

纳米蒙脱土改性沥青复合材料研究进展

杨泽清, 肖新颜

(华南理工大学化学与化工学院, 广东 广州 510640)

摘要: 综述了沥青的组成和胶体结构、蒙脱土的结构及其有机化改性进行, 重点介绍了蒙脱土改性沥青相关研究进展, 并从单一改性和复合改性两方面对蒙脱土改性沥青机理进行总结, 最后指出了蒙脱土改性沥青研究的发展方向。

关键词: 沥青; 蒙脱土; 层状硅酸盐; SBS; 复合材料

中图分类号: TQ050.4+3

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2013)03-0033-05

Progress in nano-montmorillonite modified asphalt-based composites

YANG Ze-qing, XIAO Xin-yan

(School of Chemistry and Chemical Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: The composition and colloidal structure of asphalt are introduced. The structure and organic modification of montmorillonite are also reviewed. The research progress of montmorillonite modified asphalt is highlighted. The modification mechanisms of montmorillonite modified asphalt are summarized from two aspects base 3d on single component modification and complex modification. The development trend on montmorillonite modified asphalt is proposed as well.

Key words: asphalt; montmorillonite; layered silicate; SBS; compound materials

石油沥青是石油精炼过程产生的残渣, 由具有不同化学组分的烃类物质组成。由于沥青分子质量较小且分布较宽, 其力学性能对温度敏感性大, 低温易变脆, 高温易流淌, 弹性和耐老化性也较差。为此, 国内外化学、材料工作者开展了大量关于沥青改性的基础研究工作, 以满足沥青的路用性能和耐久性等要求。国内外较早进行的主要是聚合物改性沥青(PMB), 聚合物改性剂主要分为弹性体橡胶/聚合物和热塑性树脂改性剂2类, 其中, 天然橡胶(NR)、丁苯橡胶(SBR)和苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物(SBS)等属于第一类, 而聚丙烯(PP)、聚乙烯(PE)和乙烯-醋酸乙烯共聚物(EVA)等属于第二类。SBS可以显著改善沥青的高温抗车辙性和低温抗开裂性, 赋予其较优的物理力学性能, 改性效果最好^[1-3]。同时也存在不足之处, 如SBS与沥青的相容性不好, 因此, 在高温下极易从沥青中离析而降低PMB的储存稳定性; 此外, SBS中含有不饱和键, 容易在UV光、热、氧等条件下发生降解。为改善PMB的高温储存稳定性, 近年来, 一些纳米无机材料(如纳米二氧化钛、纳米碳酸钙、炭黑及各类纳米黏土等)也逐渐被用于沥青改性^[4-5]。纳米材料可在纳米尺度上改善沥青性能, 使得沥青综合性能得到较大提高, 因此, 纳米材料改性沥青的研究正成为改性

沥青研究的热点^[6]。其中, 纳米蒙脱土(MMT)作为一种无机黏土材料, 由于具有独特的层状结构及价格低廉的优点, 使其在改性沥青材料中发挥重大的作用。为此, 本文首先对沥青的组成和胶体结构、蒙脱土的结构及其有机化改性进行了综述, 进一步对蒙脱土改性沥青的研究现状与最新进展进行系统地概述, 从单一改性和复合改性2方面对蒙脱土改性沥青机理进行总结, 并指出今后蒙脱土改性沥青研究的发展方向。

1 沥青的组成与结构特性

石油沥青由不同化学组分和分子质量的有机物组成。在沥青分子中有些碳原子会被杂原子取代, 这些杂原子和烃类化合物的相互作用会使得不同沥青具有独特的物理化学性质^[6]。沥青组成很复杂, 研究沥青时常将沥青的组分进行分类, 现在较为流行的分类方法是四组分分类法: 沥青质、胶质、芳香分和饱和分^[7]。沥青质和胶质是极性芳烃类物质, 芳香分和饱和分合称为油分, 可对沥青起到软化的作用, 4种组分的芳香度和分子质量依次减小。沥青可被看作为胶体系统, 即高分子质量的沥青质作为分散相, 低分子质量的油分作为分散介质, 胶质对分散系统起到稳固的作用。沥青的胶体结构如图1

