

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВНУТРЕННЕГО МЕХАНИЗМА И ХАРАКТЕРИСТИК БИТУМА, МОДИФИЦИРОВАННОГО КОМПОЗИТОМ ИЗ SBS/СЕРЫ

© 2022 г. Junjian Zeng<sup>1</sup>, Jigang Zhao<sup>2,3,\*</sup>

<sup>1</sup> Shaoxing University Yuanpei College, Shaoxing, 312000 China

<sup>2</sup> International Joint Research Center for green energy Chemical engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai, 200237 China

<sup>3</sup> Key Laboratory for Green Processing of Chemical Engineering of Xinjiang Bingtuan, School of Chemistry and Chemical Engineering, Shihezi University, Shihezi, 832003 China

\*E-mail: zjg@ecust.edu.cn

Поступила в редакцию 27 января 2022 г.

После доработки 11 марта 2022 г.

Принята к публикации 11 июля 2022 г.

Для улучшения характеристик модифицированный битум был приготовлен путем добавления в базовый битум блок-сополимера бутадиена и стирола марки стирол-бутадиен-стирольный блок-сополимер (SBS) и порошка серы. Для оптимизации качества добавления SBS и серы провели тестирование характеристик битумов при хранении. Также были изучены вязкоупругие свойства модифицированных битумов и их стабильность при хранении. Результаты показали, что при окончательном дозированном добавлении SBS и серы стабильность при хранении, высокотемпературные и низкотемпературные характеристики битума были значительно улучшены, что позволило удовлетворить требования стабильности при его высокотемпературном хранении. Кроме того, в процессе модифицирования выделялось лишь небольшое количество кислотного серосодержащего газа  $H_2S$ . Наблюдение под микроскопом показало, что кусковая структура битума («твердые частицы в жидкости»), модифицированного SBS, после добавления серы изменилась на однородную и непрерывную двухфазную структуру. Было высказано предположение, что сера способствует протеканию химической реакции между SBS и битумом с образованием стабильной сетчатой структуры, улучшающей характеристики битума.

**Ключевые слова:** полимер, сера, модифицированный битум, характеристики, стабильность

**DOI:** 10.31857/S0028242122050033, **EDN:** JDGDIX

### Обозначения

SBS – стирол-бутадиен-стирольный блок-сополимер	BBR – реометр с изогнутым бруском
SPD – разность температур размягчения, °C	PMA – битум, полученный добавлением 4 мас. % полимера SBS YH-791H
DSR – реометр динамического сдвига	PSMA – конечный модифицированный битум

В мире для строительства дорог [1] используется около двух третей нефтяных битумов, поэтому в стандартах высококачественного дорожного строительства к битуму предъявляются достаточно строгие требования. Битум, модифицированный стирол-бутадиен-стирольным блок-сополимером

(SBS), благодаря превосходным физическим свойствам [2], стал наиболее широко используемым модифицированным типом битума. Однако, поскольку SBS и битум совершенно различны по химическому составу и свойствам, внутренняя часть модифицированной SBS битумной системы находится в

**Таблица 1.** Физические свойства битума

Параметр	Значение	Метод
Проникающая способность (25°C, 100 г, 5 с), 0.1 мм	63	GB/T4509
Температура размягчения (метод кольца и шарика), °C	48.8	GB/T4507
Пластичность (5°C, 5 см/мин), см	>150	GB/T4508
Вязкость (60°C), Па·с	273.8	SH/T0557
Воск (дистилляция), %	1.84	SH/T0425
SARA (состав предельных углеводородов, ароматических соединений, смолистых веществ и асфальтенов), %		
Предельные углеводороды	13.1	–
Ароматические соединения	48.0	–
Смолистые вещества	28.4	–
Асфальтены	10.5	–

нестабильном термодинамическом состоянии, что позволяет ей легко расслаиваться при высокотемпературном хранении или транспортировке. При этом высокая цена еще больше ограничивает применение модификаторов SBS [3]. Битум, модифицированный серой, улучшает показатели текучести битума при высоких температурах и имеет невысокую стоимость. Но у него также есть серьезный недостаток, связанный с очевидной утечкой серо-содержащего газа  $H_2S$  во время изготовления модифицированного серой битума, который вреден для здоровья [4].

