

102-01-2013

**COMPATIBILIDAD DE BETUNES MODIFICADOS CON SBS EN
FUNCIÓN DE LA ESTRUCTURA DEL BETÚN
COMPATIBILIDADE DOS BETUMES MODIFICADOS COM SBS
CONFORME A SUA ESTRUTURA**

I. Aguirre de Carcer¹, R. M. Masegosa¹, M.T. Viñas¹, M. Sanchez-Cabezudo¹
C. Salom², M. G. Prolongo²

A. Páez³, F. Barceló³, V. Contreras³,

¹E.U.I.T. Aeronáutica, Universidad Politécnica de Madrid

²E.T.S.I. Aeronáuticos. Universidad Politécnica de Madrid

³Repsol CTR 28931 Móstoles

Madrid, España

rosamaría.masegosa@upm.es

Resumen

Los betunes modificados con polímeros (BMP) son ampliamente utilizados en la pavimentación de carreteras sometidas a gran afluencia de vehículos y a condiciones extremas de temperatura. La presencia de polímero en contacto con el betún amplía notablemente el intervalo de temperaturas en las que el betún mantiene sus prestaciones. En general los betunes modificados con polímero presentan un aumento significativo de la resistencia a la deformación permanente en el intervalo de elevadas temperaturas, sin que su comportamiento sufra deterioro a bajas temperaturas. Cuando un polímero se añade al betún tiene lugar su hinchamiento a partir de las moléculas de aromáticos ligeros presentes en el betún. A bajas concentraciones de polímero, aparece una morfología bifásica en la que una fase rica en polímero se dispersa en una matriz malténica enriquecida en asfaltenos. La existencia de esta estructura bifásica es la llave que controla la mejora en las propiedades de los BMP en relación al betún puro. En la literatura existen muchos trabajos dedicados a investigar las propiedades y morfología de los BMP, sin embargo en pocos se hace referencia a la influencia de la estructura del betún. Este trabajo está enfocado a relacionar la estructura/composición del betún con la compatibilidad del sistema SBS/betún/azufre. Para ello se han elegido cuatro betunes de distinta procedencia denominados, A17, A500, M18, M170, que mezclados convenientemente han sido utilizados en la preparación de betún modificado con SBS y vulcanizado con azufre. La fracción en peso de SBS, en relación al contenido de betún, ha sido del 3%. Se han determinado propiedades tales como viscosidad, penetración y temperatura anillo-bola, así como la estabilidad en almacenamiento a elevada temperatura. Finalmente la estabilidad de estos sistemas se ha analizado en función de la estructura y la composición de los betunes utilizados en su preparación.

Resumo

Os betumes modificados com polímero (BMP) são largamente utilizados na pavimentação de estradas com muito transito e sujeitas a condições de temperatura extremas. A presença do polímero em contato com o betume acrescenta a gama de temperaturas nas quais o betume mantém as suas propriedades. Geralmente, o betume modificado com polímero exhibe um

aumento significativo da resistência à deformação permanente quando as temperaturas são elevadas, mantendo também as suas propriedades a baixa temperatura. Quando um polímero é adicionado ao betume, acontecem os inchaços a partir das moléculas de aromáticos leves presentes no betume. Quando a concentração do polímero é baixa, o sistema exhibe uma morfologia bifásica, onde uma fase rica em polímero é disperso numa matriz malténica enriquecida com asfaltos. A existência desta estrutura bifásica é a chave que controla as propriedades melhoradas dos BMP em relação ao betume puro. Na literatura, existem muitos trabalhos consagrados na pesquisa das propriedades e a morfologia dos BMP, no entanto, apenas algumas referências são consagradas no estudo da influência da estrutura do betume. A finalidade de este trabalho é estudar o relacionamento da estrutura/composição de betume com a estabilidade do sistema SBS/betume/enxofre. Quatro betumes provenientes de diferentes fontes, A17, A500, M170 e M18, foram seleccionados. As misturas destes quatro betumes foram usadas no preparo do betume modificado com 3% de estireno-butadieno-estireno, SBS, na presença de enxofre. Propriedades tais como a viscosidade, a penetração, a temperatura de amolecimento e a estabilidade em armazenamento a temperatura elevada, foram determinadas. Finalmente, a estabilidade destes sistemas foi analisada à luz da estrutura e a composição do betume utilizado.

