

A Review for Application of Asphalt Modifiers

Qinqin Zhang¹, Tiezhu Wang², Yansheng Yang³, Weiyu Fan^{4, #}, Yumin Wu¹

1. College of Chemical Engineering, Qingdao University of Science & Technology, Qingdao 266042, P. R. China
2. Petrochina karamay petrochemical company, karamay 834000, P. R. China
3. Research Center of Beijing Municipal Road & Brige Building Material Group Co.LTD, Beijing 100176, P. R. China
4. College of Chemical Engineering, China University of Petroleum, Qingdao 266555, P. R. China

#Email: fanwyu@upc.edu.cn

Abstract

This paper is a review of research that has been carried out on the asphalt modifiers for road paving and maintenance applications. The application status of elastomers, thermoplastic polymers and thermoplastic elastomers, notably the specific polymers that are used widely including styrene-butadiene-styrene (SBS), styrene-butadiene rubber (SBR) and ethylene vinyl acetate (EVA), are elaborated. Many studies have shown that, if one modifier is grafted with a monomer or blended with the other modifier, an improved performance can be achieved when it is used for modifying the asphalt. From an application point of view, various modifiers with higher performance and used for chemical modification upon asphalt would be developed in China.

Keywords: *Modifier; Modified Asphalt; Styrene-Butadiene-Styrene; Styrene-Butadiene Rubber; Ethylene Vinyl Acetate*

沥青改性剂的应用研究进展

张芹芹¹, 王铁柱², 杨炎生³, 范维玉⁴, 武玉民¹

1. 青岛科技大学, 化工学院, 山东 青岛 266042
2. 克拉玛依石化公司, 新疆 克拉玛依 834000
3. 北京市政路桥建材集团有限公司研发中心, 北京 100176
4. 中国石油大学(华东), 化学工程学院, 山东 青岛 266555

摘要: 概述了国内外改性剂在道路铺筑和维修养护领域的应用概况, 着重论述了橡胶类、树脂类和热塑性橡胶类改性剂的应用情况, 特别是常用改性剂苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物(SBS)、丁苯橡胶(SBR)和乙酸醋酸乙烯酯(EVA)的使用性能。多项研究表明, 使用单体对改性剂进行接枝改性或者两种及其以上的改性剂进行复合, 在使用时能达到更好的改性效果。并根据我国的发展现状, 指出了沥青改性剂高性能化、多样化以及对沥青化学改性是主要的发展方向。

关键词: 改性剂; 改性沥青; 苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物; 丁苯橡胶; 乙酸醋酸乙烯酯

引言

沥青使用在道路建设中已有多年的历史, 但是随着交通负载量的增大, 普通的沥青性能已无法满足路面使用要求, 沥青易老化, 常伴有泛油、车辙及低温冻裂等病害产生^[1]。聚合物添加到沥青中不仅可以明显改善沥青混合料的抗疲劳和老化性能, 而且增强其高温稳定性和低温抗开裂性能, 降低温度敏感性, 从而延长路面的使用寿命。聚合物改性沥青已成功使用在路面铺筑和养护中, 特别是在繁忙的街道、机场、货车站点以及竞赛跑道等重交路段^[2]。根据使用性能的不同, 用于道路沥青的改性剂主要有热塑性橡胶类、橡胶类和树脂类三种。目前, 世界各国正在使用的聚合物大概有 75%的弹性体类(包括热塑性橡胶类和橡胶类)、15%的树脂类和 10%的回收胶粉及其它改性剂(如硫粉)^[3]。聚合物和沥青之间的相容性是决定其使用性能的重要因素, 由于聚合物和沥青的密度差异, 在混合、存储以及使用的过程中有两相分离的趋势, 相容性愈好, 愈不易分离。研究证明, 对于使用量最大的弹性体类聚合物, 苯乙烯嵌段共聚物和沥青之间

