

DMITRY YURYEVIKH NEBRATENKO<sup>1)</sup>  
 MARIANNA YURYEVA BOKSHA<sup>2)</sup>  
 ALEXANDER MIKHAILOVICH ISAKOV<sup>3)</sup>

## INFLUENCE OF SBS POLYMERS OF VARIOUS STRUCTURE ON THE PROPERTIES OF SEMI-BLOWN BITUMEN BINDERS

### WPŁYW POLIMERÓW SBS O ZRÓŻNICOWANEJ STRUKTURZE NA WŁAŚCIWOŚCI ASFALTÓW O NISKIM STOPNIU UTLENIEŃ

**STRESZCZENIE.** Wpływ kopolimerów blokowych styren-butadien-styren (SBS) na właściwości lepiszczy bitumicznych jest od dawna przedmiotem szerokich badań. W artykule przedstawiono analizę zależności między topologią polimerów SBS a ich wpływem na właściwości fizyczne i mechaniczne lepiszczy drogowych uzyskanych na bazie asfaltu z rafinerii w Saławacie, zlokalizowanej na terenie autonomicznej republiki Baszkirii, wchodzącej w skład Federacji Rosyjskiej. Zawartość polimeru SBS w lepiszczu nie przekroczyła w badaniu 5% (wagowo). Uzyskane wyniki potwierdziły istotny związek między parametrami funkcjonalnymi lepiszcza (penetracją, nawrotem sprężystym, stabilnością magazynowania) a zawartością polimeru w lepiszczu, strukturą zastosowanego elastomeru termoplastycznego SBS oraz konformacją (układem przestrzennym) jego makrocząsteczek.

**SŁOWA KLUCZOWE:** asfalty modyfikowane polimerami (PMB), elastomery termoplastyczne, kopolimer styren-butadien-styren (SBS), liniowa i rozgałęziona struktura polimeru, stabilność składowania PMB.

**ABSTRACT.** The influence of styrene-butadiene-styrene block copolymers (SBS polymers) on the properties of binders based on bitumen has long been the subject of wide and comprehensive studies. This paper presents an analysis of the relationship between the molecular structure of SBS polymers and their effect on the physical and mechanical properties of paving binders based on bitumen from the oil refinery in the Salavat city, the Republic of Bashkiria (territory of Russia). The amount of SBS polymers in the binder did not exceed 5% (wt.). The data obtained showed a significant relationship between the functional parameters of the binders (penetration, elasticity, storage stability) and the content, the macromolecule spatial framework and the structure of the styrene-butadiene-styrene thermoplastic elastomers used.

**KEYWORDS:** linear and radial polymer structure, polymer-modified bitumen (PMB), PMB storage stability, styrene-butadiene-styrene copolymer (SBS), thermoplastic elastomers.

DOI: 10.7409/rabdim.022.001

<sup>1)</sup> Russian University of Transport (Federal State Autonomous Institution of Higher Education), 2 Minaevsky Lane, Moscow, Russia; nebratenko@mail.ru (✉)

<sup>2)</sup> Research Institute of Elastomeric Materials and Products LLC (NIEMI LLC), 2 build. 1 Perovskiy Pr., Moscow, Russia; m.boksha@msk.niemi.com

<sup>3)</sup> Ruric Bituminous Materials LLC (RBM LLC), 4A Kantemirovskaya St., Sankt Petersburg, Russia; ltk-isakov@yandex.ru

## 1. WSTĘP

Spadek trwałości nawierzchni drogowych związany jest z rosnącym natężeniem ruchu oraz wzrostem średniego obciążenia przypadającego na oś pojazdu. Bez wątpliwości głównym źródłem poprawy jakości nawierzchni asfaltowych powinno być rzetelne przestrzeganie norm i wymagań dotyczących wykonywanych prac drogowych. Z punktu widzenia inżynierii materiałowej wiadomo natomiast od dawna, że asfalty modyfikowane polimerami (PMB) przewyższają tradycyjne asfalty drogowe dzięki m.in. możliwości zastosowania większego zakresu wartości temperatury pracy warstw asfaltowych, szerszemu zakresowi ich plastyczności, poprawie elastyczności oraz innym istotnym parametrom [1-3].

Jest to szczególnie widoczne na obszarach, gdzie występują często niskie wartości temperatury w okresie zimowym ( $-25^{\circ}\text{C}$  i mniej). Asfalt drogowy w temperaturze poniżej  $-16^{\circ}\text{C}$ , staje się kruchy co powoduje, że na terytorium 98% Rosji pojawiają się na drogach spękania w nawierzchniach z betonu asfaltowego już podczas pierwszych dwóch lat ich użytkowania. Prowadzi to często do eksploatacji nawierzchni w warunkach nieprzewidzianych w projekcie, a co za tym idzie – do znacznego skrócenia okresu eksploatacji w stosunku do założonego.

Ponadto podczas eksploatacji nawierzchni asfaltowych przy dodatnich temperaturach pojawiają się odkształcenia wynikające ze ścinania, utrudniające ruch pojazdów z prędkością założoną w projekcie. Przez powtarzające się obciążenia dynamiczne od kół, lepiszczce z wolnych przestrzeni wypełnionych asfaltem wnika na powierzchnię kontaktu między ziarnami mieszanki mineralnej, zwiększając grubość błonki asfaltowej na ziarnach i obniżając tym samym wytrzymałość mieszanki mineralno-asfaltowej na ścinanie. Temperatura mięknięcia asfaltu drogowego jest niższa niż  $50^{\circ}\text{C}$ , tymczasem zaś maksymalne wartości temperatury nawierzchni wyliczone na potrzeby analiz odporności mieszanki na ścinanie przekraczają  $57^{\circ}\text{C}$  w przypadku 99% obszaru Federacji Rosyjskiej, czasami sięgając nawet  $67^{\circ}\text{C}$ . Akumulacja deformacji trwałych w betonie asfaltowym postępuje stosunkowo szybko, ponieważ asfalt drogowy jest materiałem termoplastycznym, charakteryzującym się bardzo małym udziałem odkształceń odwracalnych – nie większym niż 10-12%.

Typowy beton asfaltowy może zatem zapewnić oczekiwaną pracę nawierzchni tylko w przedziale wartości temperatury od  $-20^{\circ}\text{C}$  do  $50^{\circ}\text{C}$ , tj. w zakresie  $70^{\circ}\text{C}$ , podczas gdy wymagany zakres funkcjonowania nawierzchni drogowych w Rosji to  $130^{\circ}\text{C}$ : od  $-63^{\circ}\text{C}$  do  $67^{\circ}\text{C}$ . W rezultacie betony asfaltowe zawierające zwykłe asfalty drogowe nie mogą zapewnić dobrego stanu nawierzchni w założonym okresie eksploatacji bez konieczności dokonywania napraw [2].

## 1. INTRODUCTION

A decrease in the service life of highways is associated with an increase in traffic density and an increase in the average axle load of trucks. Undoubtedly, the main source of improvement in the quality of asphalt concrete pavements is the responsible observance of all standards and requirements for roadworks. At the same time, from the standpoint of materials science, it has long been known that for these purposes polymer-modified bitumens (PMB) are preferable to traditional road bitumen, due to the wider temperature range of performance of the produced coatings, excellent plasticity, greater elasticity, and a number of other important indicators [1-3].

This is especially noticeable in regions with stable low winter temperatures ( $-25^{\circ}\text{C}$  and less). Road bitumen becomes brittle at temperatures below  $-16^{\circ}\text{C}$ , which leads to occurrence of cracks in asphalt concrete pavements over 98% of the territory of Russia within the first two years of operation. This leads to operation of the pavement in conditions unforeseen in the design, and, consequently, failure in terms of significantly lower service life.

