

SBS 聚合物改性沥青技术性能及其微观形态

熊 萍¹, 郝培文²

(1. 深圳大学 经济学院, 广东 深圳 518060; 2. 长安大学 公路学院, 陕西 西安 710064)

摘要:针对不同类型、不同工艺的 SBS 改性沥青, 采用试验、理论相结合的方法, 包括常规 3 大指标试验、SHRP 动态剪切流变 DSR 试验、以及储存稳定性试验等, 研究加工工艺参数以及改性剂种类等对 SBS 改性沥青性能的影响。说明, 通过掺配适当的稳定剂和助剂等措施改善改性工艺, 是提高 SBS 改性沥青技术性能的最有效途径之一。

关键词: SBS 聚合物改性沥青; 技术性能; 动态剪切流变; 储存稳定性; 微观形态

中图分类号: U416.217

文献标识码: A

文章编号: 1001-716X(2007)03-0048-07

Pavement Performance and Microstructure of SBS Modified Asphalt

XIONG Ping¹, HAO Pei-wen²

(1. Economic School, Guangdong Shenzhen University, Shenzhen 518060, China;

2. School of Highway Engineering, Chang'an University, Shanxi Xi'an 710064, China)

Abstract: The influence of processing technique parameters and SBS modifier sorts on the SBS modified asphalts' performance were studied, and the microstructure of SBS modified asphalts was observed through fluoro-microscope and Scan Electric Microscope, thus to direct modified asphalt production. Theoretical research combined experimental methods was adopted. The results show that the processing technique is relatively the most important factor for the pavement performance, and the pavement performance is fine and its microstructure unfolds relatively homogeneous phases, while its storage stability shows well. Furthermore, the shearing temperature should not be too low when taking the synthesized performance into account. Therefore, improving processing technique through adding proper stabilizer and compatilizer is one of the most effective way to upgrade the pavement performance of SBS modified asphalt.

Key words: SBS polymer modified asphalt; pavement performance; dynamic shear rheological; storage stability; microstructure

目前国内外从事沥青改性研究工作, 主要研究掺量较低而又符合道路使用要求的聚合物改性沥青。从改性沥青技术上来看, 目前我国采用的改性沥青绝大多数仍属于物理方法改性, 一些厂家亦采用物理或化学的手段进行稳定性处理, 由于采用的方法各异, 选用的改性剂又不同, 改性沥青产品的性能差异较大。

针对 SBS 改性沥青, 采用试验、理论相结合的方法, 研究加工工艺参数对 SBS 改性沥青技术性能及相容性的影响, 并通过荧光显微镜、扫描电镜等分析 SBS 改性沥青的微观形态结构, 从而指导改

性沥青的生产。

1 SBS 聚合物改性沥青的制备

基质沥青为克拉玛依 110[#] 重交通道路沥青, SBS 改性剂包括国创 4303、道改-2[#]、LG501、岳化 791(线型)共 4 种, 分别制备 15 种改性沥青。分为成品工艺和直接剪切工艺, 所谓成品工艺是将 SBS 改性沥青经过稳定剂及其他助剂处理的工艺; 而直接剪切工艺是将基质沥青与 SBS 改性剂在一定温度下剪切而制得的改性沥青, 不对其进行其他处理的工艺。改性沥青的编号见表 1 和表 2。

收稿日期: 2006-03-10; 修订日期: 2006-04-11

作者简介: 熊 萍(1981-), 女, 湖北孝感人, 博士, 从事交通运输与物流管理研究。

表 1 成品工艺改性沥青编号

基质沥青	klm-110				
SBS 改性剂	国创 4 303	道改-2 [#]	岳化 791	岳化 791	岳化 791
制备温度	220℃	220℃	220℃	200℃	180℃
编号	K625	K626	K 大样	K627-1	K627-2

2 SBS 聚合物改性沥青技术性能分析

2.1 常规三大指标试验分析

分别将 6 种成品工艺和 9 种剪切工艺的改性沥青试样用常规 3 大试验——针入度、延度和软化点进行评价及分析,试验结果分别见表 3 和表 4.

