

文章编号:1671-8879(2014)06-0007-06

基于热分析质谱联用技术的沥青老化机理研究

马 峰¹, 傅 珍², 沙爱民¹

(1. 长安大学 特殊地区公路工程教育部重点实验室, 陕西 西安 710064;

2. 长安大学 材料科学与工程学院, 陕西 西安 710061)

摘 要:利用热分析质谱联用技术研究不同老化状态的沥青微观组成、结构与宏观路用性能之间的联系。首先制备沥青结合料短期老化和长期老化试样,然后采用热重-差热分析-质谱联用技术,分析不同老化状态沥青的热性质及逸出物质结构。研究表明:基质沥青、短期老化和长期老化的沥青试样分解过程的温度范围及峰值对应温度基本一致;低于 300 ℃ 的温度范围内,试样老化程度对热重损失速率影响较小;沥青高温分解阶段,长期老化质量损失速率最低,基质沥青最高,短期老化试样居中;3 种老化状态的沥青试样热分解产物主要有 CO、H₂O、CH₄、CO₂,该产物主要来源于沥青中大分子烷烃的高温分解和碳元素氧化;热重曲线残留质量比与沥青复数模量有较好的联系,随着沥青老化程度增大,TG 曲线上残留质量比逐渐增加,在宏观上表现为复数模量增大。

关键词:道路工程;沥青;老化机量;热分质谱联用

中图分类号:U411

文献标志码:A

Aging mechanism of asphalt based on thermal property and mass spectrum analysis

MA Feng¹, FU Zhen², SHA Ai-min¹

(1. Key Laboratory for Special Area Highway Engineering of the Ministry of Education, Chang'an University, Xi'an 710064, Shaanxi, China; 2. School of Material Science and Engineering, Chang'an University, Xi'an 710061, Shaanxi, China)

Abstract: The thermal analysis and mass spectrometry were used to study the microstructure and thermal property of asphalt composition. The base asphalt sample, short term aging sample, and long term aging sample were prepared for the combined differential scanning calorimetry(DSC)-Thermal gravimetric(TG)-Mass spectrum(MS) test. The results show that the pyrolysis temperature range and the peak temperature of the three different aging type samples are similar. Within a temperature range below 300 ℃, the degree of aging has a small effect on weight loss rate in TG curve. In asphalt pyrolysis stage, the weight loss rate of long-term aging sample is the lowest, base asphalt sample's weight loss rate is the highest, and the short term aging sample's is medium. The decomposition products of three aging type asphalt samples are CO, H₂O, CH₄ and CO₂, which are mainly from alkane oxidation and pyrolysis of carbon element. For the TG curve, the residual quality ratio and complex modulus have a good relationship. With the increase of as-

收稿日期:2014-06-10

基金项目:国家自然科学基金项目(51108038,51108039);国家国际科技合作专项项目(2013DFA81910);

陕西省科学技术研究发展计划项目(2013KW24,2013KJXX94)

作者简介:马 峰(1978-),男,安徽宿州人,副教授,工学博士,E-mail:mafeng@chd.edu.cn。

phalt aging degree,the residual quality ratio on TG curve gradually increases, which presents the increase of complex modulus on a macro-scale. 3 tabs, 9 figs, 16 refs.