INTRODUCCIÓN

Los betunes modificados con polímeros (BMP) se emplean ampliamente en la pavimentación de carreteras con tráfico intenso o con temperaturas extremas. En términos generales, los asfaltos modificados con polímero mejoran sus propiedades, aumentando la resistencia a la deformación permanente a temperaturas relativamente elevadas sin que esto suponga el deterioro de sus propiedades a bajas temperaturas.

Todos los BMP comerciales, denominados compatibles, son heterogéneos a escala microscópica, aunque la inspección de los mismos a simple vista indique homogeneidad. La morfología de dichos sistemas se corresponde con una fase rica en polímero, constituida por el polímero hinchado en los componentes aromáticos ligeros del betún, dispersa en una fase enriquecida en asfaltos sólidos (Lesueur, 2009). La estructura bifásica de estos sistemas es la clave para mejorar el comportamiento de los BMP respecto al betún puro.

El equilibrio termodinámico de los BMP se corresponde con la separación total de las fases coexistentes. Esta situación se alcanzará si el sistema tiene suficiente tiempo y movilidad. Por esta razón uno de los principales problemas es mantener al sistema betún-polímero estable durante su preparación y el posterior periodo de almacenamiento a elevada temperatura. Ha sido demostrado (Fu et al, 2007) que la estabilidad de los BMP depende de factores tales como la composición química y estructura del betún y del polímero seleccionado, y también de factores que intervienen en las condiciones experimentales seleccionadas para la preparación de la mezcla tales como temperatura, tiempo y velocidad de agitación.

Son numerosos los polímeros seleccionados como modificadores del betún (Yildirim, 2007) y uno de los más utilizados es el copolímero tribloque estireno-butadieno-estireno (SBS). Comercialmente el SBS se encuentra disponible con estructura radial y ramificada, siendo la estructura radial la más utilizada en la preparación de los BMP. El SBS radial está formado por dominios rígidos de poliestireno actuando como entrecruzamientos físicos, que confieren resistencia al material, conectando a los bloques elastoméricos de butadieno, que confieren

elasticidad al SBS. Este comportamiento se da en el intervalo de temperaturas comprendido entre la temperatura de transición vítrea de los bloques elastoméricos ($\sim -80^{\circ}\text{C}$) y de los bloques rígidos ($\sim 70^{\circ}\text{C}$). Al aumentar la temperatura por encima de la temperatura de transición vítrea de los dominios de poliestireno, los entrecruzamientos físicos desaparecen lo cual facilita el proceso de mezcla con el betún. Al descender de nuevo la temperatura, se recuperan los entrecruzamientos físicos y por tanto las propiedades elastoméricas del SBS.

Debido a la diferencia de parámetros de solubilidad y de densidad entre el SBS y el betún, la mezcla SBS-betún no es estable cuando es mantenida a elevadas temperaturas largos periodos de tiempo. Con el fin de mejorar su estabilidad es muy común añadir azufre durante el proceso de preparación. El azufre actúa como agente vulcanizante, reaccionado con los dobles enlaces existentes en los bloques de butadieno y generando entrecruzamientos químicos que mejoran la estabilidad de la mezcla SBS-betún.

En la bibliografía existen numerosos artículos que investigan la estabilidad de los BMP en función de diversos factores tales como el envejecimiento a temperatura elevada, el tipo de polímero utilizado como agente modificador, las condiciones de la reacción de vulcanización, pero si embargo no hay muchos datos que esclarezcan la relación entre estabilidad del sistema BMP y la estructura del betún.

En este trabajo focalizamos la atención en el estudio de betunes modificados con SBS radial en presencia de azufre. El estudio tiene como objetivo analizar la influencia de la estructura y composición del betún sobre la estabilidad, y sobre la evolución de las propiedades físicas macroscópicas de los BMP cuando son almacenados a elevadas temperaturas ($T=160^{\circ}\text{C}$) largos periodos de tiempo. Los betunes utilizados han sido caracterizados mediante fraccionamiento SARA y la difracción de rayos-X ha sido utilizada para determinar la estructura de la fracción sólida de asfaltenos. Las mezclas betún-SBS han sido preparadas utilizando un 3% en peso de SBS respecto del contenido de betún, utilizando azufre como agente vulcanizante. Se ha investigado la estabilidad de las mezclas preparadas y se han determinado las propiedades físicas macroscópicas, tales como viscosidad y temperatura de reblandecimiento en función del tiempo de almacenamiento a elevada temperatura ($T=160^{\circ}\text{C}$). Finalmente los resultados obtenidos son discutidos en función de la estructura y composición de los betunes utilizados.