Поэтому необходимо искать способ повышения стабильности битума, модифицированного SBS, и решать проблему выделения газа из битума, модифицированного серой. Метод композитной модификации путем добавления к базовому битуму нескольких модификаторов – актуальное направление исследований [5]. Для решения проблемы были применены различные модификаторы, такие как метакриловая кислота [6], полифосфорная кислота (SBR) [7] и ингибиторы  $H_2S$  [8]; все они позволили достичь определенного прогресса. Однако эти добавки, как правило, имеют высокую стоимость и процесс их приготовления и обработки относительно сложен, что не способствует их широкому распространению.

Мы предположили, сможет ли добавление серы к битуму, модифицированному SBS, с получением битума, модифицированного композитом из SBS/серы, решить вышеуказанные проблемы за

счет использования хорошей совместимости между серой и битумом.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Материалы.** Битум Tahe 100# в качестве базового битума для приготовления модифицированного битума был поставлен компанией Tahe Petrochemical Company (Синьцзян, Китай). Основные физические свойства представлены в табл. 1.

Линейный этилен-бутадиен-стирольный блок-сополимер (SBS) YH-791HX был произведен компанией Maoming Petrochemical Company (Юэян, Китай). Порошок серы высокой чистоты (99.99%) был произведен компанией Shanghai Sulfuric Company (Шанхай, Китай).

**Приготовление образцов модифицированного битума.** Около 600 г базового битума нагревали в цилиндрическом металлическом контейнере до тех пор, пока он полностью не растекся. Определенную часть SBS и порошка серы смешивали с битумом при высокоскоростном перемешивании в смесителе с высоким сдвигом при температуре 180–200°C в течение примерно 2–3 ч. Модифицированный битум был получен после хранения в печи при температуре 170°C в течение определенного периода времени.

В качестве базового использовался битум Tahe, который был обозначен как А, а модифицированный SBS битум, полученный добавлением 4 мас. % полимера SBS типа YH-791H – как РМА.

**Характеристика образцов модифицированного битума.** Содержание серы в модифицированном битуме измеряли с помощью флуоресцентного анализатора серы и азота ANTEK-9000 (компания ANTEK, США). Изменения микроструктуры образцов модифицированного битума наблюдали с применением фазово-контрастного микроскопа BM-8 (Shanghai Optical Instrument Company, Китай) при увеличении в 400 раз.

**Тестирование модифицированных образцов битума.** Физические свойства битума, такие как температура размягчения, пластичность, проникающая способность и вязкость, использовались для определения эталонных стандартов (см. табл. 1).

*Тест на стабильность при хранении.* Образец заливали в трубку из алюминиевой фольги диаметром 32 мм и высотой 160 мм. После закрытия трубки без воздушной оболочки ее хранили в вертикальном положении при 163°C в печи в течение 48 ч. Затем трубку с модифицированным битумом охлаждали до температуры окружающей среды и разрезали по горизонтали на три равные части. Измеряли разницу в температуре размягчения (SPD) между верхней ( $T_1$ ) и нижней ( $T_2$ ) секциями трубки. Когда значение  $SPD = T_1 - T_2$  было меньше 2.5°C, считалось, что образец имеет хорошую стабильность при хранении.

*Испытание на вязкоупругие свойства.* Противоизносные свойства и устойчивость битума к усталостному растрескиванию характеризовали с помощью динамического сдвигового реометра (DSR) RS600 (компания Haake, Германия) с использованием измерительной головки дискового типа с параллельными пластинами диаметром 20 мм, как это было предложено Стратегической программой исследований автомобильных дорог (Strategic Highway Research Program, SHRP) [9]. Температурную кривую измеряли в следующих условиях: постоянная нагрузка 1000 Па, постоянная частота 1 Гц, диапазон температур от 0 до 75°C, скорость нарастания 8°C/3 мин. Условия построения частотной кривой: постоянная температура 25°C, постоянная нагрузка 1000 Па и диапазон изменения частоты от 0.01 до 100 Гц. Согласно SHRP [11], значения  $G^* \sin \delta$  необходимо рассматривать с точки зрения сопротивления усталостному растрескиванию.

Низкотемпературные свойства битума в отношении устойчивости к растрескиванию были подтверждены испытанием на ползучесть при изгибе с помощью реометра с изогнутым бруском (BBR) (Yaxing Company, Китай) в соответствии со стандартом ASTM D6648 [12].