Key words: road engineering; asphalt; aging mechanism; combined TG-DSC-MS

0 引言

沥青老化过程对其宏观路用性能产生不利的影响,利用物相技术表征老化前后的微观组成结构与宏观性能差异,可以建立沥青组成与结构和使用性能之间的联系。国内外研究人员开展了关于沥青老化机理与性能、沥青组成与结构分析方面的研究工作^[1-12]。Wu 等研究了沥青经过紫外光老化及热老化作用后的性能变化,利用动态剪切流变仪与傅立叶红外光谱等仪器进行了沥青不同老化试样的性能研究,使用差示扫描量热仪分析了不同老化状态试样的热性质特性,认为沥青膜的厚度是影响老化状态的重要因素^[13],紫外光老化条件相比于压力老化条件与沥青的自然老化状态有更好的相关性;Xu 等利用热重与红外光谱分析联用技术(TG-FTIR),分析了沥青结合料在氮氧混合环境下降温过程的热性质与化学结构特征,研究认为沥青的挥发产物主要发生在 300℃~500℃范围内,主要产物为小分子碳氢化合物,升温过程分为完全燃烧与不完全燃烧 2 种模式,对沥青结合料而言以后者为主^[14];Masmoudi 等利用电子顺磁共振技术、傅立叶红外光谱和同步紫外荧光显微镜等技术,研究了光老化和热老化等沥青组成与结构的影响,并分析了老化发生的物理与化学反应^[15];Zhang 等研究了链状结构粘土矿物与 SBR 复合改性沥青老化前后的流变性能,利用扫描电镜研究了复合改性沥青的微观形貌,分析了其性能改善机理^[16]。沥青混合料拌和与铺筑时受热氧化作用,沥青路面建成后受自然因素和交通荷载作用,沥青的技术性能向着不利方向发生不可逆的变化。从材料学的角度来看,材料组成决定了其技术性质,沥青的微观组成与化学结构决定了其宏观路用性能,因此有必要开展沥青微观组成与结构的研究。为此,本文应用热重-差热分析-质谱联用技术,基质沥青标号为 70#,经过短期老化和长期老化试验模拟不同的老化状态,分析未老化、短期老化和长期老化 3 种状态下的沥青微观结构和宏观技术性能。

1 原材料性能及试验方法

本文采用沥青为 70# A 级,其基本技术性质见表 1。

表 1 70# 基质沥青技术性质

Tab.1 Property of 70# base asphalt

2℃针入度/0.1mm	PI 值	软化点/℃	15℃沥青延度/cm	10℃沥青延度/cm	闪点/℃
65.6	1.0	55.7	>150	>150	230

为准确描述沥青不同老化状态的微观结构与宏观路用性能的联系,本文采用旋转薄膜烘箱(RT-FOT)试验制备短期老化试样,模拟沥青混合料施工过程的沥青老化状况。采用旋转薄膜烘箱老化后再经过压力长期老化(PAV)的方法制备长期老化试样,模拟沥青路面工作 5 年的老化状况。结合基质沥青的原样(未老化)状态,研究分析了基质沥青、短期老化和长期老化试样共 3 种不同老化状态试样的微观结构特征和路用性能。

表 2 中数据表明沥青短期老化后的技术指标与沥青路面的使用性能有密切联系。经过沥青旋转薄膜烘箱试验短期老化后,沥青针入度下降,软化点明显增加,延度显著降低。

表 2 沥青短期老化前后技术指标

Tab.2 Property of asphalt before and after short term aging

沥青类型	基质沥青	RTFOT 后试样
25℃针入度/0.1mm	65.6	42.3
软化点/℃	58.5	74.0
10℃延度/cm	>150	5.6

现代物相技术的发展为沥青微观研究提供了技术层面的支撑,本研究采用的热分析-质谱(DSC-TG-MS)多设备同步联用技术,为研究沥青微观组成与化学结构提供了新的方法。差示扫描量热和热重试验可以测定沥青从室温升高到 600℃范围内的热性质特征,在此基础上利用其与质谱的同步联用技术,测定沥青在升温过程中逸出物质的化学组成与结构。较低温域的沥青挥发产物、较高温度域的降解、交联作用产物分析,反映出沥青在升温过程中所发生的物理过程和化学过程,进而研究沥青的组成与化学结构,分析沥青微观组成特征与宏观路用性能之间的联系。