In addition, during the operation of asphalt concrete road structures at positive temperatures, shear deformations appear, interfering with the movement of vehicles at the design speed. Due to repeated dynamic impact of car wheels on the asphalt concrete pavement, bulk bitumen from the intergranular space enters the contact zones between mineral particles and reduces the shear strength of asphalt concrete, since the softening temperature of road bitumen is always below  $50^{\circ}\text{C}$ , and the maximum pavement temperature calculated for mixture shear stability analyses for 99% of settlements in Russia is above  $57^{\circ}\text{C}$ , and reaches even  $67^{\circ}\text{C}$ . At the same time, irreversible deformations in asphalt concrete accumulate relatively quickly, since paving-grade bitumen is thermoplastic and shows very small capacity for reversible deformations – no more than 10-12%.

Thus, asphalt concrete can provide the required performance of the road pavement only in the temperature range from  $-20^{\circ}\text{C}$  to  $50^{\circ}\text{C}$ , that is, in the range of  $70^{\circ}\text{C}$ , and the required range of performance of pavement structures in Russia is  $130^{\circ}\text{C}$ , within the range from  $-63^{\circ}\text{C}$  to  $67^{\circ}\text{C}$ . Consequently, asphalt concrete based on road paving-grade bitumen cannot provide repair-free service life of the road pavement [2].

In asphalt mixtures based on modified bitumen binders, the continuous polymer phase acts as an elastic reinforcement and improves the properties and durability of the

W mieszankach mineralno-asfaltowych zawierających asfalty modyfikowane ciągłą fazą polimerową funkcjonuje jak elastyczne zbrojenie, poprawiając właściwości i trwałość mieszanki. Dzięki wzrostowi sprężystości warstwa asfaltowa jest bardzo odporna na podwyższone odkształcenia, a co za tym idzie, na propagację spękań. W przypadku nawierzchni narażonych na wysokie naprężenia i odkształcenia taka modyfikacja asfaltu stanowi zatem odpowiednie rozwiązanie dla warstw mających charakteryzować się znaczną odpornością na działanie niskich wartości temperatury oraz warstw o bardzo wysokiej trwałości zmęczeniowej [4].

Obecnie elastomerami najczęściej stosowanymi do modyfikacji asfaltu są polimery SBS. Chociaż wszystkie polimery poprawiają właściwości asfaltu w pewnym zakresie, większość z nich wciąż wykazuje istotne wady, ograniczające ich powszechne zastosowanie do modyfikacji. Należą do nich m.in.: niska odporność mieszanek na starzenie, niedostateczna stabilność magazynowania lepiszcza w asfaltach modyfikowanych PMB [1] lub niewystarczająca odporność uzyskanych warstw na działanie paliwa [5, 6]. W dalszej części artykułu zostanie omówiony wpływ modyfikacji asfaltów polimerami na ich właściwości funkcjonalne w oparciu o przykład tradycyjnego asfaltu drogowego o niskim stopniu utlenienia poddanego modyfikacji polimerami SBS o zróżnicowanej topologii.

## 2. PRZEDMIOT I METODY BADAŃ

W przeprowadzonych badaniach wykorzystano jako bazę lepiszcze bitumiczne certyfikowane w postaci asfaltu drogowego o niskim stopniu utlenienia BND 100/130, spełniającego wymogi normy międzypaństwowej (IS) GOST 33133-2014 (zbliżonej do EN 12591) [7]. Fizyczne i mechaniczne parametry zastosowanego asfaltu zgodnie z deklaracją producenta [8] zostały przedstawione w Tabl. 1.

Do badań porównawczych użyto elastomerów termoplastycznych (kopolimerów blokowych) pochodzących od jednego z czołowych producentów na świecie [9-11]. Wykorzystano zarówno szeroko stosowane, jak i stosunkowo nowe typy polimerów (Tabl. 2):

- rodzaj D1101A – struktura liniowa z wiązaniem podwójnym w łańcuchu głównym,
- rodzaj D1184A – struktura gwiazdzista (radialna, rozgałęziona),
- rodzaj D1192E – struktura liniowa ze zwiększonym udziałem wiązań podwójnych w łańcuchu bocznym.

Homogenizację asfaltu oraz rozprowadzenie początkowo suchego granulatu polimerów SBS różnych rodzajów w lepiszczu przeprowadzono w laboratoryjnym mieszadle dyspersyjnym wytwarzającym wysokie siły ścinające [12]. Ocena

mix. Due to its increased elasticity, the layer is highly resistant to increasing tensile strains and, therefore, to crack propagation. Thus, bitumen modification is a suitable solution for asphalt pavements subjected to high stresses and strains, layers requiring high resistance to low temperatures and layers of asphalt concrete with very high fatigue resistance [4].

Currently, the most widely used elastomeric bitumen modifiers in the world are the SBS polymers. Although all polymers improve the properties of bitumen to some extent, most of them still have significant drawbacks that limit their widespread use as bitumen modifiers, such as low resistance of mixtures to aging, poor storage stability of PMB [1] or insufficient fuel resistance of the obtained coatings [5, 6]. Below, using the example of the use of SBS polymers of different molecular structure, the effect of modification on the functional properties of traditional semi-blown paving grade bitumen is considered.

## 2. OBJECTS AND METHODS OF THE RESEARCH

Industrial bituminous binders certified as semi-blown paving grade bitumen BND 100/130, which meets the requirements of the interstate standard (IS) GOST 33133-2014 (similar to EN 12591), were used as the base in the research [7]. Physical and mechanical indicators of bitumen performance according to the manufacturer's declarations [8] are presented in Table 1.

To carry out comparative tests, styrene-butadiene-styrene thermoplastic elastomers (block copolymers) from a leading world manufacturer [9-11] were used, both the most widely known and fairly new brands (Table 2):

- grade D1101A – linear structure with a double bond in the main chain,
- grade D1184A – radial (branched) structure,
- grade D1192E – linear structure with the increased content of double bonds in the side chain.

The homogenization of bitumen and the distribution of initially dry particles of SBS polymers of different grades in the binder were carried out using a laboratory dispersant with high shear force [12]. The assessment of the degree of dispersion was carried out in accordance with the requirements of clause 6.1 “Method of determining the homogeneity of PMB” of the national standard (NS) GOST R 52056 (similar to EN 14023) “Polymer modified bituminous binders based on styrene-butadiene-styrene block copolymers. Technical conditions”.