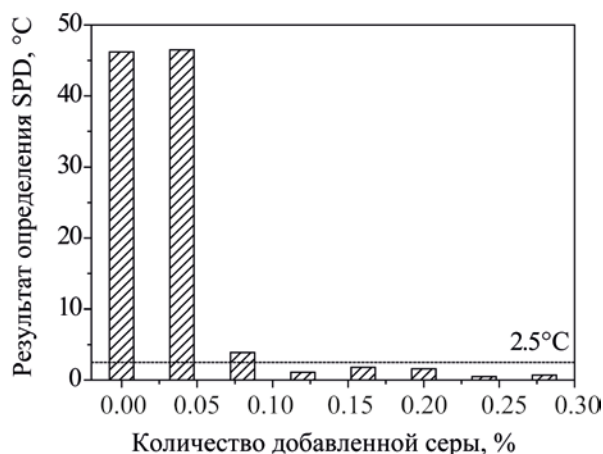
*Испытание на старение* проводилось во вращающейся пленочной печи (RFOT, производства Yaxing Company, Китай): в соответствии со стандартом SH/T0736, температура испытания составляла 163°C.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

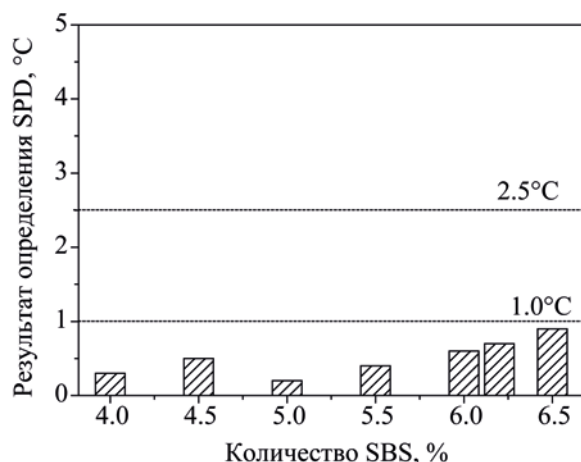
**Исследование влияния добавок серы и SBS.** Взаимодействие между матричным битумом, SBS и серой достаточно сложное. В данном исследовании, исходя из предпосылки обеспечения того, чтобы характеристики модифицированного битума (проникающая способность, вязкость и пластичность) соответствовали государственным стандартам, для косвенной оптимизации влияния количества серы и добавки SBS на стабильность при хранении была выбрана разница температур размягчения после испытания.

В работе была определена зависимость разницы температур размягчения (температур между верхним и нижним слоями битума – SPD) от количества добавленной серы; результаты приведены на рис. 1. На рисунке показано, что в случае чрезвычайно низкой добавки серы (менее 0.04 мас. %) разница между верхней и нижней температурами размягчения модифицированного битума в испытании была выше 45°C. По мере увеличения добавления серы значение SPD постепенно уменьшалось. Когда количество серы составило 0.12 мас. %, значение SPD уменьшилось до 2°C; это означает, что стабильность модифицированного битума при хранении соответствовала отраслевым стандартам. Затем количество серы продолжали увеличивать и значение SPD мало менялось, т. е. необходимое добавление серы составило около 0.12–0.15 мас. %

Впоследствии, при условии добавления 0.15 мас. % серы, также исследовали влияние добавления SBS на модифицированный битум. Результаты определения разности температур размягчения при значительном количестве добавленной серы представлены на рис. 2. В условиях добав-



**Рис. 1.** Зависимость разности температур размягчения (SPD) модифицированного битума от количества добавленной серы.



**Рис. 2.** Зависимость разности температур размягчения модифицированного битума (SPD) от значительного количества добавленной серы.

ления 0.15 мас. % серы и различных добавок SBS (даже если количество добавки SBS превышало 6.2 мас. %) все значения SPD были меньше 1°C, а это достигало или даже превышало требования к стабильности при высокотемпературном хранении битума. На основании приведенных выше экспериментальных результатов и стоимостных факторов был сделан вывод, что соответствующее добавление SBS составляло около 4 мас. %, а это позволяло не только достичь такого же эффекта модификации по сравнению с добавкой 6 мас. %, но и снижало себестоимость модифицированного битума.