收稿日期: 2012-10-31; 修回日期: 2013-01-08

基金项目: 国家自然科学基金项目(U1162120)

作者简介: 杨泽清(1989-), 男, 硕士生; 肖新颜(1964-), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事聚合物纳米复合材料等研究, 通讯联系人, 020-87112074, cexyxiao@scut.edu.cn。

所示^[8],其中,沥青质分散在油相中,胶质分散在沥青质周围对分散系统起到保护作用,图 1 中的各组分排列是特定沥青组分含量的状态,具体的排列方式还要根据沥青质、胶质和油分的相对含量决定。

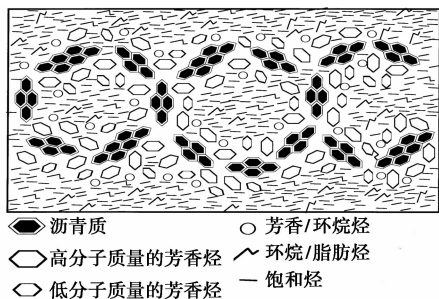


图 1 沥青的结构示意图

2 蒙脱土的结构与有机化

2.1 蒙脱土的结构

蒙脱土(MMT)是一种 2:1 型纳米层状硅酸盐,其单位晶格是由铝(镁)氧八面体夹在 2 层硅氧四面体之间所组成,这种汉堡式的结构需要共用氧原子连接铝氧八面体和硅氧四面体^[9]。蒙脱土晶格层的厚度大约为 1 nm,其横向尺寸比较大,可以达到微米级。晶格里的阳离子与低价阳离子交换(比如部分 Al^{3+} 被 Mg^{2+} 所交换)使得晶格表面产生负电荷,这种电荷差会促使晶格层间的阳离子来补偿。由于维持晶格层堆积结构的力相对较弱,使得小分子插层蒙脱土较容易。蒙脱土本身是亲水的,表面自由能较大,为了降低其表面自由能,可采用阳离子表面活性剂对其进行离子交换,使得蒙脱土的表面

自由能减小,增加其亲油性,这种经过离子交换的蒙脱土可使聚合物容易插入,从而制得聚合物层状硅酸盐纳米复合材料^[10]。

2.2 蒙脱土的有机化

用蒙脱土改性沥青通常会对蒙脱土进行有机化,无机蒙脱土与沥青形成插层结构,而有机蒙脱土会与沥青形成剥离型结构,插层型与剥离型的结构如图 2 所示^[11]。由图 2 可见,剥离型的分散效果优于插层型,在沥青改性中大多采用有机蒙脱土进行沥青改性。在沥青改性的应用中,蒙脱土有机化通常采用有机胺盐(比如十八烷基三甲基氯化铵),因为有机铵盐与蒙脱土晶格层表面的负电荷有很好的吸附力,这种吸附力几乎可以使有机胺离子与蒙脱土层间的无机阳离子进行等电荷量置换。有机蒙脱土(OMMT)由于具有较强的亲油性及较小的表面自由能,使得其与沥青的相容性大大增加。

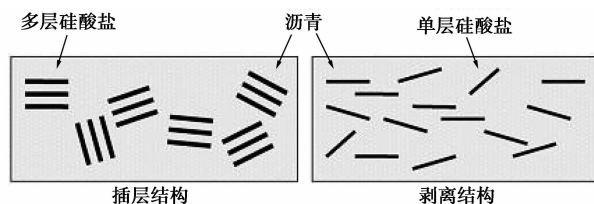


图 2 蒙脱土改性沥青的插层型与剥离型结构示意图

蒙脱土的有机化需要钠基蒙脱土在蒸馏水中充分分散,然后在一定温度下加入插层剂进行有机化改性,蒙脱土的有机化效果与插层剂种类、蒙脱土的结构和反应条件有关。李斌^[12]采用几种不同插层剂

(上接第 32 页)

[7] 王金英,李文怀,胡津仙. ZnHZSM-5 上甲醇芳构化反应的研究[J]. 燃料化学学报,2009,37(5):607-612.