Table 1. Physical and mechanical parameters of semi-blown paving grade bitumen BND 100/130 according to IS GOST 33133-2014 and NS GOST R 58400.1-2019 (similar to AASHTO M320)

Tablica 1. Właściwości fizyczne i mechaniczne asfaltu drogowego o niskim stopniu utlenienia BND 100/130 według IS GOST 33133-2014 oraz NS GOST R 58400.1-2019 (odpowiednik normy AASHTO M320)

Parameter / Parametr	Regulatory requirements and values / Wymogi normowe i wartości		Test methods of bitumen Metoda badania asfaltu
	IS GOST 33133-2014 & NS GOST R 58400.1-2019 (AASHTO M320)	Actual values according to [8] Właściwości rzeczywiste wg [8]	
Quality indicators and values for the original bituminous binder / Parametry lepiszcza bitumicznego przed starzeniem			
Penetration at the temperature of 25°C [0.1 mm] Penetracja w temperaturze 25°C	101-130	109	IS GOST 33136 (similar to (similar to / zbliżona do EN 1426)
Ductility at 0°C [cm] Ciagliwość w 0°C	Min. 4.0	4.3	IS GOST 33142 (similar to (similar to / zbliżona do EN 13587)
Softening point (ring and ball) [°C] Temperatura mięknięcia (pierścieni i kula)	Min. 45	46	IS GOST 33142 (similar to (similar to / zbliżona do EN 1427)
Fraass breaking point [°C] Temperatura łamliwości wg Fraassa	Max. -20	-22	IS GOST 33143 (similar to / zbliżona do EN 12593)
Flash point (Cleveland open cup) [°C] Temperatura zapłonu (tygiel otwarty Cleveland)	230	257	IS GOST 33141 (similar to / zbliżona do EN ISO 2592)
Dynamic viscosity at 135°C [Pa · s] Lepkość dynamiczna w 135°C	≤ 3	0.262	IS GOST 33137 (similar to / zbliżona do EN 13302)
Shear stability: (G*/sin δ) at 10 rad/s at the test temperature of 52°C [kPa] Szytywność ścinania (G*/sin δ) przy 10 rad/s w temperaturze 52°C	≥ 1	1.886	NS GOST R 58400.10 (similar to / zbliżona do AASHTO T 315-10)
Quality indicators for bituminous binder after short-term aging according to the RTFOT method Parametry lepiszcza bitumicznego po starzeniu krótkoterminowym RTFOT			
Change in sample weight after aging [%] Zmiana masy po starzeniu	±0.7	0.3	IS GOST 33140 (similar to / zbliżona do EN 12607)
Shear stability: (G*/sin δ) at 10 rad/s at the test temperature of 52°C [kPa] Szytywność ścinania (G*/sin δ) przy 10 rad/s w temperaturze 52°C	≥ 2.2	4.158	NS GOST R 58400.10 (similar to / zbliżona do AASHTO T 315-10)
Quality indicators for bituminous binder after long-term aging according to the PAV method Parametry lepiszcza bitumicznego starzeniu długoterminowym PAV			
Aging temperature [°C] Temperatura starzenia	90		NS GOST R 58400.5 (similar to / zbliżona do AASHTO R 28-09)
Fatigue resistance: (G* · sin δ) at 10 rad/s at the test temperature of 10°C [kPa] Odporność zmęczeniowa (G* · sin δ) przy 10 rad/s w temperaturze 10°C	763	≤ 5000	NS GOST R 58400.10 (similar to / zbliżona do AASHTO T 315-10)
Low temperature resistance: Właściwości niskotemperaturowe: Stiffness <i>S</i> at -18°C [MPa] Szytywność pełzania <i>S</i> w -18°C Creep <i>m</i> at -18°C [-] Parametr <i>m</i> w -18°C	168.663  0.332	≤ 300  ≥ 0.3	NS GOST R 58400.8 (similar to / zbliżona do AASHTO RT 313-10)

stopnia rozproszenia dodatku polimerowego w lepiszczu została przeprowadzona zgodnie z wymogami punktu 6.1 „Metoda oceny homogeniczności lepiszczy modyfikowanych” państwowej normy (NS) GOST R 52056, zbliżonej do EN 14023 „Lepiszczka bitumiczne modyfikowane kopolimerami blokowymi styren-butadien-styren. Warunki techniczne”.

Table 2. Physical and mechanical parameters of SBS polymers used in the research [9-11]  
Tablica 2. Właściwości fizyczne i mechaniczne zastosowanych w badaniu polimerów SBS [9-11]

Designation Oznaczenie	Structure type Struktura	Molecular weight Masa cząsteczkowa [kg/mol]	Viscosity of 25% toluene solution Lepkość roztworu w 25% toluenie [Pa · s]	Shore hardness (A) Twardość Shore'a (A)	Tensile strength Wytrzymałość na rozciąganie [MPa]	Relative extension Wydłużenie względne przy zerwaniu [%]	Modulus at 300% elongation Moduł przy wydłużeniu 300% [MPa]	Content / Zawartość			
								styrene styren [%]	vinyl winyl [%]	triblock copolymer triblokowy [%]	antioxidant przeciwutleniacz [%]
D1101A	Linear block copolymer SBS Liniowy kopolimer blokowy SBS	150	3.0-5.0	72	33	880	2.9	30-32	13-15	> 80	0.14-0.32
D1184A	Branched block copolymer SBS Rozgałęziony kopolimer blokowy SBS	420	10.0-14.0	75	27	820	2.5	29-31	18-22	> 80	0.14-0.32
D1192E	Linear block copolymer SBS Liniowy kopolimer blokowy SBS	150	1.4-2.4	70	33	1000	4.8	28.5-32.5	35-42	> 90	0.16-0.22

Zastosowana metoda modyfikacji polegała wyłącznie na wprowadzeniu różnych rodzajów polimerów SBS do lepiszcza asfaltowego. W celu uzyskania jednorodności asfaltu proces ten prowadzono przez 15 minut w temperaturze  $160 \pm 5^\circ\text{C}$  przy użyciu laboratoryjnego mieszadła dyspersyjnego. Następnie prowadzono dojrzewanie asfaltu PMB przez 2 godziny w temperaturze  $160 \pm 5^\circ\text{C}$  przy ciągłym mieszaniu mechanicznym (mieszadło łopatkowe, 250 obrotów na minutę). Właściwości uzyskanych próbek oceniono pod kątem zgodności z obowiązującymi normami państwowymi. Ocenę odporności asfaltu modyfikowanego na segregację przeprowadzono wg metody opisanej w Załączniku A do normy producenta STO 11352320-001.01-2014 [13], odpowiednika EN 13399-2010.

Badanie stabilności (odporności na segregację) asfaltu modyfikowanego podczas długoterminowego magazynowania w wysokich wartościach temperatury przeprowadzono w pionowej kolumnie aluminiowej. Głównym czynnikiem wyróżniającym opisaną badanie był fakt, że wartość temperatury ustalono na  $140^\circ\text{C}$ . Miało to na celu ograniczenie prawdopodobieństwa wystąpienia w czasie badania dodatkowego

The method used for obtaining PMB consisted solely in the introduction of various grades of SBS polymers into bitumen. The process was carried out for 15 minutes at the temperature of  $160 \pm 5^\circ\text{C}$  using a laboratory disperser. Subsequently, the process of maturation of PMB progressed for 2 hours at  $160 \pm 5^\circ\text{C}$  with constant mechanical stirring (paddle stirrer, 250 rpm). The properties of the obtained compositions were evaluated for compliance with the requirements of the current national standards. To determine the resistance of PMB to segregation, the method described in Appendix A to the manufacturer's standard STO 11352320-001.01-2014 [13], harmonized with EN 13399-2010, was used.

The determination of the resistance of PMB to segregation during long-term storage at high temperatures was carried out in a vertical aluminum tube. The main difference in the case of the described experimental studies was that the work was carried out at the temperature of  $140^\circ\text{C}$ . This was done in order to reduce the likelihood of additional peroxidation during the study. Samples were taken after 12, 24 and 48 hours, after which the penetration at  $25^\circ\text{C}$

procesu oksydacji (utlenienia). Próbkę pobrano po 12, 24 i 48 godzinach, a następnie wykorzystywano je do określenia takich parametrów jak: penetracja w 25°C oraz wartość temperatury mięknięcia lepiszcza pobranego z górnej oraz dolnej części kolumny. Obserwowano stabilność uzyskanego asfaltu PMB, tj. przestrzenną segregację jego składników pod wpływem siły grawitacji. Dane dotyczące stopnia stabilności magazynowania wyrażonego przez określenie różnicy penetracji (w 25°C) oraz różnicę temperatury mięknięcia w górnej i dolnej części kolumny aluminiowej po 12, 24 i 48 godzinach składowania lepiszcza w temperaturze 140°C przedstawiono w Tabl. 3.

and the softening point in the top and bottom parts of the tube were determined. At the same time, segregation of PMB, that is the spatial separation of components under the influence of natural gravitational forces, was observed. The data on the level of segregation expressed by changes in penetration (at 25°C) and softening temperature in the upper and lower parts of the aluminum tube for the case of storage of PMB for 12, 24 and 48 hours at 140°C are given in Table 3.