EXPERIMENTAL

Materiales

La Figura 1 muestra el procedimiento establecido en la preparación de los betunes para la obtención de betunes modificados. El punto de partida corresponde a cuatro betunes suministrados por Repsol de diferente procedencia, arabia (A17 y A570) y maya (M18 y M172). Según se muestra en la Figura 1 estos betunes convenientemente mezclados dan lugar a dos betunes de la misma penetración, 100 dmm, denominados A100 y M100. Finalmente A100 y M100, mezclados en cantidades apropiadas, dan lugar a la serie de betunes M/A que subsecuentemente serán modificados con SBS. Para clarificar la nomenclatura utilizada se indica que el número que acompaña a los betunes originales se corresponde con el valor de la penetración, por tanto A17, hace referencia a un betún de origen arabia que tiene un valor de la penetración de 17 dmm. Los betunes nombrados con las siglas M//A indican con cifras el

contenido de betún M100 y A100 utilizado en su preparación; así, un betún M20/A80 se corresponde con el preparado con un 20% en peso de betún M100 y un 80% en peso de betún A100.

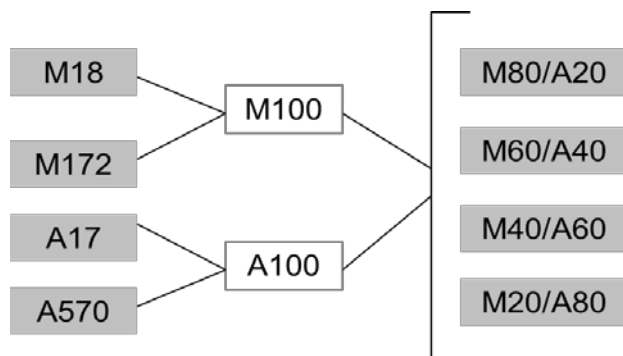


Figura 1: Esquema del procedimiento seguido en la preparación de los betunes utilizados

Las propiedades físicas tales como, viscosidad, penetración y temperatura de reblandecimiento de los betunes aparecen citadas en Tabla 1. Como se puede observar todos los betunes utilizados en las preparaciones con SBS, M100, M80/A20, M60/A40, M40/A60, M20/A80 y A100, tienen parecidos valores de la penetración y del punto de reblandecimiento, siendo posible apreciar una variación gradual de la viscosidad que aumenta con el enriquecimiento de betún maya.

Tabla 1: Propiedades físicas de los betunes utilizados

Betún	Penetración 25 °C; 0.1 mm	Punto de reblandecimiento (°C)	Viscosidad (135 °C; Pa·s)
M172	172	44	0.22
M18	18	66	1.65
A17	17	61	1.02
A570	570	30	0.96
A100	100	45	0.27
M100	100	44	0.35
M80/A20	104	45	0.31
M60/A40	104	45	0.30
M40/A60	103	44	0.29
M20/A80	103	45	0.28

El SBS utilizado, denominado comercialmente Calprene 411, es un copolímero radial que contiene el 30% en peso de estireno y el 70 % en peso de butadieno con un peso molecular promedio en peso $M_w = 3 \cdot 10^5$, de acuerdo con el suministrador. El azufre utilizado es comercial y ha sido suministrado por REPSOL.

Métodos de análisis y estabilidad

Tanto los betunes de base como los betunes modificados con SBS han sido caracterizados mediante los siguientes ensayos: penetración (EN1426), punto de reblandecimiento (EN1427) y

viscosidad (EN12595:2007). Las medidas de viscosidad se han realizado en un viscosímetro Brookfield, modelo RVD-III a T=135°C. Los difractogramas de rayos-X de las muestras pulverizadas de asfaltenos se realizaron con un difractómetro X'pert-PRO ALPHA 1 dotado de un detector X'celerator operando a 45 kV y 40 mA, utilizando la radiación Cu α_1 ($\lambda=1.5406 \text{ \AA}$). Los ensayos de estabilidad se han llevado a cabo en tubos metálicos de 32mm de diámetro y 160mm de altura rellenos con las mezclas betún-SBS vulcanizadas. Una vez transcurridas 72 horas en posición vertical a T=160°C, cada una de los tubos se enfriaba en la nevera y se procedía a extraer la muestra mediante el pelado del tubo. Cada muestra era cortada en frío obteniéndose tres secciones equivalentes, determinándose posteriormente las temperaturas de reblandecimiento de las secciones superior e inferior. Para las muestras obtenidas de los ensayos de estabilidad, la dispersión de la fase rica en polímero ha sido determinada por espectroscopia FTIR en el intervalo 600-4000 cm^{-1} utilizando un equipo Nicolet 6700 siendo las condiciones de análisis 32 barridos y resolución 4 cm^{-1} . Las micrografías de fluorescencia fueron obtenidas a temperatura ambiente con un microscopio Leica modelo DM1000 con magnificación 100x equipado con una fuente de radiación ultravioleta y un filtro que permite el paso de longitudes de onda en el intervalo de 390-490 nm.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Caracterización de los betunes