Таким образом, был сделан вывод о том, что добавление 4 мас. % полимера SBS и 0.15 мас. % серы

(в расчете на количество базового битума) стало окончательным в подборе состава. Полученный модифицированный битум был обозначен как PSMA для дальнейшего изучения его других свойств. В табл. 2 перечислены физические свойства модифицированных битумов PMA и PSMA. Оба модифицированных битума соответствуют стандарту JTG F40-2004 [13]. По сравнению с PMA, показатели проникающей способности, температуры размягчения, динамической вязкости и вращательной вязкости у PSMA быстро увеличивались. При этом более низкое значение SPD состава PSMA указывало на то, что состав PSMA имел лучшую стабильность при хранении. Можно предположить, что при добавлении серы между битумом и SBS происходили

**Таблица 2.** Физические свойства PSMA и PMA

Параметр	PMA	PSMA	Метод
Проникающая способность (25°C, 100 г, 5 с), 0.1 мм	49	56	GB/T4509
Температура размягчения (метод кольца и шарика), °C	64.1	82.2	GB/T4507
Пластичность (5°C, 5 см/мин), см	36	41	GB/T4508
Динамическая вязкость (60°C), Па·с	4658	75200	SH/T0557
Вращательная вязкость (135°C), Па·с	1.55	2.76	SH/T0557
Разница температур размягчения, °C	45	0.5	—
Тест в тонкопленочной печи (163°C, 5 ч)	—	—	GB/T5302
Потеря массы, %	0.12	0.43	GB/T5304
Коэффициент проникновения, %	77	69.2	GB/T4509
Пластичность, (5°C), см	24	27	GB/T4508

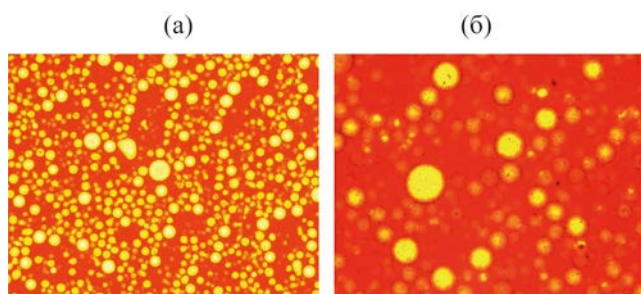


Рис. 3. Микроскопические фотографии PMA: а – верхний слой; б – нижний слой.

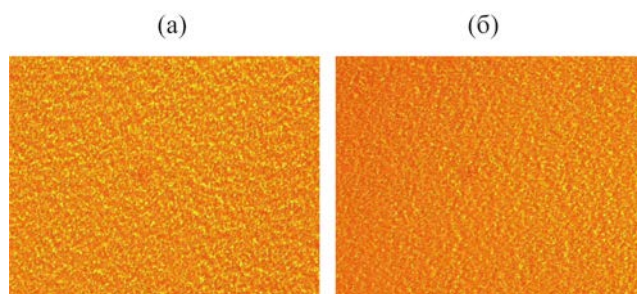


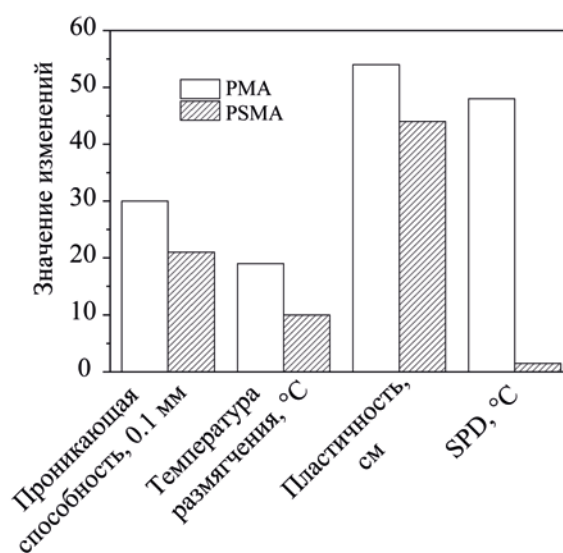
Рис. 4. Микроскопические фотографии PSMA: а – верхний слой; б – нижний слой.

некоторые химические реакции, в результате чего коллоидная структура битума изменялась, способствуя улучшению физических свойств PSMA.

**Исследование стабильности при хранении состава PSMA.** Из-за большой разницы в молекулярной массе и свойствах SBS и битума при высокотемпературном хранении происходило расслоение битума. Микрофотографии верхнего и нижнего слоев PMA и PSMA после испытания на стабильность при хранении после выдержки при высокой температуре в течение 48 ч представлены на рис. 3 и 4.