Table 3. Changes in the physical and mechanical properties of binders during storage, depending on the structure and content of SBS polymers

Tablica 3. Zmiany właściwości fizycznych i mechanicznych lepiszczy po okresie składowania, w zależności od struktury i zawartości polimeru SBS

Indicator Parametr	The value of indicators at different levels after segregation for different content of SBS polymers of various grades Wartości parametrów lepiszcza przy różnych okresach (poziomach stabilności) ich magazynowania oraz różnych zawartościach badanych polimerów SBS													
	without polymer bez polimeru		3% D1101A		3% D1184A		3% D1192E		5% D1101A		5% D1184A		5% D1192E	
	top górn	bottom dół	top górn	bottom dół	top górn	bottom dół	top górn	bottom dół	top górn	bottom dół	top górn	bottom dół	top górn	bottom dół
Storage at 140°C for 12 hours / Składowanie w 140°C przez 12 godzin														
Penetration at 25°C [0.1 mm] Penetracja w 25°C	107	108	86	88	80	75	82	63	69	67	57	61	64	65
Difference top-bottom (t-b) [%] Różnica względna góra-dół (g-d)	0.93		2.33		6.25		1.22		2.90		7.02		1.56	
Softening point (ring and ball) [°C] Temperatura mięknięcia (pierścień i kula)	46	47	65	67	77	74	63	61	77	79	90	93	74	73
Difference t-b [%] Różnica względna g-d	2.17		3.08		6.49		1.59		2.60		3.33		1.35	
Storage at 140°C for 24 hours / Składowanie w 140°C przez 24 godziny														
Penetration at 25°C [0.1 mm] Penetracja w 25°C	103	105	83	86	87	73	84	86	73	69	58	69	66	64
Difference top-bottom (t-b) [%] Różnica względna góra-dół (g-d)	1.94		3.61		16.09		2.38		5.48		18.96		3.03	
Softening point (ring and ball) [°C] Temperatura mięknięcia (pierścień i kula)	49	50	64	66	83	78	64	62	78	75	92	88	72	73
Difference top-bottom (t-b) [%] Różnica względna góra-dół (g-d)	2.04		3.12		6.02		3.12		3.84		4.34		1.39	
Storage at 140°C for 48 hours / Składowanie w 140°C przez 48 godzin														
Penetration at 25°C [0.1 mm] Penetracja w 25°C	96	98	91	83	78	59	86	83	75	67	52	71	64	68
Difference top-bottom (t-b) [%] Różnica względna góra-dół (g-d)	2.08		8.79		24.35		3.49		10.67		36.53		6.25	
Softening point (ring and ball) [°C] Temperatura mięknięcia (pierścień i kula)	51	53	71	64	87	74	66	63	72	63	47	73	74	71
Difference top-bottom (t-b) [%] Różnica względna góra-dół (g-d)	3.92		9.85		14.94		4.55		12.50		46.80		4.05	

### 3. WYNIKI I DISKUSJA

Na Rys. 1-3 przedstawiono przebieg zmian badanych parametrów modyfikowanego lepiszcza (PMB), odzwierciedlających zależność właściwości lepiszczy bitumicznych od zawartości w nim elastomerów SBS. Zasadniczo wykresy te potwierdzają fakt, że elastomery termoplastyczne styren-butadien-styren tworzą elastyczną sieć przestrzenną w lepiszczu na skutek pęcznienia cząsteczek (bloków) polimeru SBS we frakcji maltenowej asfaltu. Całkowita zawartość frakcji parafinowo-naftenowej oraz frakcji mono-, bi- i policyklicznych wraz z żywicami typu I i II w asfalcie o niskim stopniu utlenienia nie przekracza 79%. Kiedy w asfalcie umieszczone zostają suche cząstki granulatu SBS, ich porowata powierzchnia adsorbuje i absorbuje frakcje oleiste oraz żywice o niskiej masie cząsteczkowej. W ten sposób powstają optymalne warunki pęcznienia i rozwijania się cząstek polimeru w asfalcie bazowym. W tym przypadku objętość struktur polimeru wzrasta siedmio-dziewięciokrotnie, a warunki sprzyjają utworzeniu w asfalcie – elastycznej, przestrzennie rozgałęzionej, przenikającej się wzajemnie sieci polimerowej, wzmocnionej dodatkowo przez podatne na asocjację asfalteny. W przypadku wszystkich badanych rodzajów elastomerów SBS wraz ze wzrostem ich zawartości procentowej w asfalcie obserwowany jest spadek indeksu penetracji lepiszcza. Wzrost lepkości asfaltu wywołany jest natomiast przejściem części polimeru SBS ze stanu lepkosprężystego do stanu lepkociekłego, a dokładniej: pęcznieniem zewnętrznej warstwy granulek polimeru w mieszanym rozpuszczalniku, składającym się ze związków tworzących asfalt (maltenów + żywic). Rozpuszczalnik ten nie jest jednak idealny z punktu widzenia stworzenia odpowiednich warunków do powstawania rozwiniętych (wydłużonych) łańcuchów polimerowych utworzonych z porowatego granulatu.

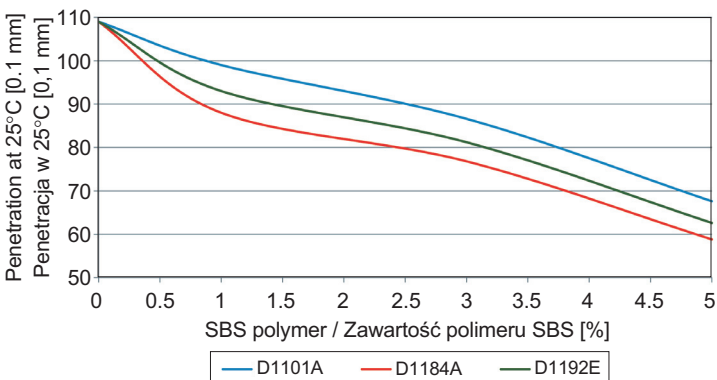


Fig. 1. Penetration at 25°C (acc. to IS GOST 33136) vs. the structure and content of SBS polymers

Rys. 1. Penetracja lepiszcza w 25°C (wg normy IS GOST 33136) w zależności od struktury i zawartości polimeru SBS

### 3. RESULTS AND DISCUSSION

The dynamics of changes in the studied parameters of the binder, reflecting the quantitative dependences of the empirical and functional properties of bituminous binders for various grades of SBS polymers, are shown in Figs 1-3. Essentially, the graphs confirm the well-known fact of formation of an elastic spatial polymer network by styrene-butadiene-styrene thermoplastic elastomers due to the swelling of SBS-polymer blocks in the maltene phase of bitumen. The total content of paraffin-naphthenic as well as mono-, bi- and polycyclic aromatic fractions together with resins of types I and II in semi-blown bitumen does not exceed 79%. When dry granules of SBS polymers are placed in bitumen, oily and low-molecular-weight resinous fractions of bitumen are adsorbed and absorbed by their porous surface. Thus, optimal conditions are created for swelling and unfolding of polymer globules in the bulk of the base bitumen. In this case the volume of the polymer increases by 7-9 times and conditions are created for the formation of a spatially branched interpenetrating elastic polymer network in the volume of bitumen, the reinforcement of which is carried out by asphaltene complexes prone to association. For all the studied grades of SBS polymers, without exception, a decrease in penetration is observed with an increase in their content in the bitumen composition. In this case, the viscosity of PMB increases due to the transition of a part of the SBS polymer from solid viscoelastic to viscous state, more precisely: the swelling of the surface layer of the polymer in a mixed solvent consisting of compounds that make up bitumen (maltenes + resins). This solvent is not ideal for the formation of expanded (elongated) polymer chains from solid porous granules.

