

文章编号:1007-9629(2021)06-1335-06

生物基稳定剂对SBS改性沥青性能的影响

耿立涛¹, 刘悦¹, 韩洪超², 张哲³, 韩方颜⁴

(1. 山东建筑大学 交通工程学院, 山东 济南 250101; 2. 山东高速股份有限公司, 山东 济南 250014;
3. 青岛科凯达橡塑有限公司, 山东 青岛 266109; 4. 德州公路事业发展中心, 山东 德州 253006)

摘要:采用自主研发的3种生物基稳定剂(A、B、C)制备了SBS改性沥青,在常规技术指标对比分析的基础上,以动态剪切流变(DSR)试验和弯曲梁流变(BBR)试验评价了沥青的高低温性能,以多应力重复蠕变(MSCR)试验评估了沥青的高温流变特性,并利用荧光显微试验分析了沥青的微观形态,同时进行了成本分析.结果表明:与商品硫磺稳定剂相比,生物基稳定剂能显著降低SBS改性沥青的135℃黏度,降幅达12.6%~25.8%;稳定剂A、C均具有改善沥青高温性能的优势,稳定剂A改善沥青低温性能略有优势;在改善高温流变性能方面,稳定剂A效果优异,稳定剂C与商品硫磺稳定剂各有优势,而稳定剂B效果不佳;稳定剂A可以促进SBS改性剂的分散;3种生物基稳定剂成本均与商品硫磺稳定剂相近.

关键词:生物基高分子稳定剂;SBS改性沥青;宏观性能;微观结构

中图分类号:U414.1

文献标志码:A

doi:10.3969/j.issn.1007-9629.2021.06.028

Effect of Bio-based Stabilizer to Technical Performance of SBS Modified Asphalt

GENG Litao¹, LIU Yue¹, HAN Hongchao², ZHANG Zhe³, HAN Fangyan⁴

(1. School of Transportation Engineering, Shandong Jianzhu University, Jinan 250101, China; 2. Shandong Expressway Co., Ltd., Jinan 250014, China; 3. Qingdao Cascada Polymer Co., Ltd., Qingdao 266109, China;
4. Dezhou Highway Development Center, Dezhou 253006, China)

Abstract: The SBS modified asphalt were prepared with three self-developed bio-based stabilizers (A, B, C). The general technical properties of these asphalt were tested and compared. Then the high-temperature and low-temperature performances of asphalt were especially evaluated by the dynamic shear rheological (DSR) test and the bending beam rheological (BBR) test. Besides, the high-temperature rheological properties of asphalt were evaluated by the multiple stress creep recovery (MSCR) test, and the microscopic morphology of asphalt was analyzed by the fluorescence microscopy test. The cost of these bio-based stabilizers was also compared with that of traditional sulfur stabilizer. Results show that bio-based stabilizers can reduce the 135℃ viscosity of SBS modified asphalt by 12.6%–25.8% compared with commercial sulfur stabilizer; while stabilizer A and C can improve high-temperature performance and stabilizer A have a slight advantage in improving low-temperature performance. SBS modified asphalt prepared with stabilizer A has excellent high-temperature rheological properties and stabilizer C and sulfur stabilizer have their own advantages, while stabilizer B is not effective; stabilizer A can promote the dispersion of SBS in asphalt; the costs of bio-based stabilizers are similar to that of sulfur stabilizer.