具有更好的混合性能^[4]，例如苯乙烯-丁二烯-苯乙烯三元嵌段共聚物(SBS)、丁苯胶乳(SBR)等。除了以上三类沥青改性剂，还有一些添加剂也能弥补沥青混合料在某些方面性能的不足，例如补强剂、抗氧化剂等。本文针对一些常用沥青改性剂及添加剂的最新应用性能进行了较详细的论述，并指出了沥青改性剂的主要发展趋势。

1 改性剂品种及性能

沥青改性剂种类繁多，但是，不同的改性剂都有其固有的特点，通过不断的研究和应用，改性剂的使用品种和数量也在不断地变化。例如：北美从最初使用 PE 发展到基本上全部使用 SBS；欧洲所使用的 EVA 已逐渐为 SBS 所替代，特别是美国从 PE、EVA 等其他品种转向 SBS；我国也是从使用 PE 到 PE+SBS 到目前以 SBS 为最主要的改性剂^[5]。目前，国内外使用取得成效并形成规模的主要是各类聚合物，其他种类应用不多。用于道路沥青改性的聚合物主要有三类：热塑性橡胶类、橡胶类以及树脂类。

由于各类改性剂的改性效果各异，一般认为橡胶类改性沥青具有良好的抗低温开裂性能和较好的粘结性能；树脂类改性沥青具有良好的高温稳定性和抗车辙能力，但对于沥青路面的低温抗裂性能无明显改善；热塑性橡胶类兼具橡胶和树脂的特性，其改性沥青具有良好的温度稳定性，明显提高基质沥青的高低温性能，降低温度敏感性，增强耐老化及耐疲劳性能。

1.1 热塑性橡胶类

热塑性橡胶又称为热塑性弹性体，它兼具橡胶和热塑性树脂的技术特点，在常温下显示橡胶的高弹性，在高温下不需硫化即可塑化成型，是继天然橡胶、合成橡胶之后的所谓“第三代橡胶”。其中，具有代表性的聚合物有 SBS、苯乙烯-聚乙烯/丁基-聚乙烯(SEBS)、苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯(SIS)等。其中，SBS 具有良好的弹性、变形自恢复性和裂缝自愈性^[6]，对沥青的高低温指标以及混合料的各项指标均有很好的改性效果，目前已成为世界上最为普遍使用的道路沥青改性剂。

2001 年 Becker 在其发表的综述上称^[3]，SBS 改性后可综合提高沥青的各项指标，是最理想的改性材料。Sengoz 等人^[7]对 SBS 和 EVA 改性沥青进行了常规实验、机械性能和形貌特征的对比研究，研究发现，EVA 和 SBS 在含量 5% 以下，聚合物均匀分散在基质沥青的连续相中，且对于常规性能的提高相差不大；当聚合物含量大于 5% 时，SBS 对于提高沥青的软化点、针入度指数等常规性能更明显；在实验的聚合物浓度范围内，SBS 改性可以明显提高沥青的马歇尔稳定度，而 EVA 改性对马歇尔稳定度没有显著影响。

Kök 等人^[8]进行的 SBS 和胶粉改性沥青性能的比较研究结果，也验证了 SBS 改性沥青性能的优越性，为使改性沥青达到相同的使用性能，胶粉要比 SBS 使用更多的量，但是胶粉价格便宜，在使用时还是要根据经济性、使用性能和使用量综合选择。

SBS 具有两相分离结构，使得它具有两个玻璃化温度，即中基聚丁二烯的-80℃左右和端基聚苯乙烯的 100℃左右^[9]，因此，低温下具有弹性，高温下具有塑性。SBS 与沥青在热状态下相容后，端基软化并流动，中基吸收沥青中的油分形成体积增大至原来九倍的海绵状材料，当改性沥青冷却后，端基硬化并物理交联，中基嵌段进入具有弹性的三维网络之中^[10-13]。这种改性剂生产的改性沥青，在拌合温度下网络结构消失，有利于拌合施工，而在路面使用温度下为固态，产生高拉伸强度和高温下的抗拉伸能力，从而使改性沥青具有很好的使用性能。