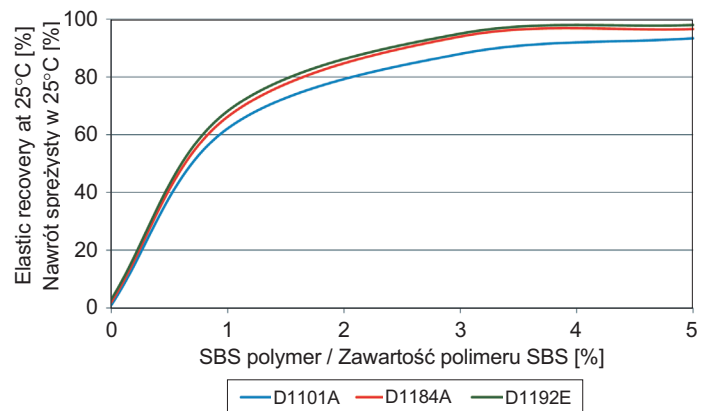


Fig. 2. Elastic recovery at 25°C (acc. to NS GOST R 52056) vs. the structure and content of SBS polymers

Rys. 2. Nawrót sprężysty w 25°C (wg normy NS GOST R 52056) w zależności od struktury i zawartości polimeru SBS

Krzywe parametrów opisujących właściwości badanych lepiszczy w zależności od zawartości polimeru wykazują podobne charakterystyki dla wszystkich zastosowanych polimerów SBS. Niemniej jednak, polimer D1184A, który jest rozgałęziony i charakteryzuje się najwyższą lepkością w roztworze toluenu, ma największy wpływ na redukcję penetracji lepiszcza. Uzyskana dla polimeru D1192E krzywa ilustrująca przebieg parametru penetracji lepiszcza zajmuje na wykresie środkową pozycję, co związane jest z budową struktury tego rodzaju polimeru oraz obecnością rozgałęzienia na pozycji 1.2 łańcucha głównego spowodowanego wpływem roztworu toluenu o lepkości niższej niż w przypadku odpowiednio polimeru D1101A.

Przedstawione na Rys. 2 krzywe ilustrujące przebieg parametru sprężystości dla asfaltu PMB w zależności od zawartości polimeru SBS potwierdzają istotny wpływ przestrzennej struktury polimeru na ostateczne właściwości uzyskanego wieloskładnikowego lepiszcza. Metoda oceny nawrotu sprężystego polega na określeniu procentowego udziału elastycznej (odwracalnej) deformacji w całkowitej deformacji próbki. W tym kontekście obecność wolnego wiązania podwójnego na pozycji 1.2 łańcucha głównego polimeru D1192E wyjaśnia jego wyższą zdolność do nawrotu w porównaniu do rozgałęzionego polimeru D1184A z długołańcuchowymi podstawnikami. Te ostatnie stanowią tzw. zawady przestrzenne (steryczne), ograniczające ruch elastomeru termoplastycznego SBS w lepiszczu modyfikowanym poddawanych naprężeniom rozciągającym. Gęstość upakowania w takim lepiszczu makrocząsteczek poprzez zastosowanie polimeru D1101A jest większa niż w przypadku użycia polimeru D1192E ze względu na obecność wspomnianego rozgałęzienia w jego łańcuchu bocznym. Mniej zwarta struktura sprzyja wnikananiu w stałe granulki polimeru frakcji niskocząsteczkowych asfaltu (maltenów + żywic), co skutkuje szybszym pęcznieniem polimeru i uzyskaniem tym samym większej sprężystości lepiszcza. W związku z tym krzywa nawrotu sprężystego wyznaczona dla polimeru D1192E znajduje się najwyżej (Rys. 2) wśród prezentowanych na tym wykresie. Przedstawione na wykresach (Rys. 1 i 3) odpowiednio krzywe zależności penetracji oraz temperatury mięknięcia lepiszcza modyfikowanego PMB od zawartości w nim danego rodzaju polimeru SBS można wytłumaczyć w analogiczny sposób jak w przypadku parametru nawrotu sprężystego.

Naprężenia niezbędne do mechanicznego rozciągnięcia lepiszcza modyfikowanego rozgałęzionym polimerem SBS są stosunkowo wysokie, co wskazuje na wzrost wytrzymałości lepiszcza PMB spowodowany działaniem sił kohezji. Sprzyjają temu również efekty przestrzenne, ograniczające dopasowanie rozgałęzionych makrocząsteczek ze względu na obecność

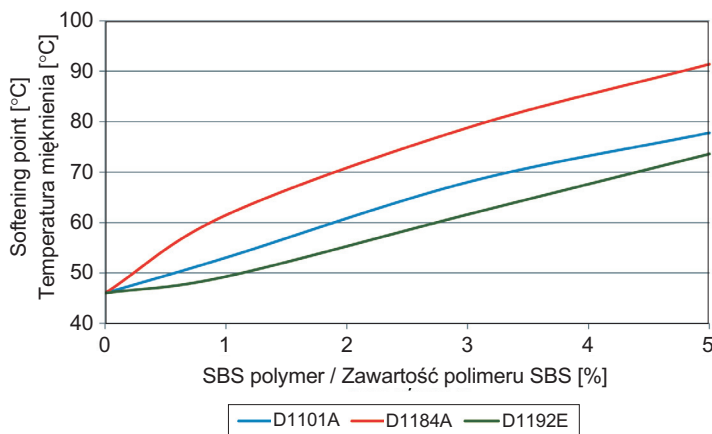


Fig. 3. Softening point (acc. to IS GOST 33142) vs. the structure and content of SBS polymers

Rys. 3. Temperatura mięknięcia (wg normy NS GOST R 52056) w zależności od struktury i zawartości polimeru SBS

For all the brands of SBS polymers considered in this work, the property vs. content curves show similar relationships. However, grade D1184A, which is branched and has the highest viscosity in toluene solution, has the greatest impact on reduction in the penetration value. In the case of penetration, the curve for binder modified with grade D1192E occupies an intermediate position, which correlates with the structural features of this grade and the presence of branching at position 1.2 of the main chain, in combination with viscosity of solution in toluene lower than that of grade D1101A.

The data on the change in the elastic recovery of PMB, presented in Fig. 2, confirm the significant influence of the structural features of the polymer chain on the final properties of the multicomponent binder system under consideration. The essence of the method is to determine the proportion of elastic (fully reversible) deformation in the total deformation of the sample. In this case, for grade D1192E, the presence of a free double bond at position 1.2 explains its greater mobility relatively to long-chain substituents in branched D1184A SBS polymers. Obviously, the latter create steric hindrances for the movement of styrene-butadiene-styrene thermoplastic elastomer macromolecules over the volume of the polymer-modified binder when tensile stresses are applied. In this case the packing density of macromolecules when using the D1101A brand is higher than for the D1192E brand, due to the presence of the mentioned branching in the side chain of the latter. The presence of a looser structure facilitates the penetration of low-molecular-weight fractions of the bitumen composition (maltenes + resin) into the bulk of solid polymer grains, which ensures



długich i równych odgałęzień radialnych, które stanowią tzw. zawady steryczne (przeszkody) utrudniające przesunięcia i rotację makrocząstek polimeru. W związku z tym kohezja cząstek lepiszcza w mieszance mineralnej zawierającej asfalt modyfikowany polimerem może przekraczać siły adhezji na powierzchni kontaktu lepiszcze-kruszywo. Czynnikiem ten może być z kolei przyczyną spadku skuteczności adhezji oraz odślnięcia ziaren mieszanki mineralnej prowadzącego do pogorszenia parametrów uzyskanego betonu asfaltowego.