表 2 剪切工艺改性沥青编号

基质沥青	klm-110								
SBS 改性剂	国创 4 303			道改-2 [#]			LG501		
制备温度	160℃	180℃	200℃	160℃	180℃	200℃	160℃	180℃	200℃
改性沥青编号	4 303-160	4 303-180	4 303-200	道改 160	道改 180	道改 200	LG160	LG180	LG200

表 3 成品工艺 SBS 改性沥青三大指标试验结果

基质沥青		克拉玛依 klm-110				
改性剂		4 303	道改-2 [#]	791	791	791
制备温度		220	220	220℃	200℃	180℃
沥青编号		K625	K626	K 大样	K627-1	K627-2
针入度/ 0.1 mm	15℃	22	22	48	20	20
	25℃	57	62	113	50	54
	30℃	85	96	166	78	89
相关系数		0.999	0.999	1	1	1
PI 指数		0.1	-0.48	0.7	0.08	-0.51
T ₈₀₀ /℃		54.5	51.2	48.8	55.5	52.1
T _{1.2} /℃		-17.2	-14.5	-29.5	-16	-13.3
5℃延度/cm		42	42	95	17	18
软化点/℃		57.8	71.3	76.9	52.4	51.3

表 4 剪切工艺 SBS 改性沥青三大指标试验结果

基质沥青	克拉玛依 klm-110								
改性剂	4 303			LG501			道改-2 [#]		
剪切温度	160℃	180℃	200℃	160℃	180℃	200℃	160℃	180℃	200℃
沥青编号	4 303-160	4 303-180	4 303-200	LG160	LG180	LG200	道改 160	道改 180	道改 200
针入度/ 0.1 mm	15℃	29	33	34	33	32	33	32	34
	25℃	64	67	65	69	63	68	71	66
	30℃	90	92	94	99	82	97	95	84
相关系数		0.999	0.999	0.999	1	0.997	1	0.997	0.997
PI 指数		1.32	2.05	2.17	1.58	2.61	1.72	1.56	2.4
T ₈₀₀ /℃		58.6	61.4	61.9	58.5	65.5	59.4	58.6	64
T _{1.2} /℃		-27	-33.4	-34.5	-30.3	-36.9	-31.1	-29.9	-35.5
5℃延度/cm		20	33	18	47	60	55	52	66
软化点/℃		56.8	64.2	58.5	62.3	62.9	66	58.7	64.2

2.2 动态剪切流变试验分析

采用 SHRP 规范的动态剪切流变 DSR 试验,对成品工艺(791SBS,180℃、200℃、220℃)试制的 3 个样品、剪切工艺(道改-2[#] SBS,160℃、180℃、200℃)试制的 3 个样品的动态流变性能进行评价.DSR 试验仪为美国 PHYSICA 公司生产的 PHEOLAB

DSR4000 型动态剪切流变仪,采用应变式控制模式,应变值 $\gamma = 12\%$,试验频率 $\omega = 10 \text{ rad/s}$,改性沥青试样直径 $\varphi = 25 \text{ mm}$, $h = 1 \text{ mm}$.试验温度采用 25℃、45℃、60℃、80℃ 4 种温度,考察动态剪切流变性能随温度变化的关系.6 种试样的 DSR 结果见表 5.

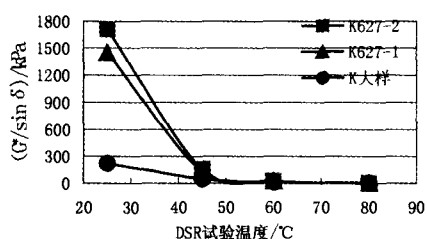
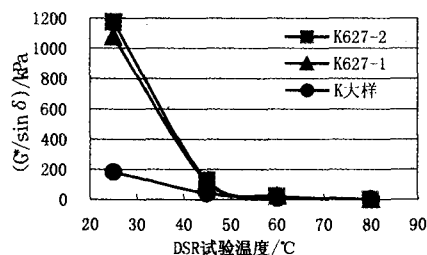
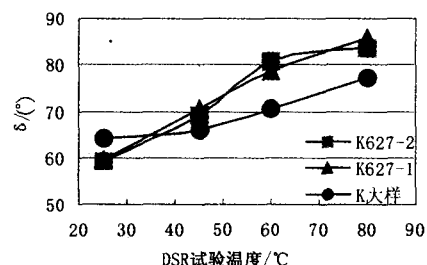
表5 791SBS 成品和道改-2[#]SBS 剪切改性沥青试样的 DSR 试验结果