SBS 的改性效果与其品种、分子量大小密切相关，根据苯乙烯和丁二烯所含比例的不同和分子结构的差异，可以分为线型和星型两种，结构示意图见图 1^[14]。

Lu 和 Isacson^[15]使用动态热机械分析、傅里叶红外变换光谱和荧光显微镜研究了星型和线型 SBS 改性沥青的相分离特征，研究发现，在相同的 SBS 使用浓度下，星型 SBS 改性沥青的软化点相对基质沥青提高更多，但是高温热储存稳定性较线型 SBS 改性沥青差，两相分散不均匀。但 Masson^[16]等人的研究得出的结论却是 SBS 的支化不影响改性沥青的稳定性。这主要是因为，Lu 等使用的星型和线型 SBS 尽管苯乙烯/丁

二烯(S/B)嵌段比基本相同，但星型 SBS 分子量是线型的 2 倍多；Masson 等使用的星型 SBS 其 S/B 嵌段比要小于线型的，且分子量和线型的相差小一些，降低了其本身的硬度。这说明不能单纯的从 SBS 的分子构型来判断其改性沥青的效果，还要考虑 SBS 的 S/B 嵌段比及分子量等因素的影响。

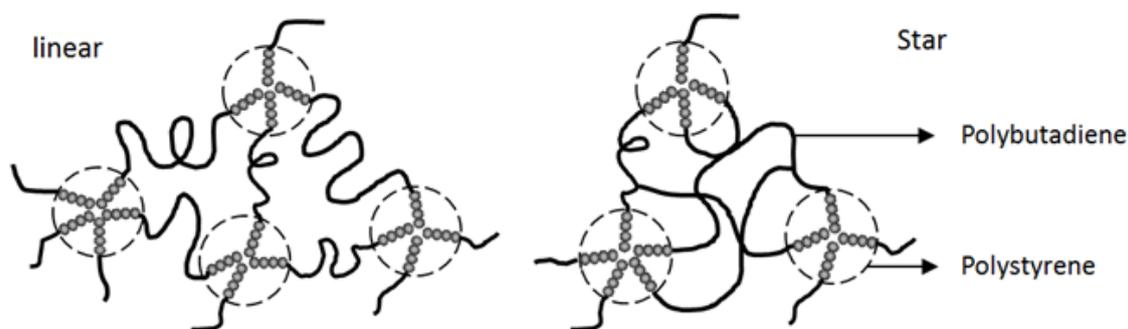


图 1 线型和星型 SBS 的结构示意图

无论 SBS 的分子构型是线型还是星型，由于 SBS 和沥青之间是单纯的物理共混，两相之间存在密度差，改性沥青在高温储存的过程中都有离析的趋势，只有沥青中芳香分含量高时两相才能具有较好的相容效果，这是因为 SBS 是非极性高分子聚合物，SBS 中苯乙烯段和沥青中芳香分的溶解度参数接近。为了解决相容性问题，越来越多的研究机构采用化学改性的方法来提高改性沥青的高温储存稳定性，同时也改善了沥青的低温性能。化学改性有两种方法：一是在沥青改性的过程中加入多硫化物作为交联剂，由于 SBS 中丁二烯段中含有活泼的碳碳双键，而且苯乙烯的 α 位非常活泼，因而通过交联剂的作用，SBS 和沥青中的极性分子之间可以发生接枝反应，SBS 分子之间发生交联反应。特别是一些研究单位正在逐步使用 SBS 改性沥青生产改性乳化沥青^[17-19]，化学改性沥青的颗粒可以达到 $5\mu\text{m}$ 以下更易于乳化，从而更加促进了改性剂向化学改性的方向发展。二是单纯的对 SBS 进行化学改性，使接枝上极性单体。例如，Fu 等人^[20-22]使用甲基丙烯酸和丙烯酸甲酯单体接枝线型和星型 SBS，并对甲基丙烯酸单体接枝线型 SBS 改性沥青进行了储存稳定性和相容性研究^[23]，研究发现，相比原 SBS 改性沥青，其和沥青之间的相容性更好，高温稳定性更强、温度敏感性更低。还有顺丁烯二酸酐接枝 SBS^[24]等，均能在一定程度上增强原聚合物的改性效果。