Key words: bio-based polymer stabilizer; SBS modified asphalt; macro property; micro structure

收稿日期:2020-07-16; 修订日期:2021-10-06

基金项目:山东省高等学校青创科技计划项目(2019KJG004);山东省自然科学基金重点项目(ZR2020KE007)

第一作者:耿立涛(1979—),男,辽宁法库人,山东建筑大学教授,硕士生导师,博士.E-mail:glt@sdjzu.edu.cn

SBS改性沥青因其良好的路用性能在道路工程中得到广泛应用,但其在热存储过程中易发生SBS改性剂与基质沥青相分离现象^[1-4]。由于硫磺对SBS改性沥青存储稳定性的提升有良好效果,在SBS改性沥青生产时常将硫磺粉或硫磺基材料作为稳定剂^[5-7]。然而,SBS改性剂对硫磺反应敏感,在SBS改性沥青生产时易发生过度交联而导致生产失败^[8],且高纯度硫磺粉容易闪爆,生成大量硫化物气体^[9-10]。因此开展具有环保优势的稳定剂研究工作,对于保证SBS改性沥青的稳定、安全生产,保护人员健康和环境等具有现实意义。

生物基材料具有功能多、环保、可再生和成本低等诸多优点,应用日益广泛^[10-11]。在工业与民用建筑领域,以生物基材料研制的改性水泥混凝土或相变储能材料等建筑材料,在保证或提升材料力学性能的同时,还可赋予其吸收二氧化碳、隔热等特殊功能,为行业绿色发展提供了有益支持^[12-15]。近年来学者们已开展了关于生物基改性沥青方面的研究工作,并取得了良好进展^[16-17],如发现生物基树脂可以赋予基质沥青较高的抗拉强度且不损失其塑性^[18],生物油可以提升SBS改性沥青的强度和低温性能^[19]等。然而,生物基材料在沥青改性领域的研究处于起步阶段,且尚无关于生物基稳定剂的研究报道。

鉴于此,本文以优选的生物基材料部分替代硫磺粉,设计3种生物基稳定剂,在常用生产配方与制备工艺下进行了SBS改性沥青的制备。通过对SBS改性沥青样品物理指标、PG分级指标、流变性能指

标及微观形态的对比分析,同时结合经济性分析,评估了生物基稳定剂用于SBS改性沥青工业生产的可行性。

1 试验

1.1 试验材料

基质沥青选取齐鲁70#道路石油沥青,其技术指标见表1。SBS改性剂为线型聚合物791H。

表1 齐鲁70#沥青的技术指标
Table 1 Technical specification of Qilu 70# asphalt

Parameter	Result
Penetration(25 °C, 5 s, 100 g)/(0.1 mm)	68.7
Ductility(10 °C)/cm	>100
Softening point/°C	49.2
Dynamic viscosity(60 °C)/(Pa·s)	266
Density(15 °C)/(g·cm ⁻³)	1.059
Mass loss/%	-0.896
RTFOT (163 °C, 85 min)	
Penetration ratio/%	64.3
Ductility(10 °C)/cm	8.2

本文筛选出与道路石油沥青和SBS改性剂相容性均较佳的2种生物基材料——生物基甲醛树脂和生物基二硫代甲酸盐,经界面处理后与硫磺粉复配,并辅以秋兰姆类硫化促进剂和苯并噻唑类硫化促进剂,按比例均匀混合,制备了3种生物基稳定剂(编号分别为A、B、C)。表2给出了3种生物基稳定剂的组成(质量分数,文中涉及的组成、掺量等均为质量分数),并与某常用的商品硫磺稳定剂(编号为D)进行对比。

表2 稳定剂的组成
Table 2 Composite of stabilizers

Stabilizer No.	Sulfur	Thiurams accelerator	Benzothiazole accelerator	Bio-based formaldehyde resin	Bio-based dithiocarbamate
A	30-50	10-20	10-30	10-20	
B	30-50	10-20	10-30	20-30	
C	30-50	10-20	10-30		10-20
D	≥99				

1.2 样品制备

SBS改性沥青制备工艺如下:先将基质沥青加热至180℃,然后加入SBS改性剂,以3 500 r/min的剪切速率剪切0.5 h;再切换为搅拌模式,并将体系温度降至175℃,在10 min内完成稳定剂的加入,持续搅拌发育3 h,即完成样品制备。4种改性沥青中SBS改性剂和稳定剂掺量均取相同值,其中SBS改性剂掺量为4.50%、稳定剂掺量为0.25%。