[8] 王锦业,王定珠,卢学栋. 阳离子改性 HZSM-5 沸石上低碳醇反应历程的 TPSR-MS 研究[J]. 催化学报,1993,14(5):392-397.

[9] 王锦业,王定珠,卢学,等. 阳离子改性 HZSM-5 沸石上低碳醇转化为芳烃[J]. 催化学报,1993,14(3):234-238.

[10] Choudhary V R. Methanol-to-aromatics conversion over H-gallosilicate (MFI): Influence of Si/Ga ratio, degree of H^+ exchange, pretreatment conditions, and poisoning of strong acid sites[J]. Zeolites,1995,15(8):732-738.

[11] 高志贤,程昌瑞,朱华青,等. Ga/HZSM-5 芳构化催化剂的研究—K、V、B 第二组分改性对甲醇、丙烷转化的影响[J]. 燃料化学学报,1997,25(1):11-15.

[12] Chu Chin-Chiun, North Brunswick N J. Aromatization reactions with zeolites containing phosphorus oxide: US, 4590321 [P]. 1986-05-20.

[13] Freeman D, Wells R P K, Hutchings G J. Conversion of methanol to hydrocarbons over $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{H-ZSM-5}$ and $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{WO}_3$ catalysts [J]. J Catal,2002,205(2):358-365.

[14] 邢爱华,林泉,朱伟平,等. 甲醇制烯烃反应机理研究进展[J]. 天然气化工,2011,36(1):59-65.

[15] Haw J F, Nicholas J B, Song W, et al. Roles for cyclopentenyl cations in the synthesis of hydrocarbons from methanol on zeolite catalyst HZSM-5[J]. J Am Chem Soc,2000,122(4):4763-4775.

[16] 蒋毅,梁娟,赵素琴. ZnHZSM-5 芳构化催化剂积炭影响因素的研究[J]. 催化学报,1994,15(6):463-467.

[17] 田涛,蹇伟中,孙玉建,等. Ag/ZSM-5 催化剂上甲醇芳构化过程[J]. 现代化工,2009,29(1):55-59.

[18] Charles A Drake, An-siang. Aromatics production from oxygenated hydrocarbons: US,2002/0099249A1 [P]. 2002-12-03.

[19] 邢爱华,李飞,薛云鹏,等. SAPO-34 分子筛催化剂成型研究进展[J]. 石油化工,2010,39(6):689-695.

[20] 刘中民,许磊,袁翠峪,等. 一种甲醇/二甲醚转化制备对二甲苯的方法:CN,101602648A [P]. 2009-12-16. ■

制得不同的有机化蒙脱土,其自制的具有双烷基分子链的插层剂有机化效果要远大于单烷基链插层剂,原因是其自制的插层剂具有双烷基分子链撑开蒙脱土的间隔大于单烷基插层剂,可见,插层剂的结构对有机化效果的影响非常大。插层剂种类和有机化后蒙脱土层间距会直接决定着改性沥青的结构与性能,比如插层剂十六烷基二甲基苄基氯化铵,由于其含有的苄基会促使有机蒙脱土和沥青之间发生相互吸附作用,使得其 OMMT 改性沥青的性能要优于一般插层剂。

3 蒙脱土改性沥青的研究

蒙脱土(MMT)由于其独特的结构可以与高分子材料形成纳米复合材料,这类纳米复合材料具有良好的阻隔性能和力学性能^[13]。同样,MMT也可以与沥青进行物理共混,形成蒙脱土改性沥青或蒙脱土复合改性沥青纳米复合材料。

3.1 单一蒙脱土改性沥青

蒙脱土的层状结构可以赋予沥青良好的物理性能及耐老化性能。蒙脱土改性沥青的制备方法和聚合物改性沥青制备方法基本相似。无机蒙脱土经过有机插层后,层间距会明显增大,使得 OMMT 与沥青的相容性变好,且改性效果更优。