SBS 也可以通过一定的工艺制成 SBS 胶乳，成品的胶乳价格较高，且供应商不多，相关研究也较少。2003 年开始有使用 SBS 胶乳改性剂（固含量为 50%）进行改性乳化沥青制备的例子^[25]，这种改性剂可直接加入到乳化剂水溶液中，普通的乳化沥青设备即可加工改性乳化沥青。在胶乳含量 3.5% 时，粘韧性和运动粘度提高很明显， 5°C 延度的改善幅度也很大，从 12cm 提高到 118cm，对软化点的提高相对不是很明显，从 46°C 提高到 58.8°C 。Cai 等^[26]利用甲苯 SBS 溶胀，然后使用乳化剂将其做成水包油乳液，最后减压蒸馏将甲苯蒸出而制成了固含量为 40% 的 SBS 胶乳。并且制备改性乳化沥青试验表明：SBS 胶乳对沥青的改性效果较好，且乳化后没有改变 SBS 原有的性能。虽然这些 SBS 胶乳改性后对沥青的性能提高也比较明显，但是没有从工艺上、常规性能、流变学性能以及路面铺筑之后的数据监测等方面和固体 SBS 改性沥青的性能以及经济性做综合的对比，哪种改性效果对沥青的性能改善更多以及经济性值得进一步研究。

同种单体组成的聚合物其性能往往有相似性，Polacco 等^[27]利用 SEBS 进行沥青的改性，实验发现，聚合物含量 4% 以下，沥青为分散相，可得到稳定的改性沥青，而在高的聚合物浓度下，聚合物为分散相，高温储存时两相趋于分离，SEBS 这一特性和 SBS 十分相似。

1.2 橡胶类

橡胶类即聚合物弹性体，可分为天然橡胶、合成橡胶和再生橡胶三种。在道路建设中用于沥青改性的，以合成橡胶为多。合成橡胶是一种具有高度伸缩性和极好弹性的高聚物，同时它具有良好的耐温性。它作为沥青的改性材料，可以大大改善沥青材料对自然环境和温度的适应能力，提高其温度的稳定性。目

前国内使用较多的是 SBR 和 CR，另外还有聚苯乙烯-异戊二烯(SIR)、乙丙橡胶(EPDM)和丙烯酸丁二烯共聚物(ABR)等^[11]。

SBR 是丁二烯-苯乙烯聚合物，根据苯乙烯含量的多少，又可分为许多品种，用于道路沥青改性的多采用苯乙烯含量为 30%的丁苯橡胶。根据橡胶形态的不同，又有板块状橡胶、粉末橡胶、橡胶胶乳、胶浆等，用于沥青改性多是橡胶胶乳。SBR 胶乳在水中易于分散，颗粒非常小而且规整，当它和沥青混合的时候，很快均匀地分散在沥青中并形成坚固的网状结构^[28]。SBR 胶乳改性后可以增加沥青的延度，明显改善路面开裂等病害^[29]，并能增加沥青的弹性以及与石料的粘附性，延缓沥青老化速度^[30]。