2 试验结果分析

2.1 物理性能

采用不同稳定剂制备的SBS改性沥青的物理性能指标见表3,其中SBS-A、SBS-B、SBS-C、SBS-D分别为以稳定剂A、B、C、D制备而成的SBS改性沥青,表中所列数据为试验结果平均值,括号内的数据为标准差。

表3 采用不同稳定剂制备的SBS改性沥青的物理性能
Table 3 Physical properties of SBS modified asphalts with different stabilizers

Parameter	SBS-A	SBS-B	SBS-C	SBS-D	Requirement
Softening point/℃	92.7(0.4)	89.4(0.8)	88.9(0.7)	92.4(0.6)	≥60
Penetration (25℃,5 s,100 g)/(0.1 mm)	62.2(0.7)	61.4(0.8)	60.8(0.6)	58.0(1.1)	40~60
Ductility (5℃)/cm	39.0(2.3)	40.9(1.5)	42.8(3.0)	42.2(2.1)	≥20
Softening point difference/℃	0.2(0)	0.7(0.1)	2.3(0.1)	2.1(0.1)	≤2.5
Viscosity (135℃)/(Pa·s)	2.738(0.011)	3.662(0.017)	2.775(0.013)	4.278(0.014)	≤3

由表3可见:(1)4种SBS改性沥青的多数技术性能均满足JTG F40—2004《公路沥青路面施工技术规范》的技术要求。(2)3种生物基稳定剂制备的SBS改性沥青的针入度、软化点和延度均与对比样SBS-D接近;SBS-A和SBS-B的离析软化点差极小,表明稳定剂A和B可改善SBS改性沥青的存储稳定性;SBS-C的离析软化点差与SBS-D接近,表明二者的存储稳定性相当,说明生物基甲醛树脂较生物基二硫代甲酸盐对于提高改性沥青的存储稳定性更为有利。(3)3种生物基稳定剂均能降低SBS改性沥青的135℃黏度,与对比样SBS-D相比,降幅达到

12.6%~25.8%,有利于提升改性沥青的施工和易性。(4)标准差数据显示,3种生物基稳定剂制备的SBS改性沥青的物理性能均较稳定。

2.2 PG 分级

2.2.1 动态剪切流变试验

依据JTG E20—2011《公路工程沥青及沥青混合料试验规程》,对所制备的SBS改性沥青原样及短期老化(RTFOT)试样,以动态剪切流变(DSR)试验进行高温性能评价。试样直径为25 mm、厚为1 mm,采用应变控制模式,试验温度分别为64、70、76℃。SBS改性沥青在不同温度时的车辙因子($G^*/\sin \delta$)见图1。

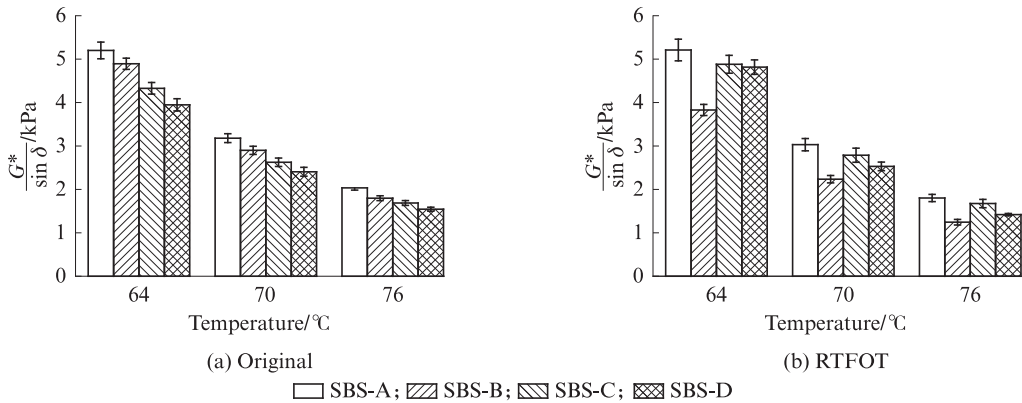


图1 SBS改性沥青在不同温度时的车辙因子
Fig. 1 Rutting factors of SBS modified asphalts at different temperatures