Zgodnie z podejściem opisanym w [14] dotyczącym budowy przestrzennej jednolitych kopolimerów diblokowych, logiczne jest przyjęcie założenia, że w lepiszczu modyfikowanym rozgałęzionym polimerem SBS (D1184A) powstają tzw. micelle (zespoły cząstek w uformowane w kształcie kuli) o gęstym sferycznym rdzeniu i spęczniałej otoczce. Bardzo istotne znaczenie ma zdolność miceli do zmian konformacji (obrót wokół pojedynczych wiązań), związanych z przemieszczaniem się kulistego rdzenia pod wpływem zmieniających się warunków zewnętrznych oddziałujących na otoczkę. Poziom konformacji miceli uzależniony jest od równowagi między skierowanymi na zewnątrz siłami oddziałującymi na pęczniejącą otoczkę a skierowanymi do wewnątrz siłami na powierzchni kulistego rdzenia, kiedy łańcuchy boczne tworzące otoczkę (pod wpływem działania słabego rozpuszczalnika) zostają rozwinięte równomiernie na zewnątrz (Rys. 4).

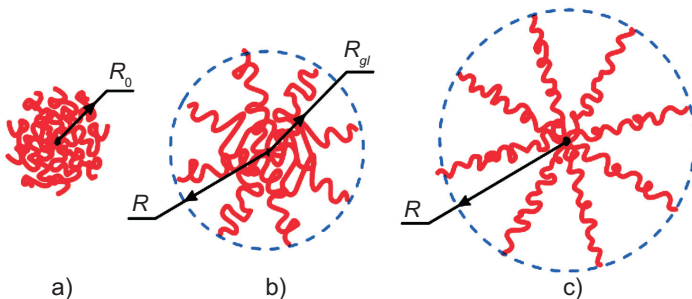


Fig. 4. Unimodal micelle collapsed in a poor solvent: a) free state, b) radially stretched micelle, c) strongly oriented micelle;  $R_0$  is the initial radius of the micelle,  $R_{gl}$  is the radius of the micelle core,  $R$  is the outer radius of a fully unfolded micelle [14]  
Rys. 4. Jednorodna micela polimerowa poddana destrukcyjnemu działaniu słabego rozpuszczalnika: a) micela zwinięta, b) micela radialnie rozwinięta, c) micela silnie zorientowana;  $R_0$  to wyjściowy promień miceli,  $R_{gl}$  to promień rdzenia miceli,  $R$  to zewnętrzny promień w pełni rozwiniętej miceli [14]

Uwzględniając powyższe wyjaśnienia, mieszanki asfaltowe zawierające lepiszcze modyfikowane rozgałęzionym polimerem SBS ozn. jako D1184A ewidentnie charakteryzują się utrudnionym zagęszczaniem ze względu na istotną zależność lepkości dynamicznej od temperatury uzyskanej kompozycji. Mieszanki tego typu mogą być stosowane na obszarach, gdzie

faster swelling and high mobility of the polymer framework in the bulk of bitumen. Thus, the curve for the D1192E grade shows the highest values in the corresponding graph (Fig. 2). The content relationships obtained for the penetration and softening temperature of PMB based on different grades of SBS polymers can be explained similarly (Figs 1 and 3).

The stress required for stretching PMB based on a branched SBS polymer grade is relatively high, which indicates an increase in the strength characteristics of PMB films due to cohesive forces. This is also facilitated by spatial difficulties in the movement of radial macromolecules due to the presence of long and equal side branches of the main chain, which form steric hindrances during the movement and rotation of polymer macromolecules. Thus, the cohesion of the binder film in the polymer asphalt concrete mixture can exceed the adhesive bonds at the binder/mineral contact interface. This factor can be the reason for a decrease in the adhesion strength and destruction of the final mass of the obtained asphalt concrete, leading to exposure of stone material.

According to the approach described in [14] using the example of conformational properties of unimodal micelles from a diblock copolymer, it is logical to assume that micelles with a dense spherical globular core and a swollen crown are formed in PMB based on the branched SBS polymer (D1184A). The features of the conformational transition associated with the unfolding of the globular core of the unimodal micelle upon changing external conditions for the crown are of major importance. The equilibrium conformation of a unimodal micelle is determined by the condition of balance between the outward pull from the sides of the swelling crown and the inward pull from the sides of the globular core, while the side links of the crown (parts of polymer chains surrounded by poor solvent) are uniformly stretched (Fig. 4).

Considering the above, it becomes clear that asphalt concretes based on PMB with a branched SBS-polymer grade (marked as D1184A) are characterized by difficult compaction due to the high temperature dependence of the dynamic viscosity of the binder, but can be used in regions with increased pavement service temperatures. In addition, it is advisable to use them in regions with high daily temperatures on highly loaded sections of highways, in acceleration and deceleration lanes and on interchange ramps and other facilities with relatively high loads on the road surface.

występują wysokie wartości temperatury eksploatacyjnych nawierzchni. Wskazane jest ich zastosowanie przede wszystkim w regionach o wysokich wartościach dziennych temperatury, głównie na odcinkach dróg charakteryzujących się wysokimi obciążeniami nawierzchni, na pasach włączania i wyłączania oraz na łącznicach.

Typowa, liniowa (ze względu na budowę łańcuchów) odmiana polimeru SBS (ozn. jako D1101A) nie wykazuje żadnych szczególnych właściwości w kontekście modyfikacji lepiszcza asfaltowego. Ustępuje ona wprawdzie rozgałęzionemu polimerowi (ozn. jako D1184A) pod względem temperatury mięknięcia, ale wykazuje większą stabilność magazynowania w wysokich wartościach temperatury. Asfalty modyfikowane polimerami SBS o strukturze liniowej łańcuchów wykazują jednak wyższą podatność sprężystą przy rozciąganiu (nawrót sprężysty) oraz nieznaczny wzrost lepkości lepiszcza, co ma duże znaczenie z punktu widzenia zagęszczania mieszanek asfaltowych.

W pracy podjęto próbę oceny wpływu obecności podstawnika z wiązaniem podwójnym na pozycji 1.2 w łańcuchu bocznym polimeru na szereg właściwości fizyko mechanicznych i funkcjonalnych kompozycji polimer-asfalt. Jak wynika z Tabl. 2, polimery D1192E oraz D1101A mają zbliżony stosunek zawartości styrenu do zawartości butadienu, lecz pierwszy z nich w porównaniu z drugim wykazuje niemal o połowę mniejszą lepkość w roztworze toluenu. Uzasadnione byłoby więc założenie, że polimer D1192E będzie miał mniej wyraźny wpływ na lepiszcze niż polimer D1101A. Niemniej jednak, uzyskane wyniki badań wskazują na uzyskany w tym przypadku zupełnie odwrotny efekt, tj. w tych samych warunkach termicznych (łac. *ceteris paribus*) lepiszcze modyfikowane polimerem D1192E wykazuje niższą penetrację niż lepiszcze modyfikowane bardziej lepkiem polimerem D1101A oraz ma największy zakres plastyczności spośród wszystkich, objętych badaniami w niniejszej pracy, asfaltów modyfikowanych polimerami SBS.