Сплошная фаза на фотографии соответствовала битуму, а белый кружок в качестве дисперсной фазы – полимеру SBS. При сравнении рис. 3а и б видно, что верхний слой на рис. 3а имеет явно заметные многочисленные участки «твердых частиц в жидкости», которые значительно отличались от нескольких «твердых частиц» внизу на рис. 3б. Это означало, что концентрация SBS в верхнем слое была значительно выше, чем в нижнем, следовательно, разделение фаз модифицированного битума произошло во время хранения и совместимость между SBS и битумом была очень низкой. На рис. 4 представлены микроскопические фотографии PSMA после высокотемпературного хранения. Этот рисунок заметно отличается от рис. 3. После добавления серы сополимер SBS и битум полностью смешивались и проникали друг в друга с образованием непрерывной фазы, что указывало на очевидное улучшение совместимости между SBS и битумом. В этом случае невозможно было выделить очевидную границу раздела фаз, т. е. явное расслоение отсутствовало.

Далее были исследованы четыре показателя PMA и PSMA после испытания на 48-часовое высокотемпературное хранение: изменение проникающей способности, температуры размягчения, пластичности и разница между верхней и нижней точками размягчения (ВТР) со временем хранения. Результаты испытаний представлены на рис. 5. Как показано на рисунке, по сравнению с PMA, у PSMA был меньший диапазон изменений всех показателей эффективности, а значение SPD у PSMA было менее 2°C, что свидетельствовало о лучших характеристиках устойчивости против старения и лучшей стабильности при хранении у PSMA. По-



Физические свойства модифицированного битума

Рис. 5. Изменение физических свойств модифицированных битумов при высокотемпературном хранении.

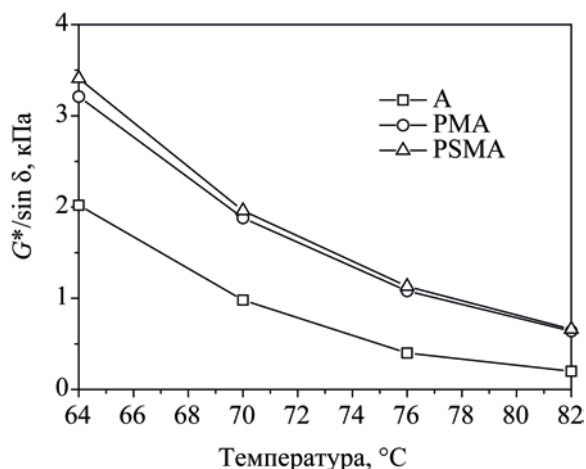


Рис. 6. Зависимость коэффициентов устойчивости модифицированных битумов к образованию колеи от температуры.

сле добавления серы улучшенная совместимость между SBS и битумом обеспечила более равномерное распределение SBS в битуме, и после термического хранения не произошло разделения фаз.

*Исследование вязкоупругих свойств PSMA.* Некоторые битумные дорожные покрытия в условиях высокой температуры и/или постоянной нагрузки от колес способны течь как жидкость и образовывать колеи – т. е. повреждение дорожного покрытия. Так, реометр динамического сдвига (DSR) часто применяется для определения составного модуля ( $G^*$ ) и фазового угла ( $\delta$ ) битума, а значение  $G^*/\sin \delta$  – для оценки стойкости битума к образованию колеи при высокой температуре; чем выше коэффициент устойчивости к образованию колеи, тем лучше стойкость битума при высоких температурах. Значение  $G^* \sin \delta$  использовалось для оценки долгосрочной усталостной стойкости битума в соответствии с предложением Стратегической программы исследований автомобильных дорог (SHRP, США).