2 沥青热分析质谱联用试验结果及分析

2.1 差示扫描量热(DSC)分析

沥青微观组成结构分析试验采用 Netzsch STA

429 同步热质联用分析仪,试样质量约 5~10 mg,温度范围 30 ℃~600 ℃,升温速率为 10 ℃/min,测定气氛为氩气。基本试验步骤为:分别制备短期老化和长期老化后沥青试样,预热仪器 24 h 并设置仪器参数,取约 5 mg 沥青装于坩埚并放置在支架上,开始升温进行试验。试验过程同步采集数据,试验结束后处理试验数据。开展热分析质谱联用试验,研究基质沥青、短期老化试样和短期老化加长期老化试样 3 种不同老化状态下沥青的热性质和微观组成结构特征。图 1~图 3 为基质沥青在不同老化状态下的 DSC 试验结果曲线,其中 A 为积分面积。

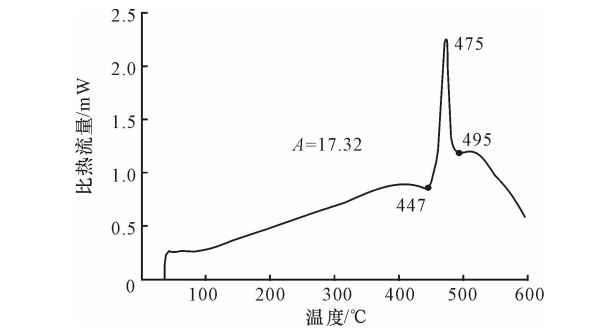


图 1 基质沥青 DSC 曲线
Fig. 1 DSC curve of base asphalt

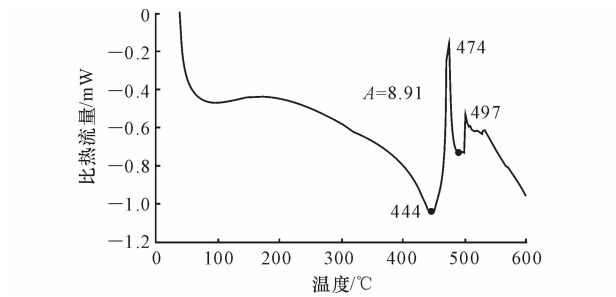


图 2 短期老化试样 DSC 曲线
Fig. 2 DSC curve of asphalt sample after short term aging

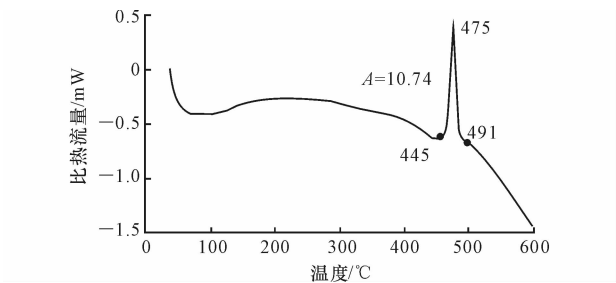


图 3 长期老化试样 DSC 曲线
Fig. 3 DSC curve of asphalt sample after long term aging

通过对图 1 中基质沥青 DSC 曲线中 447 ℃至 495 ℃峰值积分的方法求取面积,得出在相应波峰范围内的吸收热量为 17.32 J/g,曲线峰值对应的温度值为 475 ℃。在 447 ℃至 495 ℃较高的温度范围内 DSC 曲线上出现吸热峰,试样吸收的热量用于沥

青的热分解,对应的质谱曲线上也反映了逸出物质离子流强度的增大。基质沥青、短期老化和长期老化 3 种不同老化状态沥青的差示扫描量热分析试验结果如表 3 所示。

表 3 不同老化状态沥青 DSC 试验结果
Tab. 3 DSC test results of asphalt samples with different aging process

不同老化状态	吸热峰能量/(J·g ⁻¹)	峰值温度/℃	峰宽度温度范围/℃
基质沥青	17.32	475	447 ~ 495
短期老化试样	8.91	474	445 ~ 491
长期老化试样	10.74	475	444 ~ 497