指标	DSR 试验温度	K627-2	K627-1	K 大样	DG160	DG180	DG200
G^*/kPa	25 ℃	1370	1250	203	456	428	451
	45 ℃	139	127	44.7	84.6	68.8	102
	60 ℃	25	25.2	11.5	16.7	16.5	18.5
	80 ℃	2.1	2.35	2.77	2.57	5.03	3.05
$(G^*/\sin\delta)/\text{kPa}$	25 ℃	1710	1450	222	542	507	538
	45 ℃	157	135	49.6	95.6	79.6	117
	60 ℃	26.2	25.7	12.2	17.9	17.5	19.9
	80 ℃	2.17	2.35	2.84	2.61	5.15	3.15
$G^*/\sin\delta/\text{kPa}$	25 ℃	1176	1077	183	384	361	378
	45 ℃	130	120	41	75	59	89
	60 ℃	24.7	24.7	10.9	15.9	15.6	17.2
	80 ℃	2.09	2.34	2.7	2.53	4.91	2.95
$\delta/(\circ)$	25 ℃	59.1	59.5	64.3	57.3	57.5	56.9
	45 ℃	69.2	70.4	66.1	62.3	59.8	60.6
	60 ℃	80.7	78.7	70.7	72	70.6	68.5
	80 ℃	83.8	85.8	77.4	79.7	77.6	75.6

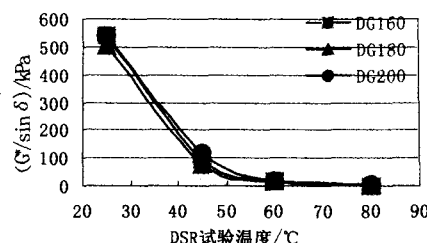
$G^*/(\sin\delta)$ 、 $G^*\sin\delta$ 、 δ 与 DSR 试验温度及改性工艺温度的关系曲线见图1~图8. 由图分析可知:

1) 对成品工艺试样, 在 DSR 试验温度较低时, K627-2 的 $G^*/(\sin\delta)$ 几乎一直处于三者中最大, K 大样最小, 随着温度的升高, 三者的 $G^*/(\sin\delta)$ 都在衰减, 但 K627-2 衰减得也最快, K 大样衰减得最慢, 当温度达到 80 ℃ 时, 规律逆转过来, K 大样的

$G^*/(\sin\delta)$ 最大, 而 K627-2 的变为最小, 但三者差别不大. 由于 $G^*/(\sin\delta)$ 是作为车辙因子用来评价沥青在高温下的稳定性能, $G^*/(\sin\delta)$ 越大说明抗车辙能力越强, 高温稳定性越好. 因此, 虽然 K 大样中低温时不如其余两者大, 但是在 80 ℃ 时却显示了最好的稳定性, 说明其高温性能是最好的, 其次是 K627-1, 最差是 K627-2.

图1 791SBS 成品试样 $G^*/\sin\delta$ 与试验温度关系图2 791SBS 成品试样 $G^*\sin\delta$ 与试验温度关系图3 791SBS 成品试样 δ 与 DSR 试验温度关系

2) 比较成品试样 $G^*(\sin\delta)$ 疲劳因子随温度变化的关系可知, 与 $G^*/(\sin\delta)$ 有相同的规律: 在 25 ℃、45 ℃ 和 60 ℃ 时, K627-2 的 $G^*(\sin\delta)$ 最大, K 大样最小, 80 ℃ 时, K 大样最大, 而 K627-2 最小, 但

图4 道改 SBS 剪切试样 $G^*/\sin\delta$ 与试验温度关系

三者差别不大. 这说明 K627-2 的抗疲劳性能最差, K 大样的抗疲劳性能最好.