Как упоминалось выше, PSMA обладает хорошей стабильностью при хранении. Кривая  $G^*/\sin \delta$  базового битума и модифицированного битума PSMA в зависимости от температуры показана на рис. 6. Коэффициенты устойчивости к образованию колеи на рисунке расположились в следующем порядке: PSMA > PMA > A, что указывало на значительное улучшение характеристик PMA, препятствующих образованию колеи при высоких темпе-

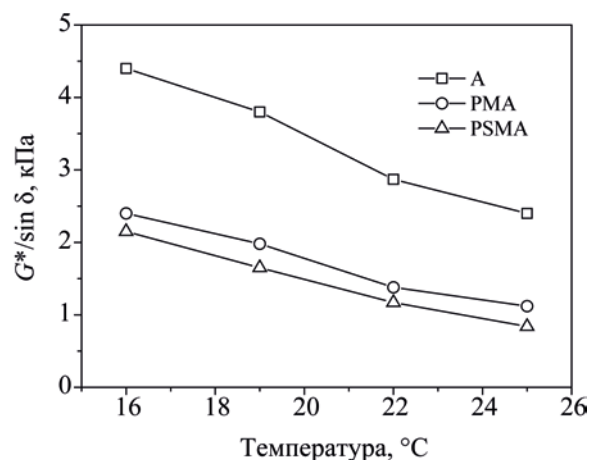


Рис. 7. Зависимость усталостной стойкости модифицированных битумов от температуры.

ратурах, после модификации с помощью SBS. При добавлении серы коэффициент устойчивости к образованию колеи PSMA был дополнительно улучшен. На рис. 7 представлена усталостная стойкость трех образцов битума после испытания на старение во вращающейся пленочной печи. В спецификации SHRP приняты значения  $G^*$  и  $\delta$  для введения коэффициента усталостного растрескивания ( $G^* \sin \delta$ ), оценивающего сопротивление ему битума. Чем меньше значение при той же температуре, тем лучше характеристики. На рис. 7 показано, что при той же температуре коэффициент усталостного растрескивания PSMA был ниже, чем у других битумов, т. е. его сопротивление усталостному растрескиванию было лучшим.

Зимой на битумных покрытиях часто возникают трещины, это вызвано тем, что битум становится хрупким и при низких температурах происходит его низкотемпературное растрескивание. Следовательно, хороший битум должен иметь лучшую устойчивость к усталостному растрескиванию. Низкотемпературные характеристики устойчивости битума к растрескиванию были проверены с помощью реометра с изогнутым брусом (BBR). В испытании использовались два показателя для оценки характеристик битума при низких температурах: жесткость ползучести ( $s$ ), относящаяся к способности битума противостоять нагрузкам; скорость ползучести ( $m$ ) – относящаяся к скорости изменения жесткости при нагрузке битума. Когда

**Таблица 3.** Определение содержания серы в выделяемом газе

Количество добавляемой серы, мас. %	Количество опытов, <i>n</i>	Количество добавленной серы, г	Измеренное содержание серы, мкг/г
0.15	50	≈45	<0.1

жесткость ползучести битума меньше, а скорость ползучести выше, стойкость битума к образованию трещин при низкой температуре выше. Графики жесткости и скорости ползучести образцов битума показаны на рис. 8а и б соответственно. В соответствии с кривыми, представленными на графиках, можно сделать вывод, что модифицированный битум из PSMA имеет самую низкую жесткость ползучести и самую высокую скорость ползучести, следовательно, он обладает лучшей стойкостью к растрескиванию при низких температурах.

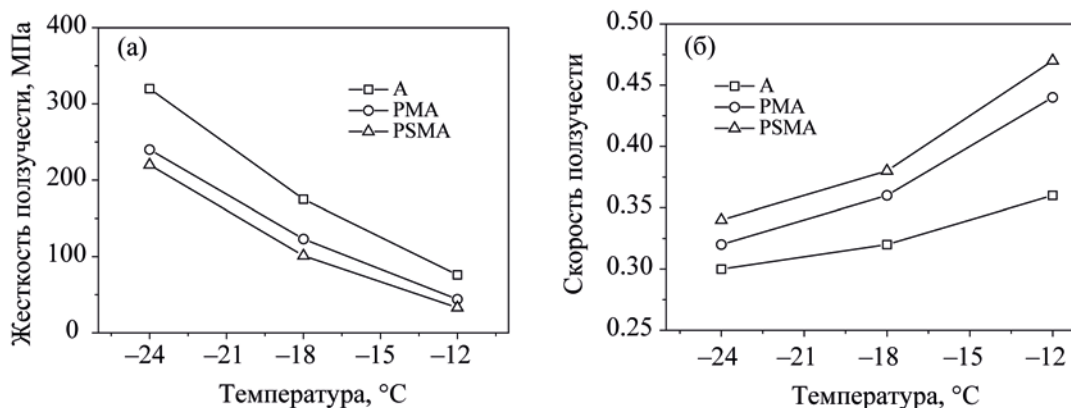
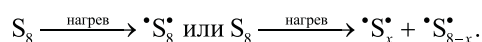
В целом, согласно требованиям SHRP для битума, высокотемпературные и низкотемпературные характеристики битума значительно улучшились после модификации SBS и серой (см. рис. 8а, б), что согласуется с результатами оценки общепринятыми методами.