表 3 数据表明,3 种老化状态下沥青分解过程的温度范围与峰值对应温度基本一致,说明在较低温度条件下的热老化对高温状态下沥青的分解温度范围没有明显的影响。旋转薄膜烘箱短期老化作用下,由于轻质成分的挥发和逸出较为充分,故在高温分解过程中吸热峰面积减小。而短期老化和压力条件下长期老化(PAV)共同作用下,沥青分解过程吸热量增大。压力老化条件下,沥青的轻质组分向分子量较大的胶质、沥青质转化数量较多,且生成的物质相对较为稳定。表明长期老化对沥青的组成与结构产生显著的影响,长期压力老化对沥青产生的不利影响要大于旋转薄膜烘箱老化过程。

2.2 热重(TG、DTG)分析

热重法是在程序控制温度下,测量沥青质量与温度关系的一种测试技术。差热分析技术是指在程序控温下,测量物质和参比物的温度差与温度关系的技术,该方法已广泛应用于研究高分子材料和沥青的热分解过程。基质沥青的热重试验曲线如图 4 所示。为分析沥青热重损失速率,对 TG 曲线求一阶微分得到 DTG 曲线。下页图 5 为基质沥青、短期老化和长期老化 3 种不同老化状态的热重损失速率曲线对比。

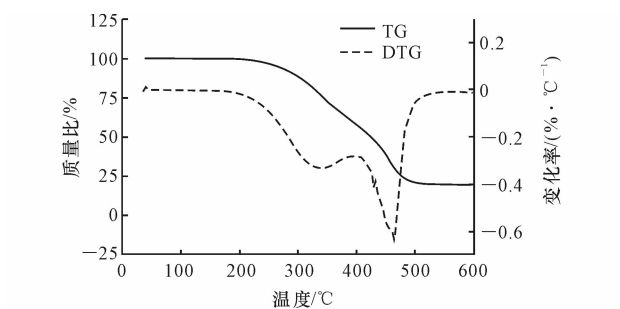


图 4 基质沥青试样 TG 和 DTG 曲线
Fig. 4 TG and DTG curve of base asphalt

图 4 数据表明,在 0 ℃~200 ℃之间沥青的质量基本没有损失,在低温区域沥青能保持性能稳定,也从微观上表明沥青在短时间加热拌和过程中沥青

质量基本没有损失。基质沥青在 230 ℃ 左右开始出现质量损失, 480 ℃ 左右沥青分解过程基本结束, 500 ℃ 后的热重曲线基本保持稳定, 沥青全部碳化, 热重曲线的残留质量比约为 19.38%。从 DTG 曲线可以看出, 230 ℃ ~ 330 ℃ 范围内, 沥青的热重损失速率逐渐加大, 随着温度的升高, 沥青中的小分子逐渐摆脱分子间力的束缚从沥青表面逸出; 330 ℃ ~ 400 ℃ 范围内, 热重损失速率放缓, 同时沥青中持续有轻质逸出; 超过 400 ℃ 后热重损失速率开始加快。由于高温条件下沥青中各种组成成分开始分解, 热重损失速率达到最高值时的温度为 464 ℃, 沥青高温分解过程最为剧烈。在此温度之后, 沥青中的主要组成成分分解完成, 热重损失速率迅速变小, 此温度之上热重曲线保持稳定。

开始出现质量损失的温度与沥青的闪点温度接近, 表明在此温度时, 沥青中有轻质成分有较明显的逸散, 微观上表现为质量损失。沥青中轻质成分的逸出、挥发与沥青闪点指标联系紧密, 这与质量损失出现的温度相符。分析表明, 沥青宏观闪点指标与沥青的热重分析结果具有一致性, 表明作为施工安全指标的闪点, 其试验方法具有较好的理论基础。