3) 对剪切工艺试样, 道改 180 在 25 ℃ 时的 $G^*/(\sin\delta)$ 最小, 道改 160 的最大; 随着 DSR 测试温

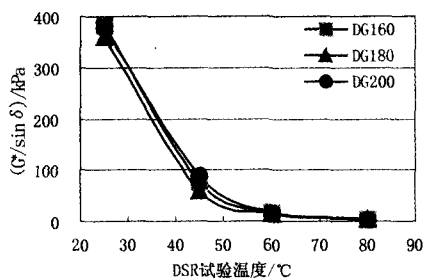
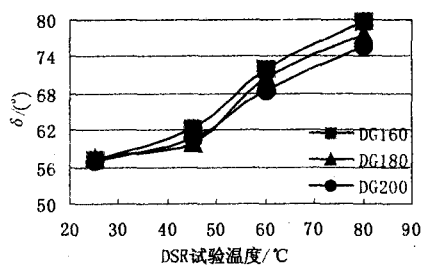
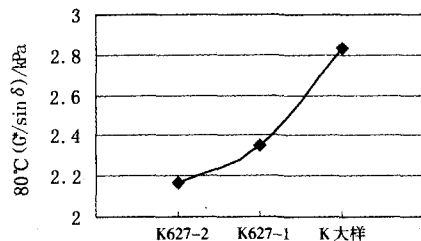
图5 道改 SBS 剪切试样 $G^* \sin \delta$ 与试验温度关系图6 道改 SBS 剪切试样 δ 与 DSR 试验温度关系

图7 成品工艺 791SBS 改性沥青 80℃ 和 25℃ 下的 DSR 结果比较

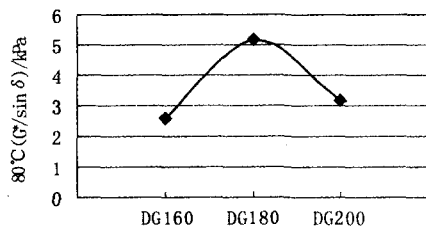
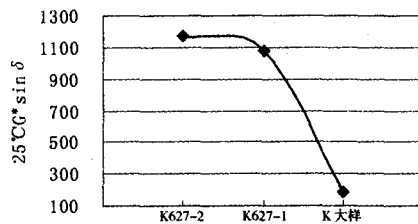
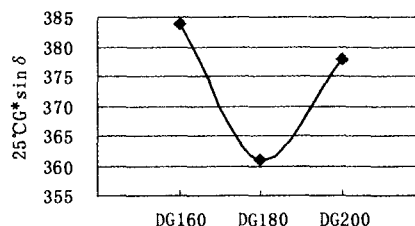


图8 剪切工艺道改-2°SBS 改性沥青 80℃ 和 25℃ 下的 DSR 结果比较



度的升高,道改 180 与其余两者的差距逐渐缩小,至高温 80℃ 时,道改 180 的 $G^*/(\sin \delta)$ 变为最大,而此时道改 160 的变为最小,因此道改 180 的高温性能在 3 者中最好,道改 160 最差。

4) 在 25℃、45℃、60℃ 时道改 180 $G^* \sin \delta$ 最小,道改 160 和道改 200 相差不大;80℃ 时,道改 180 最大,道改 160 最小,但 3 者差别不大。这说明道改 180 的抗疲劳性能最好,道改 160 和道改 200 的抗疲劳性能较差。

5) 从相位角 δ 分析: δ 越大,表示材料的粘性越大而弹性越小,对于沥青材料,一般希望在较高温度时具有足够的弹性,以利于形变恢复,反之在中、低温时为避免疲劳开裂,希望沥青具有足够的粘性。由此,K 大样在 25℃ 时 δ 为 3 者中最大,其粘性较好,而在高温 80℃ 时的 δ 最小,说明此时弹性最大,抵抗高温变形能力最强,K627-2 的变化趋势则与 K 大样相反。对剪切改性沥青,25℃ 时,道改 200 的 δ 最小,道改 180 最大,但 3 者相差不大;45℃、60℃、80℃ 时都是道改 160 的 δ 最大,60℃ 和 80℃ 下道改 200 的 δ 最小。但单独用 δ 不足以描绘沥青性能,还需要考虑 G^* 值,即 $G^*/(\sin \delta)$ 、 $G^*(\sin \delta)$ 值。

上述分析可知:K 大样、道改 180 均为同类改性

剂中高温(80℃)条件下, $G^*/\sin \delta$ 最大即高温稳定性性能最好的试样。两者有一个共同的特点:即在中低温时两者的 $G^*/(\sin \delta)$ 值均是同类改性剂中最小,而高温的稳定性是最好的,同时,K 大样和道改 180 的抗疲劳性能也最好。这说明了两者的 $G^*/(\sin \delta)$ 值(G^*)随温度变化的速度最慢,即材料的性能变化受温度影响最小,这与针入度指数得到的结论一致。