由图1可知:(1)各SBS改性沥青原样及短期老化试样的车辙因子均随着温度的升高而降低,表征了沥青抗变形能力随着温度的升高而降低这一特征。(2)对于SBS改性沥青原样,3种生物基稳定剂制备的SBS改性沥青均较对比样SBS-D具有更高的车辙因子,以64℃为例,车辙因子分别提高了31.1%、24.0%和9.6%。(3)对于SBS改性沥青短期老化试样,SBS-A和SBS-C的抗变形能力仍具有优势,但SBS-B有所降低,以64℃为例,SBS-A和SBS-C的车辙因子比SBS-D分别高8.16%和1.35%,SBS-B的车辙因子则为SBS-D的79.5%。这表明生物基稳定剂的组成对SBS改性沥青老化后的性能具有影响。就高温性能而言,稳定剂A、C均具有优势,特别是稳定剂A。

2.2.2 弯曲梁流变试验

以弯曲梁流变(BBR)试验来评价SBS改性沥青的低温性能。对SBS改性沥青短期老化和长期老化试样进行对比测试,测试方法均依据JTG E20—2011进行。沥青小梁试样尺寸为127.00 mm×12.70 mm×6.35 mm,试验温度分别取为-12、-18、-24℃,施加(980±50) mN的标准荷载,以加载60 s时的劲度模量(S)和曲线斜率(m 值)作为低温性能评价指标,试验结果见图2。由图2可知,各改性沥青试样的 S 和 m 值均较接近,-18℃条件下均满足美国SuperPave沥青胶结料性能分级标准中 $S \leq 300$ MPa且 m 值 ≥ 0.3 的要求,即低温等级均为-28℃。从具体数值上比较来看,SBS-A的低温性能略有优势。

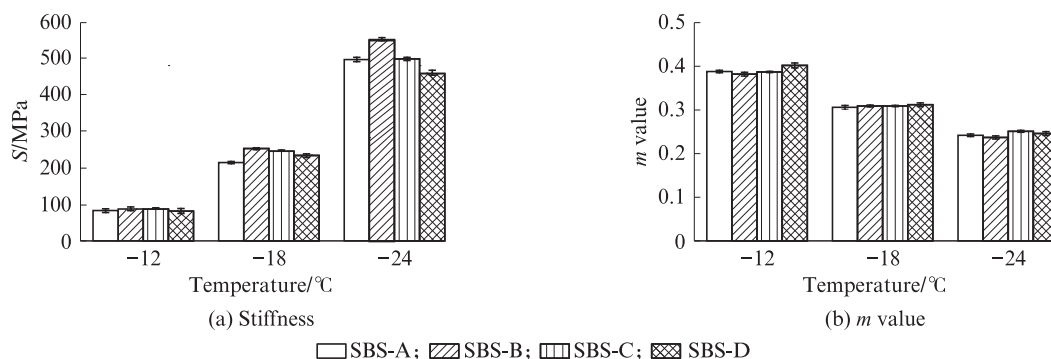


图2 SBS改性沥青在不同温度时的BBR试验结果

Fig. 2 BBR test results of SBS modified asphalts at different temperatures

2.3 多应力重复蠕变试验

以多应力重复蠕变(MSCR)试验评价各改性沥青的高温流变特性.试验采用DSR在60℃条件下对沥青原样及短期老化试样进行测试,试样尺寸与DSR试验相同.应力水平分别取为0.1、3.2 kPa,用以模拟路面交通荷载大小的差异,每个应力水平下均采用加载1 s、卸载9 s的加载-卸载循环,重复10次后测定各