Najbardziej reprezentatywnym wskaźnikiem skutecznego oddziaływania polimeru SBS zastosowanego do modyfikacji mieszanki asfaltowej jest wynik badania jej stabilności pod wpływem długoterminowego magazynowania (składowania) w wysokich wartościach temperatury (Tabl. 3). Tablica ta przedstawia wartości parametrów funkcjonalnych lepiszczy modyfikowanych różnymi polimerami w temperaturze 140°C, otrzymane na podstawie badań próbek pobranych z górnej oraz dolnej strefy kolumn aluminiowych, w której składowano mieszanki PMB.

Pomimo uzyskania bardzo korzystnych początkowych właściwości asfaltu modyfikowanego polimerem D1184A, jego stabilność magazynowania w dłuższym okresie czasu jest

A typical linear grade of SBS polymer (marked as D1101A), in this particular case, does not demonstrate any special properties. It is inferior to the branched grade (marked as D1184A) in terms of the increase in the softening point, but it is more resistant to segregation when stored at high temperatures. PMB based on linear grades of SBS polymer has better tensile elasticity and does not greatly increase the viscosity of the system, which is more important for the stage of compaction of asphalt concrete mixtures.

An attempt was made to assess the effect of the presence of a substituent with a double bond at position 1.2 in the polymer side chain on the complex of physico-mechanical and functional properties of the polymer-bitumen compositions. Table 2 shows that D1192E grade SBS polymer has approximately the same styrene to butadiene ratio as D1101A, but at the same time has the viscosity of toluene solution lower almost by half. It was logical to assume that the polymer of this brand will show a less pronounced effect on the binder than D1101A. However, the data obtained indicate the opposite effect: PMB based on SBS polymer grade D1192E, other things being equal, demonstrates lower penetration than that of the more viscous grade D1101A and the best elasticity among all grades of SBS polymers studied in this work.

The most indicative effect of the interaction of SBS polymer with the volume of bitumen is the test for resistance to static separation during long-term storage of hot binder (Table 3). It reflects the data on the values of the functional parameters of binders after heating to 140°C, determined for the upper and lower third of the aluminum tube in which the PMB was conditioned.

Despite the very good initial properties of PMB based on D1184A, its stability over a long period is very low. Probably the presence of sufficiently extended side chains in the macromolecule creates additional difficulties in unfolding of the polymer globule, preventing interaction of all active centers of the macromolecule with bitumen components. On the other hand, it is the branched polymers that have the highest molecular weight among the studied polymers (Table 2), which can also explain their unsatisfactory solubility due to the mismatch in the solubility parameters of the mixed solvent (oil + resin) and polymers with different polymer chain lengths.

Unlike other grades, the PMB based on D1192E demonstrates excellent resistance to segregation during the simulation of the transportation period of the modified binder at 140°C for 12, 24 and 48 hours. This, in combination with other parameters, gives the right to assume that the

bardzo niska. Prawdopodobnie obecność znacznie wydłużonych łańcuchów bocznych w makrocząsteczce polimerowej stwarza dodatkowe przeszkody dla pełnego jej rozwinięcia, utrudniając interakcję wszystkich nośników substancji aktywnych ze składnikami lepiszcza asfaltowego. Z drugiej strony, wśród badanych polimerów te o strukturze rozgałęzionej i różnych długościach łańcuchów bocznych miały najwyższą masę cząsteczkową (Tabl. 2), co można tłumaczyć ich niedostateczną rozpuszczalnością spowodowaną niedopasowaniem parametrów zastosowanego rozpuszczalnika (olej + żywica).

W przeciwieństwie do innych lepiszczy, asfalt modyfikowany polimerem D1192E wykazuje doskonałą stabilność magazynowania podczas symulowanych okresów jego składowania lub transportu w temperaturze 140°C przez 12 h, 24 h oraz 48 h. Można zatem założyć, że obecność w łańcuchu bocznym podstawnika na pozycji 1.2 nadaje temu polimerowi zdolność do tworzenia większej liczby wiązań ze składnikami lepiszcza (najprawdopodobniej ze względu na większą liczbę wiązań (interakcji) z aglomeratami asfaltenu). W przypadku zastosowania do modyfikacji lepiszcza asfaltowego polimeru D1192E stwierdzono najniższą różnicę penetracji podczas badania stabilności magazynowania kompozycji (we wszystkich trzech rozpatrywanych okresach jej składowania), bardziej stabilną temperaturę mięknięcia uzyskaną dla próbek pobranych z górnej i dolnej części kolumny z lepiszczem (Tabl. 3) oraz większy nawrót sprężysty (Rys. 2).

#### 4. WNIOSKI

Po analizie danych zgromadzonych w ramach przeprowadzonych badań możliwe jest sformułowanie następujących wniosków:

1. W przebiegu procesu modyfikacji asfaltów istotną rolę oprócz procentowej zawartości dodanego polimeru odgrywa także skład i struktura zastosowanych elastomerów termoplastycznych styren-butadien-styren.
2. Modyfikacja asfaltu rozgałęzionym kopolimerem SBS daje najlepsze wyniki w kontekście parametrów decydujących o właściwościach reologicznych lepiszcza, takich jak temperatura mięknięcia oraz odporność na ścinanie (sztywność) kompozycji polimer-asfalt.
3. Asfalt modyfikowany rozgałęzionym kopolimerem SBS dzięki zwiększonej stabilności struktury polimeru wynikającej z jego pęcznienia, daje dobre wyniki podczas badania odkształcenia sprężystego przy ściskaniu i ścinaniu lepiszcza asfaltowego, lecz wykazuje w normalnych warunkach najmniejszy nawrót sprężysty w porównaniu do typowych asfaltów modyfikowanych SBS dostępnych na rynku.

presence of a substituent at position 1.2 gives the polymer of this brand the ability to create a greater number of bonds with bitumen components (most likely, due to greater number of physical bonds with asphaltene agglomerates). This explains the lowest penetration difference after storage (in all three time intervals studied), a more stable softening temperature (top vs. bottom, Table 3) as well as better elastic recovery (Fig. 2) obtained for the binder modified with D1192E.

#### 4. CONCLUSIONS

As a result of the analysis of the data obtained in the framework of the conducted research, it is possible to formulate the following conclusions:

1. The composition and structure of macromolecules of styrene-butadiene-styrene thermoplastic elastomers in the modification of bitumen is no less important than the content of SBS polymers in the final multicomponent binder.
2. The branched brand of SBS polymers gives the best results in terms of softening point, as well as shear stability of the polymer-bitumen composition.
3. Due to the increased stability of the frame lattice as a result of swelling, PMB with the use of a branched SBS polymer grade shows good results of elastic deformation in compression and shear, but shows the worst elastic recovery under normal conditions comparing to typical SBS modified binders accessible on the market.
4. The typical linear SBS polymer grade, in this particular study, is inferior to the branched grade in terms of the increase in softening point, but is more resistant to segregation when stored hot.
5. PMB based on SBS polymer grade D1192E demonstrates lower penetration than the more viscous grade D1101A, and the best elasticity among all SBS polymer grades studied in this work.
6. When D1192E is used, the obtained modified binder demonstrates excellent resistance to segregation both after 24 hours and 48 hours at 140°C. This suggests that the presence of a substituent at position 1.2 provides the polymer of this brand with the ability to create an increased number of bonds of different nature with bitumen components. It can be assumed that this is due to the large number of physical linkages with molecules of high-molecular-weight compounds present in the mixture, including associates of asphaltenes.