2.3 储存稳定性试验分析

储存稳定性采用离析试验评价,测定试样在 163℃ 下储存 48h 后,上部 1/3 和下部 1/3 样品的软化点之差,结果如表 6。

从表 6 以及图 9、图 10 的结果分析可知:成品改性沥青中,仅有 K 大样满足规范上稳定性的要求,K625 等其余 4 种试样均发生了较为严重的离析。试验时明显的发现 K625 等样上部严重交联,SBS 成丝状胶聚成团;而 K 大样上下仍均匀一体,具有良好的流动性。剪切工艺各试样均发生了严重的离析,上、下部软化点之差在 40℃ 左右,尤其是 4303SBS 改性沥青,离析最为严重,这也说明了按照普通的剪切工艺改性的沥青一般储存稳定性都不能达到要求。

比较储存稳定性结果与 2.2 中的动态剪切结果,可知稳定性较好的试样其技术性能也较好,反之

亦然.如储存稳定性好的 K 大样其高温稳定性、抗疲劳性等均最好,如 4 303 - 180 的离析软化点差在 4 303 - 160、4 303 - 200 3 者中最小,其高温稳定性、低温抗疲劳性能是三者最好的.由此可见,SBS 改性沥青的储存稳定性不仅是使用的基本要求,而且也与其技术性能直接相关,储存稳定性好的改性效果也好,储存稳定性差使用性能也较差.因此,要保证 SBS 改性沥青优良性能的发挥,必须统筹考虑其储存稳定性.

3 SBS 聚合物改性沥青微观形态分析

SBS 改性沥青作为一种混合体系,是 SBS 聚合物溶胀于沥青中,从而将 SBS 改性剂的性能传递到沥青中去.通过直接观察聚合物在沥青中分布的形态、结构和相态,可以有效的评价改性沥青的各项性能,是研究沥青改性效果的有力手段.

表 6 SBS 改性沥青成品和剪切试样储存稳定性试验结果

沥青编号	储存稳定性试验		
	$T_{R\&B\uparrow}/^{\circ}C$	$T_{R\&B\downarrow}/^{\circ}C$	$\Delta T_{R\&B\downarrow}/^{\circ}C$
4 303-160	103	56.2	46.8
4 303-180	102	59.1	42.9
4 303-200	105.7	58.2	47.5
LG-160	97.5	59.6	37.9
LG-180	93.8	57.6	36.2
LG-200	93.7	57.8	35.9
道改 160	89.6	52.2	37.4
道改 180	89.7	54.3	5.7
道改 200	90.8	53.6	37.2
K625	92.6	51	41.6
K626	97.8	51.5	46.3
K 大样	69.5	69.3	0.2
K627-1	103.7	52.1	51.6
K627-2	107.2	51.8	55.4

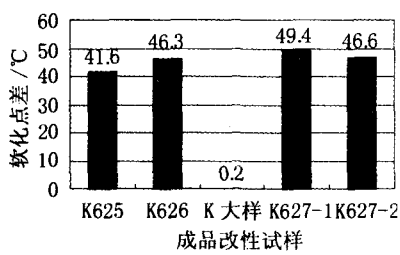


图 9 成品工艺试样离析试验结果比较

本研究通过荧光显微照相和扫描电镜 (SEM) 对 SBS 改性沥青的微观形态进行观察. 荧光显微照相采用日本 Nikon 公司 Labophot 系列的落射式荧光

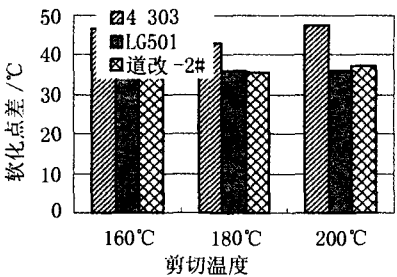


图 10 剪切工艺试样离析试验结果比较

显微镜,放大倍数为 500 倍(10 × 1.25 × 40),标尺照片中一小格代表 1 μm. 荧光照片和电镜照片试验结果分别见图 11.