**Исследование кислого серосодержащего газа в выделяемом газе.** Таким образом, PSMA обладает хорошей стабильностью во время хранения при высоких температурах. Кроме того, различные тесты также показали, что добавление серы дополнительно улучшает физические свойства, высоко- и низкотемпературные свойства битума, модифицированного SBS. Однако, когда битум был

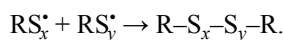
модифицирован только серой, по мере добавления серы и повышения температуры реакции вулканизации образовывались некоторые серосодержащие газы, такие как сероводород, которые представляли опасность для окружающей среды и здоровья. Возникла ли также в процессе производства PSMA проблема выделения серосодержащих газов?

Проведено исследование кислого серосодержащего газа в выделяемом газообразном продукте. Для поглощения выделяемого газа в процессе производства PSMA приготовили 500 мл раствора NaOH с показателем pH около 10. После 50-кратной абсорбции выделяемого газа в процессе модификации PSMA общее содержание серы в абсорбционном растворе определяли по табл. 3. Значение измеренного содержания серы <0.1 мкг/г указывало на то, что лишь небольшое количество H<sub>2</sub>S выделялось во время процесса приготовления модифицированного битума.

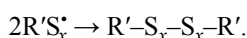
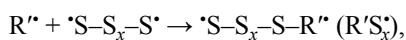
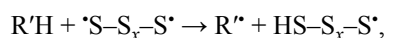
**Анализ механизма модификации.** В природе свободная сера устойчиво существует в кольцевой структуре, содержащей восемь атомов серы. При высокой температуре серное кольцо активируется и расщепляется на свободные радикалы или ионы:

**Рис. 8.** Зависимость жесткости ползучести (а) и скорости ползучести (б) модифицированных битумов от температуры.

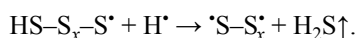
Эти свободные радикалы могут отбирать атом водорода в положении  $\beta$  в полимере, таком как SBS, с образованием макромолекулярных свободных радикалов (обозначенных  $RS_x^*$ ), которые могут вызывать реакции сшивания полимера. Реакция связывания происходит между макромолекулярными свободными радикалами, т. е. является реакцией сшивания:



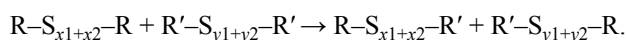
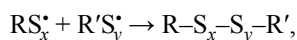
В то же время свободные радикалы серы могли отбирать некоторые атомы органических соединений в смоле (чтобы отличить его от полимерных молекул, молекулы смолы обозначались буквой  $R'$ ), таких как атомы водорода, и подвергались реакциям конденсации с образованием новых смол с большей молекулярной массой (полисульфид):



Когда достаточное количество атомов водорода соединилось с радикалами серы, образовывался сероводород с запахом тухлых яиц, который улетучился в виде газа:



Кроме того, полисульфидные связи внутри или между молекулами полимера и битума также могли подвергаться обменным реакциям, в результате чего образовывались химические связи:



Следовательно, в процессе модификации PSMA сера, битум и SBS смешивались. Полимерная структура SBS содержала ненасыщенные связи, обладающие высокой активностью к реакции сшивания со свободными радикалами серы. После этого битум (особенно пектин и асфальтен) химически связывался с молекулами полимера через полисульфидные связи с образованием стабильной сетчатой структуры, при этом улучшалась стабильность при хранении и другие свойства PSMA, а также выделялось лишь небольшое количество серосодержащего газа в процессе модификации. В гетерогенной системе SBS и битумной смеси после

добавления серы химическая реакция, протекающая в ней, включала химическую реакцию сшивания, инициируемую серой, химическую реакцию между битумом и серой, химическую реакцию между полимером и битумом с участием серы и т. д.