改性沥青的累积应变(ϵ_a).累积应变值越低,表明其抗永久变形能力越强.根据试验结果可计算蠕变回复率(R)和不可恢复蠕变柔量(J_{nr}). R 与沥青的延迟弹性有关,该值越大,沥青的弹性特征越显著; J_{nr} 与沥青的抗变形能力相关,该值越小,沥青的抗永久变形能力越强.表4给出了0.1、3.2 kPa应力水平下SBS改性沥青的重复蠕变 ϵ_a 、 R 和 J_{nr} 的计算结果.

表4 SBS改性沥青的MSCR试验结果
Table 4 MSCR test results of SBS modified asphalts

Status	Index	SBS-A	SBS-B	SBS-C	SBS-D
Original	$\epsilon_{a0.1}$	0.06	0.09	0.07	0.05
	$\epsilon_{a3.2}$	2.02	2.54	2.15	1.94
	$R_{0.1}/\%$	93.01	88.99	92.66	93.21
	$R_{3.2}/\%$	92.64	90.74	93.41	92.84
	$J_{nr0.1}/\text{kPa}^{-1}$	0.05	0.09	0.07	0.05
	$J_{nr3.2}/\text{kPa}^{-1}$	0.06	0.08	0.07	0.06
RTFOT	$\epsilon_{a0.1}$	0.14	0.57	0.42	0.47
	$\epsilon_{a3.2}$	6.47	22.95	8.31	22.19
	$R_{0.1}/\%$	80.84	45.26	61.46	55.14
	$R_{3.2}/\%$	73.77	37.77	76.43	37.73
	$J_{nr0.1}/\text{kPa}^{-1}$	0.14	0.57	0.42	0.47
	$J_{nr3.2}/\text{kPa}^{-1}$	0.20	0.72	0.26	0.69

Note: $\epsilon_{a0.1}$ —Cumulative strain at 0.1 kPa; $\epsilon_{a3.2}$ —Cumulative strain at 3.2 kPa; $R_{0.1}$ —Percent recovery at 0.1 kPa; $R_{3.2}$ —Percent recovery at 3.2 kPa; $J_{nr0.1}$ —Non-recoverable creep compliance at 0.1 kPa; $J_{nr3.2}$ —Non-recoverable creep compliance at 3.2 kPa.

由表4可见:(1)对于改性沥青原样,0.1、3.2 kPa应力水平下SBS-A与对比样SBS-D的累积应变值均较低且相近,而SBS-B和SBS-C的累积应变值均略高;3种生物基稳定剂制备的SBS改性沥青的 $R_{0.1}$ 和 $R_{3.2}$ 值与对比样SBS-D均较接近,差值在5%以内;SBS-A的 $J_{nr0.1}$ 和 $J_{nr3.2}$ 值均与SBS-D相当,但SBS-B和SBS-C的 J_{nr} 值均明显偏高,其中 $J_{nr0.1}$ 值分别增加了80.0%和40.0%, $J_{nr3.2}$ 值分别增加了33.3%和16.7%。(2)对于改性沥青短期老化试样,SBS-A具有最小的累积应变值,依次为SBS-C、SBS-D和

SBS-B;在蠕变回复率方面,SBS-A和SBS-C较SBS-D有优势, $R_{0.1}$ 值分别提高46.6%和11.5%、 $R_{3.2}$ 值分别提高了95.5%和102.6%,SBS-B的 $R_{0.1}$ 值则比SBS-D降低了17.9%、 $R_{3.2}$ 值与SBS-D基本相当;短期老化后的SBS-A和SBS-C均比SBS-D具有更低的不可恢复蠕变柔量, $J_{nr0.1}$ 值分别降低了70.2%和10.6%, $J_{nr3.2}$ 值分别降低了71.0%和62.3%,而SBS-B的 $J_{nr0.1}$ 值和 $J_{nr3.2}$ 值分别增加了21.3%和4.3%.