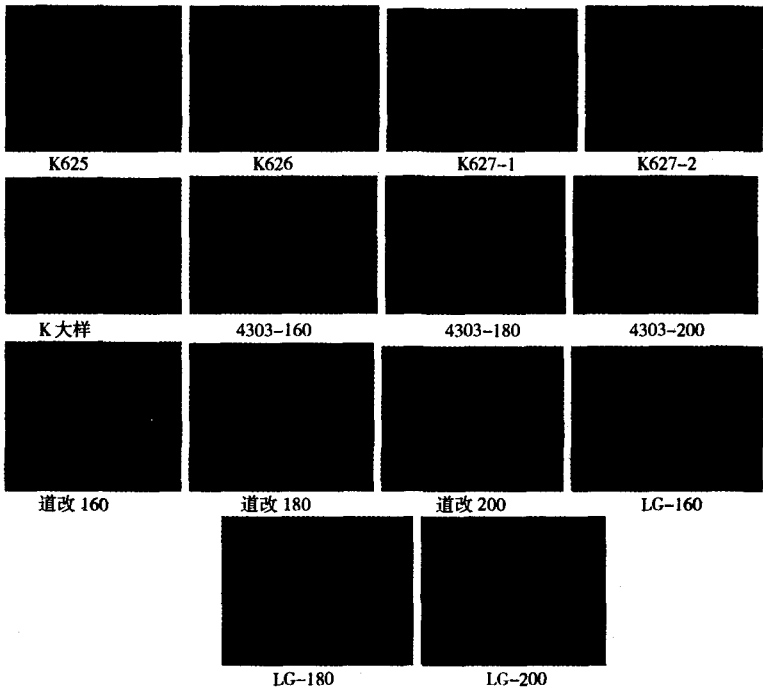


图 11 改性沥青试样荧光显微照片

对于成品试样, K625、K626、K627-1、K627-2, 4种试样的荧光显微照片从整体上看, 都是 SBS 以微米级的颗粒分布在沥青相中, SBS 与沥青的相界面明显. K625 与 K626 的 SBS 粒子大小、形态较相似, 有圆形、米粒状各种形态; K627-1、K627-2 中 SBS 粒子比前两者小, 且大都为圆形, K627-2 比 K627-1 的 SBS 粒子更小, 分布更均匀, 结构更细密. K 大样相结构明显不同于其它试样, 在荧光显微镜下反射出颜色均一的光, SBS 均匀的分布于沥青中并形成了 SBS、沥青两相连续结构, 并且 SBS 与沥青之间相界面很模糊, 这说明 SBS 与沥青形成了空间网络的整体结构.

对于剪切试样, 4 303-160 的微观形态显示为黄色荧光中分布着黑色的粒子, 可能是因为剪切温度偏低, SBS 未能充分的溶胀分散于沥青中, 当剪切停止后恢复常温时, SBS 发生了聚集凝絮, 因此照片上沥青相(黑色)反而呈岛屿状分布在 SBS 相中. 4 303-180 的照片则显示 SBS 相(黄色)以微小颗粒均匀分布在沥青相中, 大小为微米级, 说明改性过程完成较好. 4 303-200 试样照片中, SBS 仍是以微小粒子较均匀的分布于沥青相中, 但已有部分 SBS 连成丝状, 可能是由于剪切温度有些偏高, 使 SBS 间发生交联.

道改 160 同 4 303-160 试样相似, SBS 相的面积分布率大于沥青相, SBS 相(黄色)连成密集的网络结构; 道改 180 中, SBS 粒子大小不一分布在沥青中, 粒径也为微米级; 道改 200 的 SBS 颗粒间明显的发生了交联, 形成似波浪纹的丝网状.

LG160 中分辨不出 SBS 相与沥青相的界面, 较为模糊; LG180 和 LG200 的照片中, SBS 相在沥青中的分布是岛屿形态的, 没有发现交联现象, SBS 颗粒均匀, 粒径为微米级, LG200 的 SBS 粒子更小一些.