Yu 等^[11,14]将 MMT 或者 OMMT 与基质沥青在 150℃ 下以 3 000 r/min 剪切速率搅拌 2 h 进行物理共混,制得蒙脱土改性沥青。结果表明,加入 MMT 或者 OMMT 都会使沥青的软化点和高温黏度增加,另外改性沥青复数模量增加,相位角减小,OMMT 由于和沥青形成剥离结构使得其改性效果优于 MMT,蒙脱土改性沥青的储存稳定性效果随着蒙脱土含量的增加而变差,当蒙脱土质量分数(下同)小于 3% 时,对改性沥青储存稳定性的影响很小。他们还将 3% 的 OMMT 与基质沥青共混,在 150℃ 下以 5 000 r/min 速率搅拌 1 h 制得 OMMT 改性沥青。薄膜老化试验、压力老化试验以及 UV 老化试验的结果表明,OMMT 改性沥青可以改善沥青的抗热氧老化性能和抗 UV 老化性能。Jahromi 等^[15]用 2 种纳米黏土(经过季铵盐有机化的蒙脱土和经过长链碳氢化合物有机化的蒙脱土)分别制备了纳米黏土改性沥青,并研究了纳米黏土对沥青流变性能的影响。沥青改性工艺为:温度 150℃,搅拌速度 550 r/min,搅拌时间 30 min。结果表明,少量的黏土掺杂到基质沥青中,可使得沥青的针入度和延度减小,软化点和抗老化性能增加,并且经过季铵盐有机化过的纳米

黏土对沥青的影响更大,可知季铵盐的有机化效果优于长链碳氢化合物。DSR 实验结果表明,纳米黏土使得沥青的复数模量增加、相位角减小以及温度敏感性变小。Zare-Shahabadi 等^[16]制备了膨润土改性沥青和有机膨润土改性沥青,结果表明,膨润土的加入有助于提高沥青的抗高温车辙能力及抗低温撕裂能力,且对沥青的低温流变性能有很好的改善作用。

蒙脱土可以赋予沥青良好的物理性能和老化性能,使得蒙脱土改性沥青的研究得到快速发展。但仍有一些问题需要解决,蒙脱土的掺入会使得沥青的低温延度减小,而使其低温塑性变差,并且沥青的储存稳定性会随着蒙脱土掺入量的增加而变差,OMMT 在沥青中的分散性需进一步研究。

3.2 蒙脱土复合改性沥青

蒙脱土复合改性沥青的研究是在蒙脱土改性沥青研究的基础上进行的,以聚合物/蒙脱土复合改性沥青居多^[17]。蒙脱土的层状结构及适合的层间距,使其可在 PMB 中获得良好的分散。

3.2.1 SBS/蒙脱土复合改性沥青

SBS 是 1,3-苯乙烯和丁二烯单体以阴离子聚合的方式得到的线型或者星型共聚物,是一类热塑性弹性体。当温度处于聚苯乙烯(PS)和聚丁二烯(PB)的玻璃化温度之间时,SBS 可显现出两相形态,玻璃态 PS 和连接在 PS 两端的橡胶态 PB,若干 PB 链段偶联可形成线型或者星型结构^[18]。由于 SBS 的交联弹性网络行为,SBS 改性沥青可显示出较好的高低温性能。但 SBS 和沥青的相容性较差,在高温下 SBS 容易从沥青中分离出来。层状硅酸盐可以对 SBS 改性沥青的一些性能进一步改善,如高岭土由于降低了 SBS 与沥青之间的密度差使得沥青的储存稳定性得到改善^[19]。虽然高岭土的加入可提高 SBS 改性沥青的储存稳定性,但对沥青的其他性能则没有太大改善效果,这可能归因于高岭土没有与沥青形成纳米复合材料。由于蒙脱土可以更好地进行插层,故其与 SBS 更容易形成纳米复合材料。因此,国内外研究者在 SBS 改性沥青的基础上开始进行 SBS/蒙脱土复合改性沥青的研究。

刘大梁等^[20]将适当的 OMMT 掺杂到 5% SBS 改性沥青,得到性能优异且储存稳定的 SBS/蒙脱土复合改性沥青;Han 等^[21]制备 SBS/OMMT 改性沥青,结果表明,OMMT 的添加使沥青的针入度减小、软化点增加及延度减小,而且 OMMT 还可以改善 SBS 改性沥青的抗老化性能;Galooyak 等^[3]通过