El modelo más aplicado para representar la estructura del betún es el modelo coloidal. Según este modelo el betún es un coloide constituido por micelas sólidas formadas por asfaltenos peptizados por resinas, dispersas en una matriz malténica constituida fundamentalmente por saturados y aromáticos. Con el fin de evaluar los contenidos de las cuatro fracciones constituyentes del betún, saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos, se ha realizado el fraccionamiento SARA y los resultados obtenidos se muestran en la Figura 2.

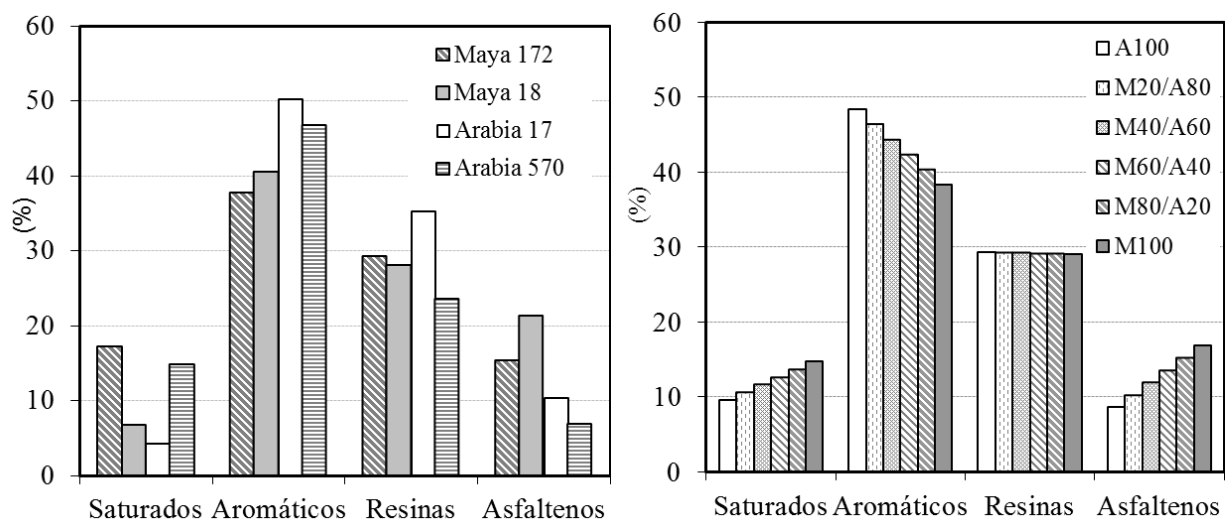


Figura 2: Fraccionamiento SARA para los betunes maya, arabia y sus mezclas

Como se puede observar los betunes de origen maya poseen un contenido de asfaltenos superior al de los betunes arabia, al mismo tiempo que muestran un contenido de aromáticos más bajo.

Esta situación provoca que los betunes de la serie M/A muestren un cambio gradual de la relación aromáticos/asfaltenos al pasar del betún A100 al betún M100 que será relacionado con la estabilidad de los sistemas betún-SBS.

Como es conocido, la fracción sólida de asfaltenos se encuentra dispersa en la fase malténica del betún formando apilamientos de anillos aromáticos condensados, que se encuentran unidos a largas cadenas alifáticas y a anillos saturados que contienen heteroátomos. La adición de SBS al betún provoca la aparición de una fase enriquecida en polímero formada por el SBS hinchado por la fracción de aromáticos que coexiste con la fracción de fase sólida formada por los asfaltenos peptizados por resinas. La posible coexistencia entre estos dominios será un factor determinante para la estabilidad de las mezclas betún-SBS.