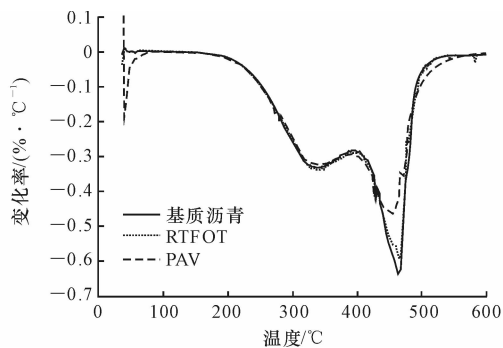


图5 不同老化状态沥青试样 DTG 曲线

Fig.5 DTG curve of asphalt sample with different aging process

图5 曲线反映了不同老化状态的沥青质量损失的温度范围和损失速率的快慢, 其热重损失速率曲线具有相似性。在低于 300 ℃ 的温度范围内, 沥青的热重损失以轻质成分的挥发为主, 短期老化和长期老化的作用并不显著。超过 300 ℃ 后, 长期老化的 DTG 曲线热重损失速率较低, 表明旋转薄膜烘箱老化加上压力长期老化的共同作用加速了此部分轻质成分的挥发过程。400 ℃ ~ 465 ℃ 为沥青的剧烈分解温度范围内。基质沥青的热重损失速率最快, 绝对值为 0.639, 峰值温度为 464.47 ℃; 其次是短期老化后试样, 绝对值为 0.592, 峰值温度为 465.37 ℃; 速率值最慢的是长期老化沥青, 绝对值为 0.461, 峰值温度为 456.02 ℃。3 种不同老化状态

DTG 曲线分解阶段分析表明, 旋转薄膜烘箱短期老化试验过程, 对沥青试样的微观结构产生一定的变化, 一部分易于分解的组成成分转化为相对较为稳定的结构。短期老化上再进行压力长期老化对沥青的微观结构影响更为明显, 由于加压的特殊条件, 沥青中的饱和分和芳香分在温度和压力的共同作用下, 向结构更为稳定的胶质、沥青质转化组分明显增多。

2.3 质谱(MS)分析

沥青是一种复杂的混合物, 根据有机物组成关系, 沥青在升温过程中逸出或分解物质, 其元素组成主要为 C、H、O、N、S 等元素。通过质谱仪同步分析沥青逸出或分解的分子或离子基团的结构, 带点粒子的质量与所带电荷之比称为质荷比。为方便分析物质结构, 本研究质谱通道质荷比设置均小于 60。基质沥青升温过程的质谱曲线如图 6 所示。