由上述结果可知:SBS-A在各试验条件组合下均表现出最优的弹性特征和高温抗永久变形能力;

SBS-C与对比样SBS-D相比,在不同的指标上各有优势;SBS-B表现不佳.这反映了生物基稳定剂组成的差异对改性沥青流变特性有明显影响.

2.4 微观分析

为了解释4种SBS改性沥青在宏观性能上的差异,以荧光显微镜对SBS改性沥青原样及短期老化后的改性沥青进行微观形态分析,结果见图3.其中,荧光物质为聚合物相,较暗物质为沥青相.

由图3可以看出:对于改性沥青原样,SBS-A具有发达的SBS相网络,呈管道状紧密交织(图3(a)),这种交联网络可以使改性沥青获得良好的力学性能;SBS-B中荧光物质分布不均匀且呈现轻微聚集状态,有少量簇状物质(图3(b)),说明其相容性较差;SBS-C和SBS-D的网络结构也较为明显,呈现细

小交联状,其中SBS-D的交联网络更密集(图3(c)、图3(d)),这也在微观结构上解释了MSCR测试时SBS-D的累积应变小于SBS-C的原因.

由图3还可以看出:经短期老化后,4种SBS改性沥青的聚合物相面积均有所减小,说明改性沥青中发生了进一步反应.其中,SBS-A仍呈现网状结构,但网状结构变细(图3(e));SBS-B的聚合物相进一步聚集(图3(f));SBS-C与SBS-D则表现出荧光物质大块聚集的现象,视野中已无均匀分散的细小颗粒(图3(g)、图3(h)),表明二者短期老化后相容性降低.荧光显微照片反映了稳定剂的组成差异对SBS改性剂在沥青中分散效果的影响,以及短期老化后因轻组分挥发等原因导致的SBS改性剂在沥青中聚集状态的变化,上述结果与宏观性能的表现具有对应性.