SBS 改性沥青与复合改性沥青的比较发现,OMMT 可以改善 SBS 改性沥青的高温物理性能以及低温弹性性能,同时 OMMT 对 SBS 改性沥青的高温储存稳定性也有改善,由于 OMMT 的层状结构能够阻止氧气渗透到 SBS 改性沥青中,使得复合改性沥青的耐老化性能也优于 SBS 改性沥青。SBS/蒙脱土复合改性沥青是以 SBS 改性沥青为基质进行进一步的改性,其效果要优于蒙脱土单一改性。蒙脱土的掺加使得 SBS 改性沥青的物理性能得到进一步改善,并且可以改善其抗老化性能。

3.2.2 其他类蒙脱土复合改性沥青

Zhang 等^[22]研究了 SBR(丁苯橡胶)/MMT 复合改性沥青,SBR/MMT 复合物形成插层结构,复合改性沥青形成剥离结构。复合物的加入改善了基质沥青的物理性能,使其针入度减小、软化点增大、黏度增大;在适当的 SBR/MMT 含量范围内,复合改性沥青的高温储存非常稳定;值得注意的是,SBR/MMT 复合改性使得沥青的复数模量增大、阻尼因子减小。以上研究表明,复合改性沥青具有较好的黏弹性及高温抗车辙性能。Fang 等^[23]制备了聚乙烯包装废弃物(WPE)/OMMT 改性沥青,沥青的高低温度性能和变形能力都得到改善,WPE/OMMT 复合物改性沥青的制备可以使得聚乙烯包装废弃物得到更好地利用,具有很好的环保意义。Zhou 等^[24]让苯乙烯单体通过原位聚合的方法插入到 OMMT 的层间制得聚苯乙烯(PS)-OMMT,然后将 SBS 与 PS-OMMT 物理共混到沥青中,制备了 SBS/PS-OMMT 复合改性沥青。由于 OMMT 层间苯乙烯的聚合反应,使得 OMMT 的层间距进一步增大,PS-OMMT 和 SBS 在沥青中的均匀分散,使得沥青的黏弹性和高温稳定性得到改善,并且 PS-OMMT 复合改性沥青的抗老化性能要优于 SBS 改性沥青。通过对蒙脱土的预处理(比如对蒙脱土进行有机插层),然后再进行蒙脱土改性沥青已经是今后蒙脱土改性沥青研究的主流和发展方向。其他类蒙脱土复合改性沥青也基本上都属于聚合物/蒙脱土复合改性沥青的范畴,通过蒙脱土的独特层状结构使得聚合物类改性沥青的综合性能得到进一步提高。

4 蒙脱土改性沥青机理

4.1 单一蒙脱土改性沥青机理

蒙脱土可以很好地改善沥青的流变性能以及抗老化性能,增加沥青的硬度,提高沥青的抗热氧化及抗光氧化能力。这都可归因于蒙脱土的层状硅

酸盐结构,蒙脱土的层状结构可延缓沥青的流动,阻隔有害物质的渗透和防止沥青中易挥发组分的损失,在沥青老化过程中,沥青会有变为单相的趋势,蒙脱土的加入会使得沥青变为单相的趋势得到阻止并且会使处于分散相沥青分子的缔合反应得到阻止^[25]。蒙脱土的有机化处理使得有机蒙脱土的层间距变大以及晶格层的微观结构发生变化,沥青分子链更容易嵌入蒙脱土的层间,从而使得有机蒙脱土被沥青分子链剥离,进而形成剥离型结构;而无机蒙脱土的层间距相对较小,且亲油性很弱,使得沥青分子链的嵌入变得困难,无机蒙脱土只能形成插层型结构。有机蒙脱土的剥离型结构以及较好的亲油性,使得其与沥青的相容性以及分散效果都要优于无机蒙脱土。