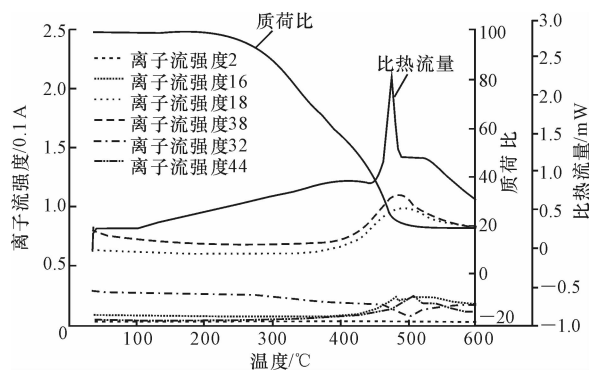


图6 基质沥青热分析质谱联用试验结果

Fig.6 TG-DSC-MS combined test result of base asphalt

热重曲线从 230 ℃ 沥青质量开始出现损失, 表明沥青组成成分中有相当数量的物质开始挥发、逸散。但在本研究中质谱试验初始设置的各个通道上离子流信号并没有明显变化, 此时逸出的气体均为较大分子量(质荷比大于 60)的结构形式, 沥青组成的轻质组分为饱和分和芳香分, 其分子量也约为 1 000 以上, 远远超过 60。因此在质谱曲线 350 ℃ 之前, 质荷比小于 60 的物质其离子流强度保持稳定。因为脱氢、裂解和氧化等反应的主要产物为质荷比 18 的水、质荷比 2 的氢气和质荷比 32 的氧气等, 其离子流强度没有明显增大, 表明此温度范围内沥青的质量损失, 主要是轻质油分的挥发, 并没有发生显著的裂解、交联等化学反应。基质沥青在升温过程中的质谱曲线从 400 ℃ 左右开始, 由于沥青的分解反应较为强烈, 化学反应产生了大量质荷比小于 60 的物质, 因此离子流强度发生显著变化。3 种不同老化状态的沥青热分解中的主要产物有: 质荷比为 28 的 CO, 质荷比为 18 的 H₂O, 质荷比为 44

的 CO_2 , 质荷比为 16 的 CH_4 。

3 微观结构与宏观技术性能联系

为分析不同老化状态沥青的宏观路用性能特点,采用动态频率扫描试验进行 3 个温度 10 个荷载作用频率下的试验研究,分析不同老化状态试样动态模量值和相位角的变化规律。动态剪切流变试验采用美国 Bohlin 公司生产的 C-VOR150 型动态剪切流变试验仪。基质沥青和短期老化沥青的制备方法是 将 沥 青 试 样 放 在 直 径 为 25 mm 夹 具 的 下 平 板 上,长 期 老 化 试 样 采 用 直 径 为 8 mm 的 平 板 夹 具,调 节 上 平 板 至 1 000 μm ,用 热 刀 将 平 板 周 围 压 出 的 试 样 刮 去 后 恒 温 15 min。动 态 粘 弹 力 学 性 能 测 试 采 用 的 应 变 扫 描 范 围 为 0.01%~200%,频 率 扫 描 温 度 为 60 $^{\circ}\text{C}$,频 率 范 围 为 0.1~10 Hz,试 验 应 变 大 小 由 应 变 扫 描 确 定。根 据 室 内 基 质 沥 青、短 期 老 化 和 长 期 老 化 3 种 结 合 料 试 样 的 动 态 频 率 扫 描 试 验 结 果,利 用 双 对 数 进 行 分 析,绘 制 不 同 温 度 下 DSR 复 数 模 量 图,相 位 角 曲 线 图 中 横 轴 为 对 数 坐 标,如 图 7、图 8 所 示。

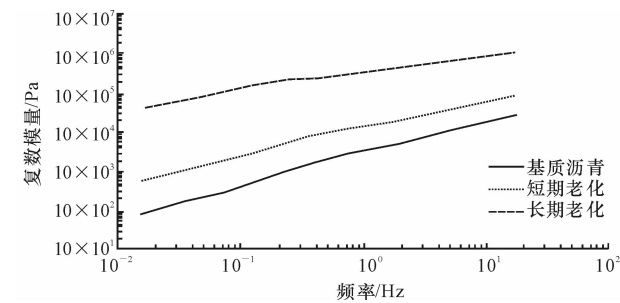


图 7 不同老化状态试样复数模量

Fig. 7 Complex modulus of asphalt sample with different aging process

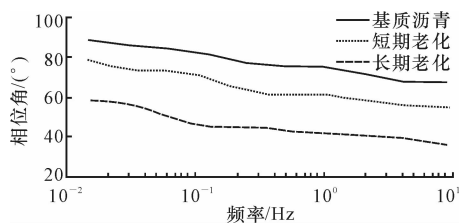


图 8 不同老化状态试样相位角

Fig. 8 Phase angles of asphalt sample with different aging process

试验数据表明,从基质沥青到短期老化试样,再到长期老化试样,沥青复数模量随试样老化程度的增加而逐渐增大,在双对数坐标下呈线性关系。频率较低部分,不同老化状态复数模量差异明显,频率较高部分复数模量趋于接近。沥青的老化程度增大,相位角逐渐减小,3 种不同老化状态的相位角曲