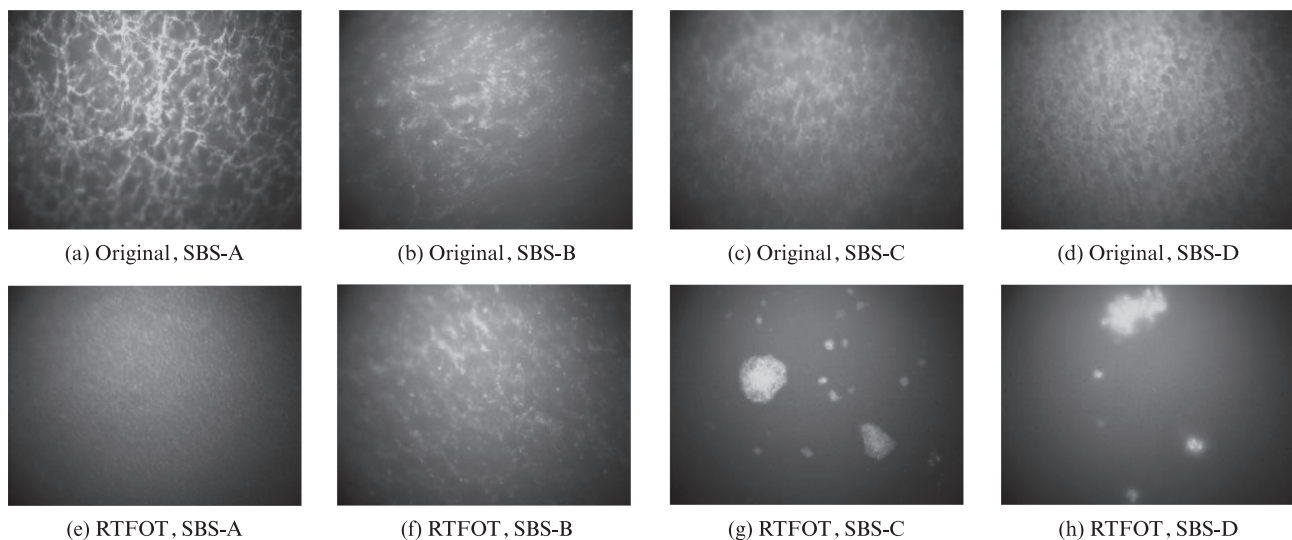


图3 SBS改性沥青的荧光显微图像
Fig. 3 Fluorescence micrographs of SBS modified asphalts(400×)

3 成本分析

因SBS改性沥青中稳定剂的掺量基本固定,故只分析稳定剂的成本差异.稳定剂中各组分价格如下:工业硫磺粉的单价约为8 000元/t,秋兰姆类促进剂和苯并噻唑类促进剂的单价均约为10 000元/t,生物基甲醛树脂的单价约为6 000元/t,生物基二硫代甲酸盐的单价约为1 000元/t.对生物基材料的界面处理费均约为200元/t.结合表2中各组分掺量范围,确定生物基稳定剂的价格范围,列于表5.由表5可见,总体而言,生物基稳定剂与商品硫磺稳定剂成本接近,但从安全隐患和环境污染考虑,生物基稳定剂将具有良好的应用前景.

表5 每种稳定剂的价格
Table 5 Price of each stabilizer

Stabilizer No.	Price of stabilizer/(yuan·t ⁻¹)
A	8 200-8 400
B	7 800-8 000
C	7 000-7 200
D	8 000

4 结论

(1)与商品硫磺稳定剂相比,以生物基稳定剂制备的SBS改性沥青具有较低的135℃黏度,对于提升改性沥青的施工和易性有利,且稳定剂A与B可提高改性沥青的存储稳定性.

(2)以生物基稳定剂和商品硫磺稳定剂分别制

备的SBS改性沥青的高低温性能相近,但就改性效果而言,生物基稳定剂A、C具有改善高温性能的优势,且生物基稳定剂A略有改善低温性能的优势。

(3)生物基稳定剂A可使SBS改性沥青表现出良好的蠕变回复和抗累积变形性能,从而利于抵抗车辆重复荷载下的永久变形;生物基稳定剂C对于改性沥青蠕变回复和抗累积变形性能的提升效果与商品硫磺稳定剂互有所长,总体相当;生物基稳定剂B的效果劣于商品硫磺稳定剂。

(4)稳定剂的组成差异影响SBS改性剂在沥青中的分散效果,短期老化后轻组分挥发等原因将改变SBS改性剂在沥青中的聚集状态,其中生物基稳定剂A对改性剂分散的促进作用效果最优,总体上微观分析结果与宏观性能表现具有对应性。

(5)生物基稳定剂与商品硫磺稳定剂成本接近,具有应用前景。

参考文献:

- [1] 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.
- [2] GALOOLYAK S S, DABIR B, NAZARBEYGI A E, et al. Rheological properties and storage stability of bitumen/SBS/montmorillonite composites [J]. *Construction and Building Materials*, 2010, 24(3):300-307.
- [3] 孙大权, 吕伟民. SBS改性沥青热储存稳定性研究[J]. *建筑材料学报*, 2006, 9(6):671-674.
SUN Daquan, LÜ Weimin. Study on hot storage stability of SBS modified asphalt [J]. *Journal of Building Materials*, 2006, 9(6):671-674. (in Chinese)
- [4] 吉永海, 郭淑华, 李锐. SBS改性沥青的相容性和稳定性机理[J]. *石油学报(石油加工)*, 2002, 18(3):23-29.
JI Yonghai, GUO Shuhua, LI Rui. Mechanism compatibility and stability of SBS modified asphalt [J]. *Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section)*, 2002, 18(3):23-29. (in Chinese)
- [5] ZHANG F, HU C B. The research for SBS and SBR compound modified asphalts with polyphosphoric acid and sulfur [J]. *Construction and Building Materials*, 2013, 43:461-468.
- [6] WEN G, ZHANG Y, ZHANG Y X, et al. Rheological characterization of storage-stable SBS-modified asphalts [J]. *Polymer Testing*, 2002, 21(3):295-302.
- [7] 丛玉凤, 廖克俭, 翟玉春. 分子模拟在SBS改性沥青中的应用[J]. *化工学报*, 2005, 56(5):769-773.
CONG Yufeng, LIAO Kejian, ZHAI Yuchun. Application of molecular simulation for study of SBS modified asphalt [J]. *Journal of Chemical Industry and Engineering*, 2005, 56(5):769-773. (in Chinese)
- [8] LIANG M, XIN X, FAN W Y, et al. Effects of polymerized sulfur on rheological properties, morphology and stability of SBS modified asphalt [J]. *Construction and Building Materials*, 2017, 150:860-871.
- [9] 李万军, 冯岁龙, 臧跃杰, 等. 基于消除H₂S排放的硫磺沥青添加剂的研究[J]. *公路*, 2018, 63(3):198-202.
LI Wanjun, FENG Suilong, ZANG Yuejie, et al. Study of sulfur modified asphalt additive based on elimination of H₂S emission [J]. *Highway*, 2018, 63(3):198-202. (in Chinese)
- [10] ZHAO Y, MA Q X, LIU Y C, et al. Influence of sulfur in fuel on the properties of diffusion flame soot [J]. *Atmospheric Environment*, 2016, 142:383-392.
- [11] BRÁS A, ANTUNES A, LABOREL-PRÉNERON A, et al. Optimisation of bio-based building materials using image analysis method [J]. *Construction and Building Materials*, 2019, 223:544-553.
- [12] SENG B, LORENTE S, MAGNIONT C. Scale analysis of heat and moisture transfer through bio-based materials [J]. *Application to Hemp Concrete, Energy and Buildings*. 2017, 155:546-558.
- [13] WALKER R, PAVIA S, MITCHELL R. Mechanical properties and durability of hemp-lime concretes [J]. *Construction and Building Materials*, 2014, 61:340-348.
- [14] BOUSSABA L, MAKHLOUF S, FOUFA A, et al. Vegetable fat: A low-cost bio-based phase change material for thermal energy storage in buildings [J]. *Journal of Building Engineering*, 2019, 21:222-229.
- [15] CHENNOUF N, AGOUDJIL B, BOUDENNE A, et al. Hygrothermal characterization of a new bio-based construction material: Concrete reinforced with date palm fibers [J]. *Construction and Building Materials*, 2018, 192:348-356.
- [16] 吉海军, 乔荷, 王朝, 等. 生物基合成橡胶的研究进展[J]. *材料工程*, 2019, 47(12):1-9.
JI Haijun, QIAO He, WANG Chao, et al. Research progress in bio-based synthetic rubber [J]. *Journal of Materials Engineering*, 2019, 47(12):1-9. (in Chinese)
- [17] GAO J F, WANG H N, YOU Z P, et al. Research on properties of bio-asphalt binders based on time and frequency sweep test [J]. *Construction and Building Materials*, 2018, 160:786-793.
- [18] 张东辉. 生物基酚醛树脂的制备与性能研究[D]. 西安: 长安大学, 2017.
ZHANG Donghui. Study on preparation and properties of bio-based phenolic resin [D]. Xi'an: Chang'an University, 2017. (in Chinese)
- [19] ZHANG L, BAHIA H, TAN Y Q, et al. Effects of refined waste and bio-based oil modifiers on rheological properties of asphalt binders [J]. *Construction and Building Materials*, 2017, 148:504-511.