Por esta razón ha parecido interesante investigar la estructura de los asfaltenos componentes de los betunes de origen maya y arabia, con el fin de comprobar si existen diferencias significativas entre ellos. Los difractogramas de rayos X para los betunes arabia (A17 y A570) y para los betunes maya (maya 17 y maya 172) fueron obtenidos a temperatura ambiente y se muestran en la Figura 3. En ellos es posible apreciar de acuerdo con la literatura (Christopher et al, 1996) dos bandas solapadas, la banda-002 y la banda- γ en la región $\sin\theta/\lambda=0.05-0.15$ y una tercera banda, la banda-10, localizada a $\sin\theta/\lambda\sim 0.24$. La resolución de las dos bandas solapadas permite conocer la posición, θ , y la anchura a altura media, $W_{1/2}$, de las tres bandas mencionadas. A partir de estos valores y utilizando expresiones adecuadas (Christopher et al, 1996) es posible determinar los parámetros estructurales de los asfaltenos: la distancia entre láminas de anillos aromáticos condensados d_m , y entre cadenas alifáticas sustituyentes, d_γ , el diámetro del agrupamiento de láminas de anillos aromáticos en la dirección perpendicular al plano de los anillos, L_c , el número de láminas por agrupamiento, L_c/d_m , y por último el diámetro de las láminas, L_a . Los valores para estos parámetros se dan en la Tabla 2.

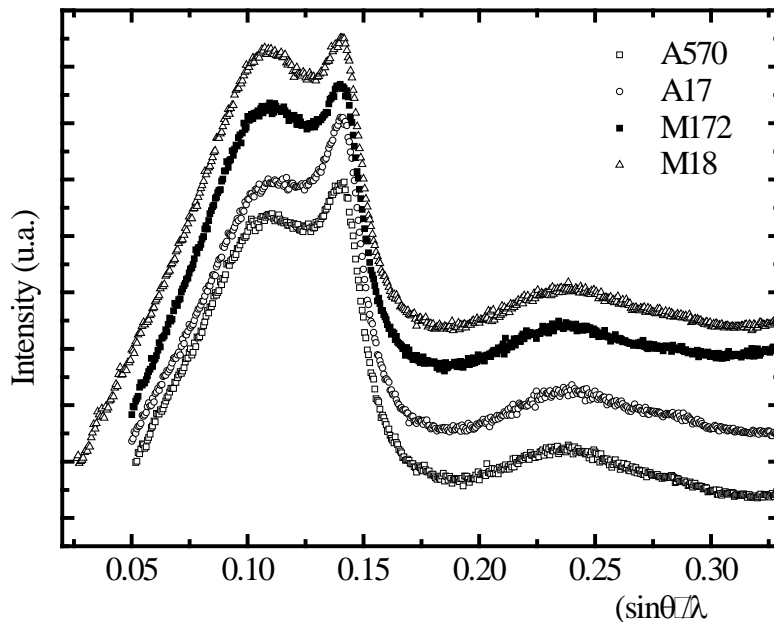


Figura 3: Difractogramas de rayos-X para las distintas fracciones de asfaltenos

La observación de la Tabla 2 permite apreciar que no existen diferencias sensibles entre las estructuras de los asfaltenos de origen maya y de origen arabia. Únicamente cabe observar que los valores de L_a muestran que los asfaltenos de origen maya presentan una mayor condensación de anillos aromáticos por lámina que los de origen arabia.

Tabla 2: Parámetros estructurales para los asfaltenos de origen maya y arabia

Betún	d_r (Å)	d_m (Å)	L_c (Å)	L_a (Å)	M_e
A17	4.76	3.57	19.6	11.5	5.5
A570	4.76	3.57	22.1	10.6	6.1
M18	4.72	3.57	21.4	13.7	6.0
M172	4.71	3.57	20.4	15.3	5.7

Una vez analizada la estructura y composición de los betunes utilizados se procedió a determinar la estabilidad de las mezclas betún-SBS en función del betún utilizado en su preparación.

Estabilidad de las mezclas betún-SBS

Las mezclas betún-SBS fueron caracterizadas y sus propiedades físicas se encuentran recogidas en la Tabla 3. En dicha tabla no aparecen los valores para el betún M100 dado que durante el proceso de mezclado con el SBS se produjo la gelificación de la mezcla lo que impidió su preparación. Por otro lado, se puede observar que a pesar de que las propiedades físicas macroscópicas de los betunes de la serie M/A son parecidas, la adición de SBS produce diferencias significativas entre los sistemas preparados, siendo posible observar que el enriquecimiento de las mezclas en betún maya da lugar a un endurecimiento de las mezclas betún-SBS que presentan valores más bajos de la penetración, y más elevados de la viscosidad y de la temperatura de reblandecimiento. Estos factores repercuten negativamente en la puesta en servicio de este tipo de betunes modificados.