4. Z przeprowadzonego badania wynika, że typowy liniowy polimer SBS zastosowany do modyfikacji asfaltu ze względu na wyższą wartość temperatury mięknięcia lepiscza ustępował polimerowi o strukturze rozgałęzionej, natomiast zawierający go asfalt był bardziej odporny na stabilność magazynowania (składowania) w wysokich wartościach temperatury.
- 5) Asfalt PMB modyfikowany polimerem D1192E wykazał niższą penetrację niż asfalt z dodatkiem bardziej lepkiego polimeru D1101A. Ponadto miał on najwyższą sprężystość spośród wszystkich lepisczy z udziałem polimerów SBS badanych w niniejszej pracy.
- 6) W wyniku modyfikacji asfaltu polimerem D1192E, uzyskano lepiscze o doskonałej stabilności magazynowania (odporności na segregację), zarówno po 24, jak i po 48 godzinach składowania w temperaturze 140°C. Prawdopodobnie obecność podstawnika na pozycji 1.2 łańcucha bocznego pozwala temu liniowemu polimerowi blokowemu na tworzenie większej liczby różnego rodzaju wiązań ze składnikami asfaltu. Można przypuszczać, że są to głównie wiązania polimeru z wysokocząsteczkowymi związkami obecnymi w lepisczu asfaltowym, takimi jak asocjaty asfaltenu.

## BIBLIOGRAFIA / REFERENCES

- [1] *Błażejowski K., Olszacki J., Peciakowski H.*: Poradnik asfaltowy. ORLEN Asfalt, Płock, 2014
- [2] *Gokhman L.*: Bitumen, polymer-bitumen binders, asphalt concrete, polymer asphalt concrete. Study guide (in Russian). Ekon-Inform, Moscow, 2018
- [3] *Li Y., Moraes R., Lyngdal E., Bahia H.*: Effect of Polymer and Oil Modification on the Aging Susceptibility of Asphalt Binders. Transportation Research Record: Journal of the Transportation Research Board, **2574**, 1, 2016, 28-37, DOI: 10.3141/2574-03
- [4] *Valentin J.*: Modern and Smart Asphalt Pavements (in Czech). Asfaltové Vozovky Conference, Ceske Budejovice, 2019, [www.asfaltove-vozovky.cz/av2019/data/prezentace/t4-1\\_valentin.pdf](http://www.asfaltove-vozovky.cz/av2019/data/prezentace/t4-1_valentin.pdf) (21.09.2021)
- [5] *Lyusova L., Evtushenko V., Dorokhova T., Nebratenko D.*: Modification of bitumen with styrene-butadiene TPE and their mixtures (in Russian). World of oil products. The oil companies' bulletin (Mir Nefteproduktov, Vestnik Neftnyanykh Kompaniy), 4, 2012, 11-14
- [6] *Plewa A.*: Asphalt mixtures with binders fluidized by addition of vegetable origin oil for applications as flexible anti-crack layers. Roads and Bridges - Drogi i Mosty, **18**, 3, 2019, 181-192, DOI: 10.7409/rabdim.019.012
- [7] Interstate standard GOST 33133-2014 Automobile roads of general use. Viscous road petroleum bitumens. Technical requirements
- [8] Commodity passports for viscous oil road bitumens, [sbitum.ru/products](http://sbitum.ru/products), 23.08.2021
- [9] Technical Specification K0412 Europe 9/17/2019 for KRATON™ D1101A Polymer
- [10] Technical Specification K0010 Europe 9/17/2019 for KRATON™ D1184A Polymer
- [11] Technical Specification K0523 Europe 1/30/2020 for KRATON™ D1192E Polymer
- [12] *Nebratenko D., Isakov A.*: Methodology for the use of Silverson mixing equipment in the manufacture of laboratory samples in large batches, including arbitration samples. Salavat, 2018
- [13] Standard of the organization – manufacturer STO 11352320-001.01-2014 Polymer-modified bitumen G-WAY STYRELF (in Russian). Gazpromneft-Total PMB, 2014
- [14] *Polotskiy A.A.*: Theory of intermolecular segregation in polymer systems. PhD dissertation abstract (in Russian), Institute of High-Molecular Compounds, Russian Academy of Sciences, St. Petersburg, 2016

## CITED STANDARDS / CYTOWANE DOKUMENTY NORMALIZACYJNE

- AASHTO M320 Standard Specification for Performance-Graded Asphalt Binder
- AASHTO R 28-09 Standard Practice for Accelerated Aging of Asphalt Binder Using a Pressurized Aging Vessel (PAV)
- AASHTO RT 313-10 Standard Method of Test for Determining the Flexural Creep Stiffness of Asphalt Binder Using the Bending Beam Rheometer (BBR)
- AASHTO T 315-10 Standard Method of Test for Determining the Rheological Properties of Asphalt Binder Using a Dynamic Shear Rheometer (DSR)
- EN 12591 Bitumen and bituminous binders. Specifications for paving grade bitumens
- EN 12593 Bitumens and bituminous binders. Method for determination of the Fraass breaking point
- EN 12607 Bitumen and bituminous binders. Determination of the resistance to hardening under influence of heat and air
- EN 13302 Bitumens and bituminous binders. Determination of dynamic viscosity
- EN 13399-2010 Bitumen and bituminous binders – Determination of storage stability of modified bitumen

EN 13587 Bitumens and bituminous binders. Determination of deformation energy

EN 14023 Bitumen and bituminous binders. Specification framework for polymer modified bitumens

EN 14023 Bitumen and bituminous binders. Specification framework for polymer modified bitumens

EN 1426 Bitumen and bituminous binders. Determination of needle penetration

EN 1427 Bitumen and bituminous binders – Determination of the softening point – Ring and Ball method

EN ISO 2592 Petroleum and related products. Determination of flash and fire points. Cleveland open cup method

GOST 33133-2014 Automobile roads of general use. Viscous road petroleum bitumens. Technical requirements

GOST R 52056 Polymer-bitumen binders for roads on the basis of block copolymers of styrene-butadiene-styrene type. Specifications

IS GOST 33136 Automobile roads of general use. Viscous road petroleum bitumens. Method for determination of needle penetration depth

IS GOST 33137 Automobile roads of general use. Viscous road petroleum bitumens. Method for determination of dynamic viscosity by rotational viscometer

IS GOST 33140 Automobile roads of general use. Viscous road petroleum bitumens. Method for determining the aging under high temperature and air (method RTFOT)

IS GOST 33141 Automobile roads of general use. Viscous road petroleum bitumens. Determination of flash points. Cleveland open cup method

IS GOST 33142 Automobile roads of general use. Viscous road petroleum bitumens. Determination of the softening point. Ring and Ball method

IS GOST 33143 Automobile roads of general use. Viscous road petroleum bitumens. Method for determination of Fraas brittleness temperature

NS GOST R 52056 Polymer-bitumen binders for roads on the basis of block copolymers of styrene-butadiene-styrene type. Specifications

NS GOST R 58400.10 Automobile roads of general use. Petroleum-based bitumen binders. Method for determination of the properties using a dynamic shear rheometer (DSR)

NS GOST R 58400.1-2019 Automobile roads of general use. Petroleum-based bitumen binder. Specifications based on operational temperature range

NS GOST R 58400.5 Automobile roads of general use. Petroleum based bitumen binders. Method of aging under the action of pressure and temperature (PAV)

NS GOST R 58400.8 Automobile roads of general use. Petroleum-based bitumen binders. Method of determining the flexural creep stiffness at subzero temperatures using the bending beam rheometer (BBR)