线低频率与高频率部分基本上均匀分散,高频率部分无接近的趋势,表明频率高低对相位角差异的影响很小。

沥青微观组成的热特性决定了沥青的宏观技术性质,把 TG 热重曲线残留质量比和 DSC 曲线峰值吸热能量与沥青老化状态的复数模量值汇总于图 9。

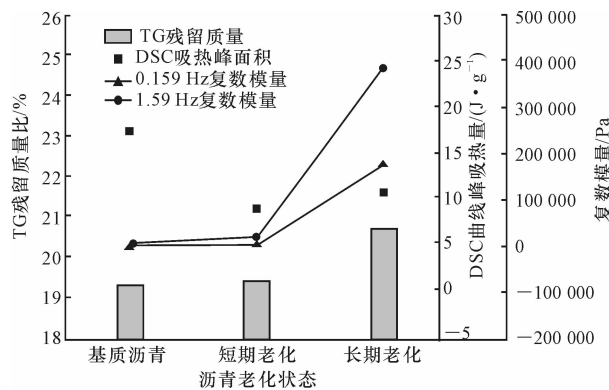


图 9 沥青热性质与复数模量关系曲线

Fig. 9 Relation between thermal property and complex modulus of asphalt

利用动态剪切流变仪的频率扫描试验,评价不同老化状态下沥青材料在动态荷载作用下的力学响应,选取 0.159 Hz 和 1.59 Hz 条件下模量,反映 3 种沥青老化状态的宏观技术性质。下页图 10 中数据表明,热重曲线残留质量与宏观沥青复数模量有较好关联。随着沥青老化程度增大,TG 曲线上残留质量比逐渐增加,在宏观上表现为复数模量增大。热性质分析和复数模量试验结果表明,长期老化对沥青微观组成宏观技术性质的影响程度比短期老化过程更为显著。短期老化过程中 DSC 曲线吸热峰能量有明显的降低,2 个频率的复数模量均增大;但是经过长期老化过程后,DSC 曲线吸热峰能量又增加,反映了沥青高温分解阶段的复杂性。

4 结 语

(1) 利用热分析质谱联用技术,研究不同老化状态沥青升温过程中的热分解特征和热性质,分析了热老化对沥青微观组成及结构的作用,表征沥青微观结构与宏观技术性质的联系。吸热峰能量随着沥青试样老化程度加剧而先减小后增大,长期老化试样在高温条件下分解吸热量增大明显。质谱分析表明,3 种老化状态的沥青试样热分解产物主要有 CO 、 H_2O 、 CH_4 和 CO_2 等,该产物主要来源于基质沥青中烷烃的高温分解和碳元素的氧化。

(2) 温度升高过程中基质沥青在 230 $^{\circ}\text{C}$ 左右开

始出现质量损失,大约 480 ℃ 沥青分解基本结束,500 ℃ 后的热重曲线基本保持稳定。低于 300 ℃ 的温度范围内,试样老化程度对热重损失速率影响较小;沥青高温分解阶段,长期老化质量损失速率最低,基质沥青最高,短期老化试样居中。热重曲线残留质量比与宏观沥青复数模量有较好的关系,随着沥青老化程度增大,TG 曲线上残留质量比逐渐增加,在宏观上表现为复数模量增大。

(3) 本文中质谱分析主要针对质荷比较小的逸出物质,下一步研究建议结合红外光谱等技术分析较大结构热分解产物,深入研究沥青的微观组成与结构。

参考文献:

References:

- [1] 陈晓龙,孙永升,韩跃新,等.有机膨润土改性沥青的微观结构特性及 DSC 分析[J].东北大学学报:自然科学版,2012,33(5):743-747.
CHEN Xiao-long, SUN Yong-sheng, HAN Yue-xin, et al. Microstructure and DSC of organic bentonite modified bitumen[J]. Journal of Northeastern University: Natural Science, 2012, 33(5): 743-747. (in Chinese)
- [2] Maggiore C, Airey G, Marsac P. A dissipated energy comparison to evaluate fatigue resistance using 2 — point bending[J]. Journal of Traffic and Transportation Engineering; English Edition, 2014, 1(1): 49-54.
- [3] 马 峰,沙爱民.基于热质联用技术的塔河道路沥青性能分析[J].交通运输工程学报,2008,8(6):29-33.
MA Feng, SHA Ai-min. Property analysis of tahe road asphalt using simultaneous thermogravimetry-differential scanning calorimetry-mass spectrometry [J]. Journal of Traffic and Transportation Engineering, 2008, 8(6): 29-33. (in Chinese)
- [4] 杨建业.煤热解中微量元素迁移规律的再探索[J].煤炭学报,2013,38(12):2227-2233.
YANG Jian-ye. Re-exploration on the law of trace elements migration during the pyrolysis of coal[J]. Journal of China Coal Society, 2013, 38(12): 2227-2233. (in Chinese)
- [5] Chen C, Williams R C. Water flow simulation and analysis in HMA microstructure[J]. Journal of Traffic and Transportation Engineering; English Edition, 2014, 1(5): 362-370.
- [6] Wang C, Wu Y, Liu Q, et al. Analysis of the behaviour of pollutant gas emissions during wheat straw/coal cofiring by TG-FTIR[J]. Fuel Processing Technolo-

gy, 2011, 92(5): 1037-1041.

- [7] Zhang F, Yu J, Han J. Effects of thermal oxidative ageing on dynamic viscosity, TG/DTG, DTA and FTIR of SBS and SBS/sulfur-modified asphalts[J]. Construction and Building Materials, 2011, 25(1): 129-137.
- [8] 陈华鑫,贺孟霜,李媛媛,等.沥青与沥青组分的差示扫描量热研究[J].重庆交通大学学报:自然科学版,2013,32(2):207-210.
CHEN Hua-xin, HE Meng-shuang, LI Yuan-yuan, et al. DSC analysis on asphalt and asphalt fractions[J]. Journal of Chongqing Jiaotong University: Natural Science Edition, 2013, 32(2): 207-210. (in Chinese)
- [9] 孙 璐,辛宪涛,王鸿遥,等.多维数多尺度纳米材料改性沥青的微观机理[J].硅酸盐学报,2012,40(10): 1437-1447.
SUN Lu, XIN Xian-tao, WANG Hong-yao, et al. Microscopic mechanism of modified asphalt by multi-dimensional and multi-scale nanomaterial[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2012, 40(10): 1437-1447. (in Chinese)
- [10] Singh B, Kumar L, Gupta M, et al. Effect of activated crumb rubber on the properties of crumb rubber-modified bitumen[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2013, 129(5): 2821-2831.
- [11] Larsen D O, Alessandrini J L, Bosch A, et al. Microstructural and rheological characteristics of SBS-asphalt blends during their manufacturing[J]. Construction and Building Materials, 2009, 23(8): 2769-2774.
- [12] Gao Y, Gu F, Zhao Y. Thermal oxidative aging characterization of SBS modified asphalt[J]. Journal Wuhan University of Technology: Materials Science Edition, 2013, 28(1): 88-91.
- [13] Wu S P, Zhu G J, Liu G, et al. Laboratory research on thermal behavior and characterization of the ultraviolet aged asphalt binder[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2009, 95(2): 595-599.
- [14] Xu T, Huang X. Study on combustion mechanism of asphalt binder by using TG-FTIR technique[J]. Fuel, 2010, 89(9): 2185-2190.
- [15] Masmoudi H, Rebufa C, Raffi J, et al. Spectroscopic study of bituminous oxidative stress[J]. Spectrochim Acta A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2004, 60(6): 1343-1348.
- [16] Zhang J, Wang J, Wu Y, et al. Investigation on hermo-rheological properties and stability of SBR modified asphalts containing palygorskite clay[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2009, 113(4): 2524-2535.