4.2 蒙脱土/SBS 复合改性沥青机理

在蒙脱土的掺入量适当时,蒙脱土可以改善 SBS 改性沥青的储存稳定性,这是因为蒙脱土与 SBS 改性沥青有较好的相容性以及蒙脱土可以均匀分散在沥青中,而且适当蒙脱土的掺入使得改性剂与沥青的密度差减小。蒙脱土不仅对 SBS 改性沥青的储存稳定性有改善作用,而且对其物理性能以及抗老化性能也有明显改善效果。同蒙脱土改性沥青相似,蒙脱土/SBS 复合改性沥青物理性能的改善也是来自于插层型或剥离型结构的形成,并且蒙脱土可促进 SBS 在沥青中网络结构的形成^[26]。Zhang 等^[27]研究了有机蒙脱土/SBS 复合改性沥青,通过对复合改性沥青微观结构的研究表明,有机蒙脱土/SBS 复合改性沥青形成插层结构,由于沥青分子和 SBS 分子链的插层,蒙脱土的层间距大大增加,蒙脱土在有机蒙脱土/SBS 复合改性沥青中的分散效果非常好。SBS 改性沥青的老化是由沥青的氧化和 SBS 的降解综合控制的,蒙脱土/SBS 复合改性沥青由于蒙脱土的加入,使得其老化机理更复杂。沥青老化包括热氧化和光氧化,光氧化主要为 UV 老化,UV 老化的影响要大于热氧化,这是因为在 UV 辐照下会使得更多的沥青分子处于激发状态,将更容易与氧发生氧化反应^[25]。前面提到沥青在老化过程中会有变为单相的趋势,SBS 的存在会使得这一趋势加快,蒙脱土可以有效地阻止这种变为单相的趋势。蒙脱土对 SBS 改性沥青的抗热氧化和抗光氧化能力有很大改善,主要是因为蒙脱土的层状结构能阻止有害物质在沥青内的扩散和渗透,有效防止 SBS 改性沥青的氧化^[28]。

5 结语

沥青改性归根结底是为了改善沥青的使用性能,使沥青能够得到更好地利用。蒙脱土价格低廉而且来源广泛,更重要的是蒙脱土可以较好地改善沥青的一些性能,这使得蒙脱土成为沥青的良好改性剂。在实际生产应用中,沥青改性剂还是以聚合物为主,蒙脱土在沥青改性中的大规模应用还需要很长时间的探索。目前,对蒙脱土改性沥青复合材料的研究较多,但关于改性机理的研究还比较少,今后关于蒙脱土改性沥青的研究应在以下几方面加强:

(1)对蒙脱土改性沥青中纳米蒙脱土的有机化进行深入研究,探索改性效果更好的插层剂。

(2)利用各种现代材料检测技术,对蒙脱土改性沥青的改性效果与其结构之间的关系,尤其是与其微观结构的关系进行深入研究。

(3)进一步探索其他聚合物(如废旧橡胶轮胎等)与蒙脱土进行复合改性的机理与效果,获得综合性能更优的改性沥青产品。

参考文献

- [1] Sengoz B, Lsikyakar 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] Galooyak 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.
- [4] Edit Jr C M, Gorbaty M L, Elspass C W, et al. Thermoplastic elastomer-asphalt nanocomposite composition; US, 5652284[P]. 1997 - 07 - 29.
- [5] Giannelis E P, Krishnamoorti R, Manias E. Polymer-silica nanocomposites; model systems for confined polymers and polymer brushes[J]. *Advances in Polymer Science*, 1999, 138(3): 107 - 147.
- [6] You Z P, Mills-Beale J, Foley J M, et al. Nanoclay-modified asphalt materials; Preparation and characterization[J]. *Construction and Building Materials*, 2011, 25(2): 1072 - 1078.
- [7] Airey G D, Singleton T M, Collop A C. Properties of polymer modified bitumen after rubber-bitumen interaction[J]. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 2002, 14(4): 344 - 354.
- [8] Rozeveld S J, Shin E E, Bhurke A, et al. Network morphology of straight and polymer modified asphalt cements[J]. *Microscopy Research and Technique*, 1997, 38(5): 529 - 543.
- [9] Alexandre M, Dubois P. Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials[J]. *Materials Science and Engineering*, 2000, 28(1/2): 1 - 63.
- [10] Thostenson E T, Chunyu Li, Chou T W. Nanocomposites in context[J]. *Composites Science and Technology*, 2005, 65(3/4): 491 - 516.
- [11] Yu J Y, Zeng X, Wu S P, et al. Preparation and properties of montmorillonite modified asphalts[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2007, 447(1/2): 233 - 238.
- [12] 李斌. 有机化蒙脱土改性沥青的制备、性能及其改性机理研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2010.
- [13] Rehab A, Salahuddin N. Nanocomposite materials based on polyurethane intercalated into montmorillonite clay[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2005, 399(1/2): 368 - 376.
- [14] Yu J Y, Feng P C, Zhang H L, et al. Effect of organo-montmorillonite on aging properties of asphalt[J]. *Construction and Building Materials*, 2009, 23(7): 2636 - 2640.
- [15] Jahromi S G, Khodaii A. Effects of nanoclay on rheological properties of bitumen binder[J]. *Construction and Building Materials*, 2009, 23(8): 2894 - 2904.
- [16] Zare-Shahabadi A, Shokuhfar A, Ebrahimi-Nejad S. Preparation and rheological characterization of asphalt binders reinforced with layered silicate nanoparticles[J]. *Construction and Building Materials*, 2010, 24(7): 1239 - 1244.
- [17] Yu J Y, Wang L, Zeng X, et al. Effect of montmorillonite on properties of styrene-butadiene-styrene copolymer modified bitumen[J]. *Polymer Engineering and Science*, 2007, 47(9): 1289 - 1295.
- [18] Wen G A, Zhang Y, Zhang Y X. Improved properties of SBS-modified asphalt with dynamic vulcanization[J]. *Polymer Engineering and Science*, 2002, 42(5): 1070 - 1081.
- [19] Ouyang C F, Wang S F, Zhang Y, et al. Preparation and properties of styrene-butadiene-styrene copolymer/kaolinite clay compound and asphalt modified with the compound[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2005, 87(2): 309 - 317.
- [20] 刘大梁, 包双雁. 有机化蒙脱土改善 SBS 改性沥青性能的研究[J]. *建筑材料学报*, 2007, 10(4): 500 - 504.
- [21] Han N F, Zhou D J, Tang X D. Preparation and properties of OM-MT/SBS modified bitumen[J]. *Advanced Materials Research*, 2011, 168/169/170: 852 - 855.
- [22] Zhang B C, Xi M, Zhang D W, et al. The effect of styrene-butadiene-rubber/montmorillonite modification on the characteristics and properties of asphalt[J]. *Construction and Building Materials*, 2009, 23(10): 3112 - 3117.
- [23] Fang C Q, Yu R, Zhang Y, et al. Combined modification of asphalt with polyethylene packaging waste and organophilic montmorillonite[J]. *Polymer Testing*, 2012, 31(2): 276 - 281.
- [24] Zhou D J, Han N F, Tang X D. Preparation and properties of PS-OMMT/SBS composite modified asphalt[J]. *Applied Mechanics and Materials*, 2011, 99/100: 815 - 818.
- [25] Zhang H L, Wang H C, Yu J Y. Effect of aging on morphology of organo-montmorillonite modified bitumen by atomic force microscopy[J]. *Journal of Microscopy*, 2011, 242(1): 37 - 45.
- [26] 王骁, 余剑英, 汪林, 等. 有机蒙脱土/SBS 改性沥青的制备与性能研究[J]. *武汉理工大学学报*, 2007, 29(9): 81 - 83.
- [27] Zhang H L, Yu J Y, Wang H C, et al. Investigation of microstructures and ultraviolet aging properties organo-montmorillonite/SBS modified bitumen[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2011, 129(3): 769 - 776.
- [28] Tang X D, Kong X L, He Z G, et al. Nano-montmorillonite/SBS composite modified asphalt: preparation and aging property[J]. *Materials Science Forum*, 2011, 688: 175 - 179. ■