Tabla 3 Propiedades físicas de las mezclas betún-SBS

Betún	Penetración 25 °C; 0.1 mm	Punto de reblandecimiento (°C)	Viscosidad (135 °C; Pa·s)
A100	75	62	0.986
M20/A80	73	60	1.065
M40/A60	71	61	1.180
M60/A40	64	66	1.280
M80/A20	60	76	1.637

Los resultados de los ensayos de estabilidad efectuados se muestran en la Figura 4A. Para interpretar los resultados de esta Figura hay que tener en cuenta que al realizar el ensayo de estabilidad y debido a la diferencia de densidades de las fases coexistentes, se favorece la separación de ambas por migración de la fase enriquecida en polímero, menos densa, hacia la parte superior de la muestra ensayada, quedando la fase enriquecida en asfaltenos y más densa

depositada en la parte inferior. Una muestra betún-SBS se considera estable cuando la diferencia en las temperaturas de reblandecimiento de la parte superior e inferior no supera los cinco grados. La Figura 4 muestra como el enriquecimiento del betún en componente maya implica la separación de ambas fases y por tanto la inestabilidad de la mezcla.

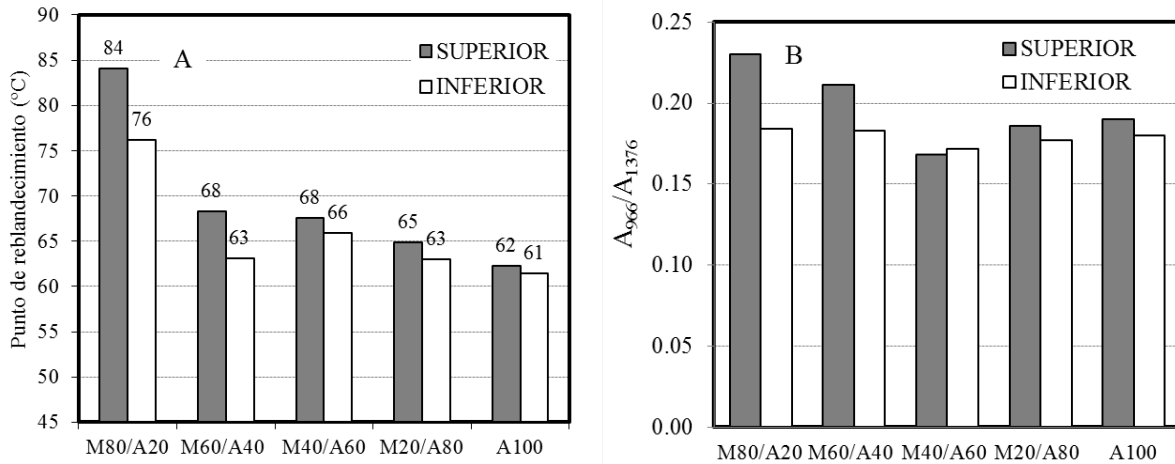


Figura 4: (A) Diferencias entre las temperaturas de reblandecimiento de las secciones superior e inferior de los tubos de estabilidad y (B) Relación A_{966}/A_{1376} , para mezclas betún-SBS (3%)

Estos resultados pueden ser comprobados analizando la distribución de la fase enriquecida en polímero mediante FTIR. Para ello se recurre a evaluar el área de la banda situada a 966 cm^{-1} , que aparece en el espectro de las mezclas utilizadas en los ensayos de estabilidad, y que corresponde a los dobles enlaces de los bloques de butadieno, normalizada con el valor del área de la banda a 1376 cm^{-1} que corresponde a flexiones C-H de los grupos CH_3 terminales presentes en el betún. Los resultados se muestran en la Figura 4B. En esta Figura se observa como un enriquecimiento de las mezclas en betún de origen maya favorece la segregación de la fase enriquecida en polímero hacia la sección superior de la muestra ensayada, que se manifiesta claramente a contenidos de betún maya superiores al 40%. Los resultados obtenidos por FTIR son por tanto concordantes con los obtenidos a partir de los ensayos de estabilidad.