为了改善 SBR 对提高沥青的高温性能不明显，常常加入其他聚合物进行复合改性。Zhang 等^[31]使用 SBR、多磷酸(PPA)以及硫复合对沥青进行改性，研究发现，PPA 的加入可以弥补 SBR 对提高高温性能不明显的缺陷，同时硫的加入可以提高改性沥青的韧性和粘度。并在其课题组进一步的研究中发现^[32]，PPA 的加入不影响 SBR 改性沥青的老化性能，而硫的加入使原本改善的性能在老化后出现大幅度降低，这对 PPA 在 SBR 改性沥青中的应用具有指导作用。

由于 SBR 胶乳在我国的产量丰富，而且价格相对于 SBS 等改性剂便宜，在我国得到广泛应用，特别是在东北等对沥青的低温抗开裂性能要求比较高的寒冷地区。但是已逐渐被 SBS 取代，因为 SBS 具有更高的抗拉强度和应变力，而且和更多品种的沥青相容性好^[5]。

此外，许多研究者用废旧胶粉做为沥青的改性材料^[32-36]，解决了废旧轮胎的再利用问题，节约能源。废旧胶粉的加入主要作为一种填充剂改善沥青的弹性、针入度指数、粘附性、马歇尔稳定度及抗变形能力，但降低了沥青的延度。由此，可以考虑废旧胶粉和固体 SBR 混合使用，以发挥两种改性剂的综合优势。

1.3 树脂类

用于沥青改性的树脂类改性剂一般为热塑性树脂。热塑性树脂是一种在特定温度范围内能反复加热和冷却硬化的塑料，其特点是加热后会软化，冷却时会固化变硬。作为改性材料，会使常温粘度增加，提高其高温稳定性，大都能增加弹性，但易离析。热塑性树脂主要有聚乙烯(PE)、EVA 等，以上两种均可用于道路沥青的改性。

目前，相对于 PE，EVA 改性剂的应用更加广泛。EVA 改性的效果主要和沥青的来源、沥青和聚合物的相容性以及聚合物浓度有关，在高温和低荷载频率下，EVA 改性增加沥青的硬度和弹性更明显^[37]。但是在低温条件下，EVA 改性沥青往往难以满足道路对沥青材料的要求，例如在 6℃或更低温度下，改性沥青的粘附性明显下降^[38]。为了弥补这一不足，一方面可以将 EVA 在一定的条件下接枝共聚，相比普通 EVA 改性沥青，共聚物改性后对沥青的流变性能、抗高温变形与低温开裂性能以及温度敏感性改善更明显^[39]；另一方面可以添加其他改性剂进行共混改性，例如 Krut'ko 等人^[40]使用了 SBS 和 EVA 复合改性沥青，从流变学性能和微观结构等方面的分析发现，相比单一改性剂改性沥青，共混改性大大增加了沥青的抗热氧化降解能力，从而延长路面寿命。

1.4 其他改性剂

除了上述三类常用的沥青改性剂，还有一些添加剂，在广义上也可以称作沥青改性剂，包括起化学作用的改性沥青交联剂、粘结性能改良剂、抗氧化剂等。表 1 和表 2 列出了这些添加剂的品种及部分添加剂的性能^[20]。这些添加剂一般和上述的三种改性剂结合使用，以补强沥青的性能，或者减少改性剂的用量，节约生产开支。例如：将硬沥青添加到改性沥青中，可节省一部分 SBS 用量^[41]。

这些添加剂有些可以在制备改性沥青或者乳化沥青时加入，有些也可以直接添加到混合料中，最终的作用都是改善或者增强沥青混合料在某些方面的性能。例如：有研究^[42,43]表明，将石灰加入到乳化沥青或者沥青中，可以提高混合料的马歇尔稳定度、体积比重、弹性模量、拉伸强度，降低混合料的空隙率和流

量，改善混合料的抗水侵蚀能力；同时动态蠕变和车轮实验验证了石灰的加入可以减少车辙深度，即改善了抗永久变形能力。同时，kök 等人^[44]使用一定比例的沥青岩代替石灰岩进行混合料的拌合，结果表明沥青岩作为充填剂可以明显增加马歇尔稳定性和劲度模量，拉伸强度损失量从 35%减小到 13%，并且抗水浸能力和耐疲劳性显著增强，从而可以有效延长路面的使用寿命。