总体说, 所有的试样中(包括成品试样), 仅有 K 大样的微观形态显示出良好的 SBS 改性沥青均相整体结构, 均相整体结构的形成抑制了高温时沥青的移动, 增加了沥青材料的韧性和抗变形能力, 从而不仅改善了改性沥青的储存稳定性而且大大提高改性沥青的使用性能. 因此, 改性沥青的制备工艺对其储存稳定性以及其他技术性能来说, 是很关键的一个因素. 其次, 线型 SBS 改性沥青中 SBS 的粒径大小比星型 SBS 的要小一些, 分布更均匀, 制备温度较低的 K627-2 试样比起制备温度高的 K627-1 来, SBS 相面积分布率更大, 即 K627-1 中 SBS 粒子更为分散. 剪切样品中同样也有这种情况: 将 3 个温度下

的试样对比, 180℃ 下制备的改性沥青 SBS 颗粒分布的分散性最好, 剪切温度最低(160℃)或最高(200℃)的试样中, SBS 可能发生聚集凝絮, 或者交联, 而不是以颗粒的形式较均匀的分散于沥青中. 这也许是因为制备温度过低, SBS 不能充分溶胀吸附于沥青中, 就会加大 SBS 从沥青中析出凝絮的可能性, 若温度过高, SBS 聚合物之间可能在高温及高速剪切的条件下发生某些接枝反应, 而使 SBS 自身交联在一起, 促使了 SBS 相与沥青相的分离. 而微观分布性不好的改性沥青, 其宏观的技术性能也不可能好. 因此, 改性沥青的制备温度也是影响储存稳定性和技术性能的一个因素.

扫描电镜试验采用荷兰产的 PHILIPS XL20 型扫描电镜, 放大倍数为 3 000 倍~5 000 倍, 照片如图 12. 试样编号、放大倍数及标尺表示在照片上.

从 SBS 改性沥青胶结料 SEM 全貌图中清楚地看出, 不论是成品工艺改性沥青, 还是剪切工艺改性沥青, SBS 均被剪切成微米级的颗粒, 均匀地分散吸附在沥青中, 每个颗粒被沥青介质裹覆包围着, 与沥青之间形成了良好的结合. SBS 粒径大小基本上都不超过 10 μm , 有的甚至达到 1 μm 以下. K626 成品样和道改 160、道改 180、道改 200 剪切样都是由道改-2* SBS 改性而成, SBS 的形态相似, 大都是圆形颗粒; K625 中的 SBS 颗粒与沥青间的界面较模糊, 可能是由于受制样的影响, 但形态基本上也与 4303 系列剪切工艺样品相似; K627-1 和 K627-2 相比起来, K627-2 中 SBS 之间聚集的更紧密, 而 K627-1 中的 SBS 粒子与沥青之间则形成了更好的裹覆; K 大样中, 微观形态不似其他样的“海岛”状, 而是呈现较连续的空间整体结构, SBS 微粒较充分的展开在改性沥青中, 经过稳定剂和助剂的作用, SBS 与沥青发生化学反应, 已经形成了均相连续结构; LG160、LG180、LG200, 3 者受制样的限制, SBS 微微外露, 表面的沥青膜较厚, 未被三氯乙烯溶剂充分擦拭, 但仍可见 SBS 呈微米级颗粒状分布在沥青中.

4 结 论

笔者对不同改性工艺、不同制备温度、不同改性剂的 15 种 SBS 改性沥青的各项性能进行试验分析说明. 针对某一特定的基质沥青(克拉玛依 110*), 不同品种的改性剂、不同的改性工艺、不同的制备温度均对改性沥青的性能产生较大影响.