Estabilidad de las mezclas betún-SBS almacenadas a temperatura elevada

Desde un punto de vista práctico una de las principales limitaciones de los PMB es la falta de estabilidad cuando son almacenados a temperatura elevada. Es obvio que la diferencia de densidades entre el SBS y el betún va a facilitar que los sistemas sometidos a estas condiciones tiendan a evolucionar hacia la separación de fases. Esta evolución provoca cambios en las propiedades físicas que deben ser tenidos en cuenta para su puesta en servicio. Con el fin de evaluar los cambios producidos en los sistemas betún-SBS provocados por el almacenamiento a $T=160^\circ\text{C}$, se han determinado la viscosidad, y la temperatura de reblandecimiento en función del tiempo de almacenamiento, según aparece reflejado en la Figura 5.

En cualquiera de los sistemas estudiados se observan cambios, detectándose un aumento en ambas propiedades a medida que se amplía el número de horas de almacenamiento a $T=160^\circ\text{C}$. Es posible, además, apreciar diferencias de comportamiento en función del tipo de betún utilizado. Los betunes con alto contenido de betún maya muestran cambios más significativos que aquellos con mayor porcentaje de betún arabia. Al tratar de justificar este comportamiento no

es posible olvidar que los betunes puros sometidos a elevadas temperaturas pueden experimentar cambios en su estructura debidos a procesos oxidativos que podrían justificar el comportamiento encontrado para los sistemas betún-SBS. Por esta razón en la Figura 5A se muestra la evolución del betún M80/A20 puro en función del tiempo de almacenamiento a $T=160^{\circ}\text{C}$. Como es posible apreciar no se observan cambios significativos en el valor de la viscosidad que puedan justificar la evolución de los betunes modificados con polímero.

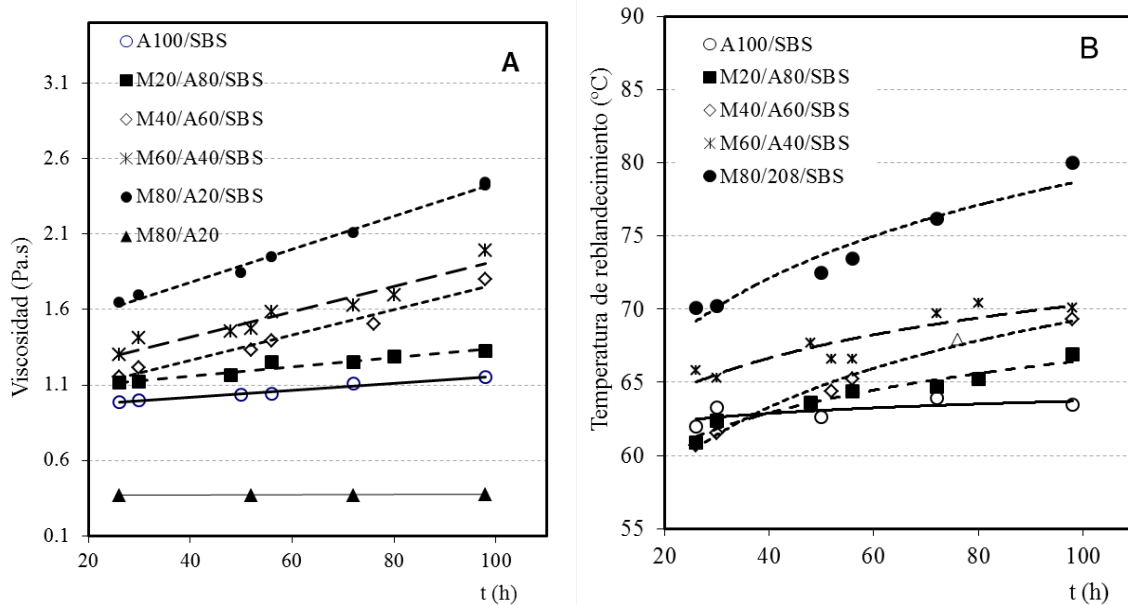


Figura 5: Viscosidad y temperatura de reblandecimiento de los sistemas betún-SBS (3%) en función del tiempo de almacenamiento a $T=160^{\circ}\text{C}$

La microscopía de fluorescencia permite una observación directa de la dispersión de la fase enriquecida en polímero (zonas blancas) en el seno de la matriz malténica (zonas oscuras). Los resultados obtenidos para los sistema A100/SBS (3%) y M80/A20/SBS (3%) se muestran en la Figura 6 en función del tiempo de almacenamiento a $T=160^{\circ}\text{C}$.