表 1 沥青改性剂

改性剂类型	实例
化学改性剂	有机金属化合物
	硫粉
	木质素
纤维	纤维素
	铝-镁硅酸盐
	玻璃纤维
	石棉
	聚酯 聚丙烯
抗剥离剂	有机胺类化合物
	酰胺化合物
抗氧化剂	胺类化合物
	酚类
	有机锌/有机铅化合物
天然沥青	特立尼达胡沥青 (TLA)
	硬沥青
	岩沥青
填充剂	炭黑
	熟石灰
	石灰
	粉煤灰

表 2 各种改性剂的作用

改性剂	抗永久变形	抗水侵	抗老化
炭黑	√		√
石灰		√	√
硫粉	√		
化学改性剂	√		
抗氧化剂			√
抗剥离剂		√	√
熟石灰		√	√

2 改性剂的发展方向

随着路面的负载量越来越大，改性剂的使用量逐年增加，改性剂也趋于高性能化和多样化，近几年主要有以下几种发展趋势：

(1) 新功能改性剂不断涌现，一方面表现在使用其他有机单体接枝改性剂或者无机物对其表面改性；另一方面，使用一些在本领域来说相对较新的材料，如硅藻土及有机硅等。2000 年以后，大批的研究者使用硅藻土^[45]改性沥青，并在有些路面的维修中，取得良好效果^[46]，但其长期应用性能还需对路面定期取样检测。

(2) 从保护环境和节约成本等方面考虑，废旧橡胶、废塑料等改性剂在很长一段时间内仍然备受关注。

(3) 从国内外技术发展趋势看，越来越多的机构采用化学改性的方法来提高沥青的高低温性能和储存稳定性。这种改性方式以多硫化物作为偶联剂，加工过程中沥青与聚合物之间产生不可逆的化学键，改善了沥青的高温抗车辙和低温抗开裂能力。特别是一些厂家和研究单位正在逐步使用改性沥青生产改性乳化