1) 不同制备温度下的成品试样, K 大样在高温时(80℃)的抗车辙能力最好, 抗疲劳性能也最优, 储存稳定性满足《公路改性沥青路面施工技术规

范》上的要求,从微观形态上看已形成较均一的连续相。

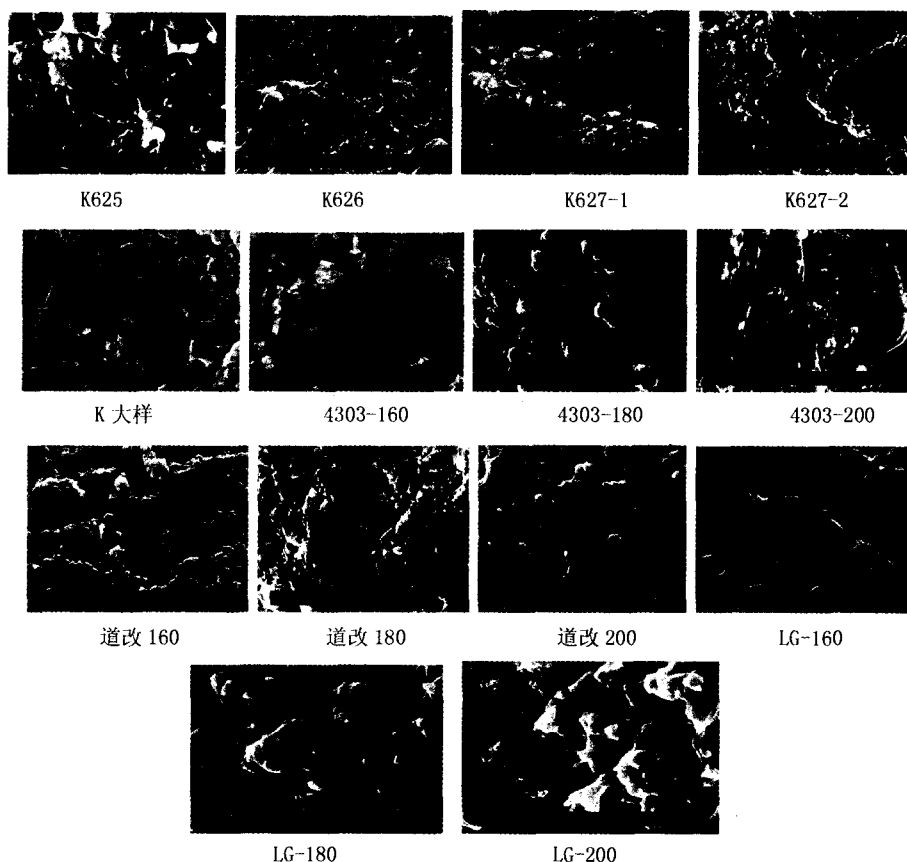


图 12 改性沥青试样电子扫描照片

2)由动态剪切 DSR 流变性能试验可知,K627-1(200℃)的高温稳定性、抗疲劳性能、感温性均优于 K627-2(180℃);对于道改 2#SBS 的 3 种剪切工艺试样,180℃制得的试样高温抗车辙能力最好,中低温时抗疲劳性能最好;160℃下制得的试样高温性能最差。基于此考虑,改性沥青的制备温度不宜过低,而应视具体情况适当高。

3)储存稳定性较好的改性沥青,其技术性能也较好,微观形态呈现较均一的连续相,形成较稳定的空间网络结构,反之亦然。

4)从微观形态上看,仅有 K 大样的微观形态显示出良好的 SBS 改性沥青均相整体结构。线型 SBS 改性沥青中 SBS 的粒径大小比星型 SBS 的要小一些,分布更均匀;180℃下制备的改性沥青 SBS 颗粒分布的分散性最好,剪切温度最低(160℃)或最高(200℃)的试样中,SBS 可能发生聚集凝絮,或者交联。因此制备温度应有一个合宜的值。

5)相比于改性剂、制备温度等因素来说,SBS 改性沥青的改性工艺是影响其性能的主导因素,掺入合适的外掺剂,使用恰当的改性工艺,可以得到很好的改性效果,例如线型 791SBS 在 220℃下,采用某

种成品工艺制得的 K 大样。

参考文献:

- [1] 交通部重庆公路科学研究所. 美国公路战略研究计划 (SHRP) 沥青研究项目[R]. 重庆:交通部重庆公路科学研究所,1995.
- [2] 石油化工科学研究院. 道路沥青聚合物改性技术文献汇编(下册)[R]. 北京:石油化工科学研究院,1993.
- [3] JTG F40—2004,公路沥青路面施工技术规范[S].
- [4] JTJ 052—2000,公路工程沥青及沥青混合料试验规程[S].
- [5] LU Xiao-hua, Isacson ULF, Ekblad J. Phase separation of styrene-styrene polymer modified bitumens[J]. Journal of Materials in Civil Engineering,1999,(2): 51-57.
- [6] 沈金安. 改性沥青与 SMA 路面[M]. 北京:人民交通出版社,1999.
- [7] Becker Y, Mendez M P, Radriguez Y. Polymer modified asphalt [J]. Vision Tecnologica/,2001,9(1): 39-50.
- [8] Martin L G, Daniel J M. New Polymer-Modified Functionalised Asphalt Compositions and Methods of Preparation [M]. USP: 1994:5 348 994.