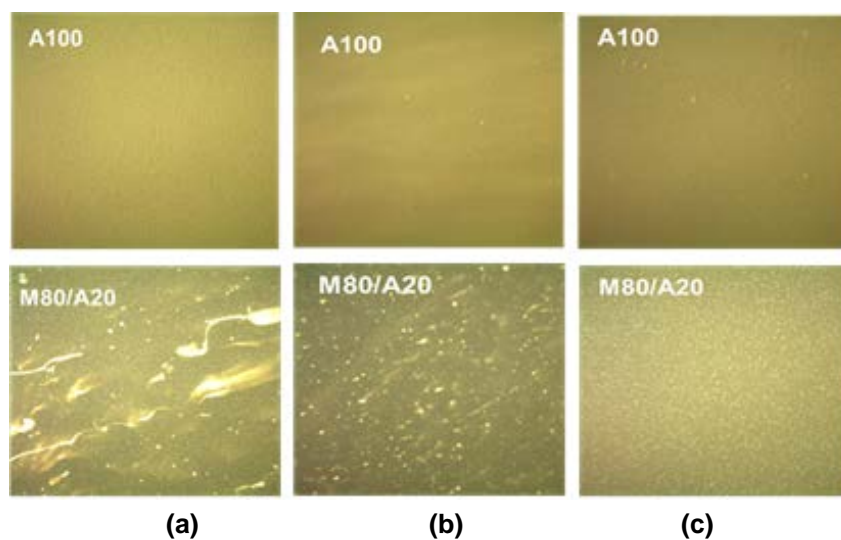


Figura 6: Micrografías de fluorescencia para los betunes A100 y M80/A20 modificados con un 3% en peso de SBS en función del tiempo de almacenamiento a $T=160^{\circ}\text{C}$. (a) $t=6\text{h}$; (b) $t=30\text{h}$; (c) $t=72\text{h}$

Es posible apreciar como para el betún A100, el SBS muestra una dispersión uniforme desde los primeros instantes de su preparación, que permanece durante el almacenamiento a elevada temperatura. Este comportamiento es típico de sistemas estables betún-SBS vulcanizados con azufre. Por el contrario las micrografías obtenidas para muestras preparadas con betún M80/A20 muestran una evolución en función del tiempo de almacenamiento que estaría relacionada con una mayor inestabilidad del sistema. A pesar de la estabilización debida a la vulcanización con azufre es posible apreciar dominios de polímero hinchado que permanecen a largos tiempos de almacenamiento (72 h).

Los resultados observados en la Figura 6 están de acuerdo con los obtenidos en la Figura 5. Un valor más elevado de la relación aromáticos/asfaltenos de los betunes arabia favorece una mejor interacción con el SBS provocando una buena dispersión en el seno del betún y una estabilidad temporal del sistema que no es conseguida cuando se disminuye el contenido de aromáticos y se aumenta el de asfaltenos, como ocurre en el caso de los betunes con alto contenido de betún maya.

CONCLUSIONES

Los betunes modificados con SBS requieren de una buena estabilidad en almacenamiento a temperatura elevada con el fin de conseguir una adecuada manipulación y apropiadas prestaciones en servicio. En el trabajo ha quedado demostrado que el conjunto de betunes utilizados que poseen asfaltenos con estructuras análogas y propiedades físicas similares se comportan de manera distinta cuando son modificados con SBS. El cambio de comportamiento ha sido atribuido al cambio de composición, y en concreto a la relación entre el contenido de aromáticos y el de asfaltenos. A la vista de todos los resultados obtenidos es posible afirmar que la estabilidad de las mezclas betún-SBS estudiadas se consigue con un contenido de aromáticos alrededor del 45% en peso y un contenido de asfaltenos no superior al 12%.

Referencias

- Christopher J., Sarpal A.S., Kapur G.S., Krishna A., Tyagi B.R., Jain M.C., Jain S.K., Bhatnagar A.K. (1996). Chemical structure of bitumen-derived asphaltenes by nuclear magnetic resonance spectroscopy and X-ray diffractometry. *Fuel* Vol. 75, p. 999-1008.
- Fu H., Xie L, Dou D, Li L, Yu M, Yao S. (2007). Storage stability and compatibility of asphalt binder modified by SBS graft copolymer. *Construction and Building Materials* Vol. 21, p. 1528–1533.
- LESUEUR D. (2009). The colloidal structure of bitumen: Consequences on the rheology and on the mechanisms of bitumen modification. *Advances in Colloid and Interface Science*, Vol. 145, p. 42-82.
- Yildirim Y.(2007). Polymer modified asphalt binders. *Construction and Building Materials* Vol. 21, p.66–72.