沥青，由于化学改性沥青比物理改性沥青颗粒粒径小，更易于乳化，也大大推动了改性剂向化学改性的方向发展。

REFERENCES

- [1] Sengoz B, Isikyakar G. Analysis of styrene-butadiene-styrene polymer modified bitumen using fluorescent microscopy and conventional test methods [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 150 (2):424-432.
- [2] Yildirim Y. Polymer modified asphalt binders [J]. *Construction and Building Materials*, 2007, 21(1):66-72.
- [3] Airey G D. Styrene butadiene styrene polymer modification of road bitumens[J]. *Journal of Materials Science*, 2004, 39:951-959.
- [4] Isacson U, Lu X. Characterization of bitumens modified with SEBS, EVA and EBA polymers. *Journal of Materials Science*, 1999, 34:3737-3745.
- [5] Cheng Z, Wang G, Xu G. *Colloid and Interface Chemistry* [M]. Beijing: Higher Education Press, 2001-9: 183-192.
- [6] Becker Y, Méndez M P, Rodríguez Y. Polymer modified asphalt. *Vision Technologica*, 2001, 9(1):39-50.
- [7] Sengoz B, Isikyakar G. Evaluation of the properties and microstructure of SBS and EVA polymer modified bitumen [J]. *Construction and Building Materials*, 2008, 22(9):1897-1905.
- [8] Kök B V, Çolak H. Laboratory comparison of the crumb-rubber and SBS modified bitumen and hot mix asphalt [J]. *Construction and Building Materials*, 2011, 25(8):3204-3212.
- [9] Fernandes M R S. Rheological evaluation of polymer-modified asphalt binders [J]. *Materials Research*, 2008, 11(3):381-386.
- [10] John R, David W. *The shell bitumen handbook*, 5th ed [M]. London: Thomas Telford Services Ltd., 2003:65-77.
- [11] Zhang Q, Wang T, Fan W, et al. Evaluation of the properties of bitumen modified by SBS copolymers with different styrene-butadiene structure. *Journal of Applied Polymer Science*, 2014, 131(12): 6057-6063.
- [12] Brulé B, Brion Y, Tanguy A. Paving asphalt polymer blends: relationships between composition, structure and properties [J]. *Journal of the Association of Asphalt Paving Technologists*, 1988, 57:41-64.
- [13] Gordon D A. Rheological properties of styrene butadiene styrene polymer modified road bitumens[J]. *Fuel*, 2003, 82(14):1709-1719.
- [14] Hernández G., Medina Eva M., Sánchez R., et al. Thermomechanical and rheological asphalt modification using styrene-butadiene triblock copolymers with different microstructure[J]. *Energy & Fuels*, 2006, 20(6):2623-2626.
- [15] Lu X, Isacson U, Ekblad J. Phase separation of SBS polymer modified bitumens[J]. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 1999, 11(1): 51-57.
- [16] Masson J-F, Collins P, Robertson G J, et al. Thermodynamics, phase diagrams, and stability of bitumen-polymer blends[J]. *Energy & Fuels*, 2003, 17:714-724.
- [17] Zhang Q, Fan W, Wang T, et al. Influence of emulsification on the properties of styrene-butadiene-styrene chemically modified bitumens. *Construction and Building Materials*, 2012, 29:97-101.
- [18] Xu X, Cheng J. Study on cationic emulsified SBS pavement asphalt [J]. *Petroleum Asphalt*, 2009, 23(2):26-29.
- [19] He H, Yang Q, Wu K, et al. Research on manufacture craft and properties of SBS & SBR polymer modified asphalt emulsion [J]. *Petroleum Asphalt*, 2007, 21(4):21-24.
- [20] Li L, Xie L, Yu M, et al. Study on radiation graft copolymerization of MMA onto SBS (I) Liquid phase radiation graft copolymerization[J]. *Journal of Radiation Research and Radiation Processing*, 2005, 23(3):159-163.
- [21] Fu H, Xie L, Yu M, et al. Study on styrene-butadiene-styrene graft copolymerization by γ -ray irradiation (II): liquid-solid phase graft of MMA onto linear SBS [J]. *Journal of Radiation Research and Radiation Processing*, 2005, 23(3):179-184.
- [22] Fu H, Yu M, Li L, et al. Study of styrene-butadiene-styrene graft copolymerization by γ -ray irradiation III: radiation graft of star SBS[J]. *Journal of Radiation Research and Radiation Processing*, 2005, 23(4):223-228.
- [23] Fu H, Xie L, Dou D, et al. Storage stability and compatibility of asphalt binder modified by SBS graft copolymer[J]. *Construction and Building Materials*, 2007, 21 (7):1528-1533.

