157. <u>https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2007.09.004</u>

- [20] Hossain, Z., Zaman, M. and O'Rear, E.A. (2019) Chemical and Rheological Evaluation of Aging Properties of SBS and SBR Modified Bitumens. *Fuel*, 256, Article ID: 115904.
- [21] Zhang, H., Yu, J. and Wu, S. (2012) Effect of Ultraviolet Aging on Rheology, Chemistry and Morphology of SBS Modified Asphalt. *Materials & Design*, 36, 168-174.
- [22] Smith, B.C. (2023) Infrared Spectroscopy of Polymers XIII: Polyurethanes. Spectroscopy, 38, 14-16. <u>https://doi.org/10.56530/spectroscopy.fn3378a3</u>
- [23] Choi, S. (2002) Characteristics of the Pyrolysis Patterns of Styrene-Butadiene Rubbers with Differing Microstructures. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **62**, 319-330. <u>https://doi.org/10.1016/s0165-2370(01)00128-0</u>
- [24] Wu, S., Pang, L., Mo, L., Chen, Y. and Zhu, G. (2009) Influence of Aging on the Evolution of Structure, Morphology and Rheology of Base and SBS Modified Bitumen. *Construction and Building Materials*, 23, 1005-1010. <u>https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2008.05.004</u>
- [25] Petersen, J.C. (2009) Chemical Composition of Asphalt. Energy & Fuels, 23, 38-54.
- [26] Lesueur, D. (2009) The Colloidal Structure of Bitumen: Consequences on the Rheology and on the Mechanisms of Bitumen Modification. Advances in Colloid and Interface Science, 145, 42-82. <u>https://doi.org/10.1016/j.cis.2008.08.011</u>
- [27] Lu, X. and Isacsson, U. (1998) Chemical and Rheological Evaluation of Ageing Properties of SBS Polymer Modified Bitumens. Fuel, 77, 961-972. <u>https://doi.org/10.1016/s0016-2361(97)00283-4</u>