Таким образом, результаты исследования, в числе различных испытаний и микроскопических наблюдений, показали, что модификация композитом из SBS и серы значительно улучшила стабильность при хранении, высокотемпературные и низкотемпературные характеристики битума, благодаря чему он сформировал однородную и непрерывную двухфазную структуру и стал соответствовать высоким требованиям к температурной стабильности при хранении. Кроме того, в процессе модификации выделяется лишь небольшое количество кислого серосодержащего газа  $H_2S$ . Следует отметить подобранный состав смеси SBS и серы для приготовления модифицированного битума из PSMA, который позволил преодолеть серьезный технический недостаток, связанный с низкой стабильностью при хранении битума, модифицированного SBS, а также решил проблему выделения серосодержащего газа  $H_2S$  во время модификации битума, модифицированного серой.

Наконец, было высказано предположение, что сера индуцирует химическую реакцию между SBS и битумом, такую как сшивание и привитая полимеризация, с образованием стабильной сетчатой структуры, что является внутренним механизмом улучшения характеристик битума.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующих раскрытия в данной статье.

#### ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Zeng Junjian, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0228-054X>

Zhao Jigang, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2773-7200>

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Karpenko A.V., Karpenko D.V., Solovev D.B.* Influence of crumb rubber vulcanization degree on the quality of asphalt concrete used in road construction //



- Materials Science Forum. 2020. V. 992. P. 31–35. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.992.31>
2. He R., Liang Y., Gao L., Chen H., Yang B., Guo F., Geng J. Preparation and performance assessment of asphalt emulsion modified by the fabricated SBS latex // *Adv. Civ. Eng.* 2020. V. 2020. 11 p. <https://doi.org/10.1155/2020/6699416>
  3. Xu J., Pei J., Cai J., Liu T., Wen Y. Performance improvement and aging property of oil/SBS modified asphalt // *Construct. Build. Mater.* 2021. V. 300. № 5. P. 123735. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.123735>
  4. Feng Z., Yu J., Han J. Effects of thermal oxidative ageing on dynamic viscosity, TG/DTG, DTA and FTIR of SBS- and SBS/sulfur-modified asphalts // *Constr. Build. Mater.* 2011. V. 25. № 1. P. 129–137. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2010.06.048>
  5. Qian C.D., Fan W.Y., Yang G.M., Han L., Xing B., Lv X. Influence of crumb rubber particle size and SBS structure on properties of CR/SBS composite modified asphalt // *Constr. Build. Mater.* 2020. V. 235. P. 117517. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.117517>
  6. Fu Q.H., Xu G., Chen X.H., Zhou J., Sun F. Rheological properties of SBS/CR-C composite modified asphalt binders in different aging conditions // *Constr. Build. Mater.* 2019. V. 215. P. 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.04.076>
  7. Feng Z., Hu C. The research for SBS and SBR compound modified asphalts with polyphosphoric acid and sulfur // *Constr. Build. Mater.* 2013. V. 43. № 6. P. 461–468. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.03.001>
  8. Gladkikh V.A., Korolev E.V. Suppressing the hydrogen sulfide and sulfur dioxide emission from sulfur-bituminous concrete // *Adv. Mater. Res.* 2014. V. 1040. P. 387–392. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.1040.387>
  9. Dutta U. Compatibility and rheological study of ASR asphalt binder // *J. Mater. Civ. Eng.* 1998. V. 10. P. 40–44. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)0899-1561\(1998\)10:1\(40\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)0899-1561(1998)10:1(40))
  10. Airey G.D., Rahimzadeh B. Combined bituminous binder and mixture linear rheo-logical properties // *Constr. Build. Mater.* 2004. V. 18. P. 535–548. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2004.04.008>
  11. Thodesen C., Shatanawi K., Amirghanian S., Bridges W. Development of an empirical model for determining  $G^*/\sin \delta$  in crumb rubber modified binders // *Constr. Build. Mater.* 2009. V. 23. № 5. P. 1922–1927. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2008.09.002>
  12. Ahmedzade P., Fainleib A., Günay T., Starostenko O., Kovalinska T. Effect of gamma-irradiated recycled low-density polyethylene on the high and low-temperature properties of bitumen // *Int. J. Polym. Sci.* 2013. P. 8062–8070. <https://doi.org/10.1155/2013/141298>
  13. Wong W.-g., Li G. Analysis of the effect of wax content on bitumen under performance grade classification // *Constr. Build. Mater.* 2009. V. 23. № 7. P. 2504–2510. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2009.02.030>