- [24] Cong P, Chen S, Chen H. Preparation and properties of bitumen modified with the maleic anhydride grafted styrene–butadiene–styrene triblock copolymer [J]. *Polymer Engineering & Science*, 2011, 51(7):1273-1279.
- [25] Liu J. *The Use and Research of the Technology of Covering Road Surface with SBS Modified Emulsive Asphalt Slurry Seal Coats in Road Maintenance*. Shenyang: Northeastern University, 2003.
- [26] Cai H, Wang T, Zhang J, et al. Preparation of an SBS latex–modified bitumen emulsion and performance assessment[J]. *Petroleum Science and Technology*, 2010, 28:987-996.
- [27] Polacco G, Muscente A, Biondi D, et al. Effect of composition on the properties of SEBS modified asphalts [J]. *European Polymer Journal*, 2006, 42(5):1113-1121.
- [28] Zhang F, Hu C. Influence of aging on thermal behavior and characterization of SBR compound-modified asphalt. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2014, 115: 1211-1218.
- [29] Kim M G, Button J W, Park D W. *Coatings to improve low-quality local aggregates for hot mix asphalt pavements*[R]. Texas: Transportation Institute, Texas A&M University, College Station, TX, 1999.
- [30] Becker Y, Méndez M P, Rodríguez Y. Polymer modified asphalt [J]. *Vision Technologica*, 2001: 9(1):39-50.
- [31] Zhang F, Yu J. The research for high-performance SBR compound modified asphalt [J]. *Construction and Building Materials*, 2010, 24 (3):410-418.
- [32] Airey G D, Rahman M M, Collop A C. Absorption of bitumen into crumb rubber using the basket drainage method[J]. *The International Journal of Pavement Engineering*, 2003, 4:105-119.
- [33] Cheng G, Shen B, Zhang J. A Study on the performance and storage stability of crumb rubber-modified asphalts [J]. *Petroleum Science and Technology*, 2011, 29(2):192-200.
- [34] Nejad F M, Aghajani P, Modarres A, et al. Investigating the properties of crumb rubber modified bitumen using classic and SHRP testing methods[J]. *Construction and Building Materials*, 2012, 26(4):481-489.
- [35] eong K, Lee S, Amirkhanian S N. Interaction effects of crumb rubber modified asphalt binders[J]. *Construction and Building Materials*, 2012, 24(5):824-831.
- [36] Chiu C, Lu L. A laboratory study on stone matrix asphalt using ground tire rubber [J]. *Construction and Building Materials*, 2007, 21:1027-1033.
- [37] Airey G D. Rheological evaluation of ethylene vinyl acetate polymer modified bitumens[J]. *Construction and Building Materials*, 2002, 16(8):473-487.
- [38] Babcock G B, Statz R J, Larson D S. *Study of asphalt binders using lap shear bonds*[C]. *Proceedings of the Annual Conference of Canadian Technical Asphalt Association*. Washington: Transportation Research Board, 1998: 1-15.
- [39] Luo W, Chen J. Preparation and properties of bitumen modified by EVA graft copolymer [J]. *Construction and Building Materials*, 2011, 25(4):1830-1835.
- [40] Krut'ko N P, Opanasenko O N, Luksha O V, et al. Thermal oxidation resistance of bitumen modified with styrene–butadiene–styrene and ethylene–vinyl acetate Copolymers [J]. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2009, 82, (7):1301-1304.
- [41] Kök B V, Yilmaz M, Guler M. Evaluation of high temperature performance of SBS+Gilsonite modified binder. *Fuel*, 2011, 90(10):3093-3099.
- [42] Niazi Y, Jalili M. Effect of Portland cement and lime additives on properties of cold in–place recycled mixtures with asphalt emulsion [J]. *Construction and Building Materials*, 2009, 23(3):1338-1343.
- [43] Kök B V, Yilmaz M. The effects of using lime and styrene–butadiene–styrene on moisture sensitivity resistance of hot mix asphalt. *Construction and Building Materials*, 2009, 23(5): 1999-2006.
- [44] Yilmaz M, Kök B V, Kuloğlu N. Effects of using asphaltite as filler on mechanical properties of hot mix asphalt. *Construction and Building Materials*, 2011, 25 (11):4279-4286.
- [45] Sun Y, Chen X, Han Y, et al. Research on performance of the modified asphalt by diatomite-cellulose composite[J]. *Advanced Materials research*, 2011, 128:211-218.

[46] Liu D L,Liu Q H, Li Z Y,et al. The Performance and Application of Diatomite Modified Asphalt. Journal of Changsha University of Science and Technology (Natural Science), 2004, 1(2):7-11.

【作者简介】



张芹芹（1982-），女，汉族，博士，讲师，研究方向：高分子化工，毕业于中国石油大学（华东）。
Email: qqzhang125@163.com