

УДК: 691.1  
DOI: 10.52409/20731523\_2023\_4\_267  
EDN: UDCGYP



## Битумное вяжущее, модифицированное полисульфидом на основе смеси алифатических аминов и высших жирных кислот

А.А. Хомяков<sup>1</sup>, А.Ю. Фомин<sup>1</sup>, Р.К. Низамов<sup>12</sup>

<sup>1</sup>Казанский государственный архитектурно-строительный университет,  
г. Казань, Российская Федерация

<sup>2</sup>Академия наук Республики Татарстан, г. Казань, Российская Федерация

**Аннотация:** *Постановка задачи.* В условиях высоких транспортных нагрузок на дорожные покрытия становится необходимым применение более долговечных асфальтобетонов. Достичь этого можно путем внедрения асфальтобетонов, устойчивых к пластическим и низкотемпературным деформациям. Подобными свойствами обладают асфальтобетоны на битумполисульфидных вяжущих. Однако, для достижения требуемого эффекта, количество полисульфида, вводимого в битум, должно составлять до 40% от массы. Цель работы заключается в разработке состава органического полисульфида на основе серы, высших жирных кислот и аминов, способного повышать технические характеристики битума при его введении в битум в количестве 5-10 масс.%. Задачами исследования являются: подбор состава органического полисульфида; синтез органического полисульфида; исследование свойств битумных вяжущих, модифицированных органическим полисульфидом.

*Результаты.* В работе представлены результаты исследований битума, модифицированного органическим полисульфидом на основе серы, полиаминов и высших жирных кислот. Исследована структура органических полисульфидов. Методом оптической и электронной микроскопии установлено, что полученные полисульфиды имеют кристаллическую структуру.

*Выводы.* Установлено, что модификация дорожного битума полисульфидом на основе серы, полиаминов и высших жирных кислот в количестве 5% позволяет повысить температуру размягчения, а также адгезию битумного вяжущего к минеральному материалу.

**Ключевые слова:** амины, сера, высшие жирные кислоты, полисульфиды, нефтяной битум, температура размягчения, температура хрупкости, адгезия

**Для цитирования:** Хомяков А.А., Фомин А.Ю., Низамов Р.К. Битумное вяжущее, модифицированное полисульфидом на основе смеси алифатических аминов и высших жирных кислот // Известия КГАСУ, 2023, № 4(66), с. 267-274, DOI: 10.52409/20731523\_2023\_4\_267, EDN: UDCGYP

## Bituminous binder modified with polysulfide based on the mixture of aliphatic amines and higher fatty acids

A.A. Khomyakov<sup>1</sup>, A.Y. Fomin<sup>1</sup>, R.K. Nizamov<sup>12</sup>

<sup>1</sup>Kazan State University of Architecture and Engineering, Kazan, Russian Federation

<sup>2</sup>Academy of Sciences of the Republic of Tatarstan, Kazan, Russian Federation

**Abstract:** *Statement of the problem.* In conditions of high traffic loads on road surfaces, the use of more durable asphalt concrete becomes necessary. This can be achieved by introducing asphalt concretes that are resistant to plastic and low-temperature deformations. Asphalt

concretes made with bitumen-polysulfide binders have similar properties. However, to achieve the required effect, the amount of polysulfide introduced into bitumen should be up to 40% by weight. The purpose of the work is to develop a composition of organic polysulfide based on sulfur, higher fatty acids and amines, capable of increasing the technical characteristics of bitumen when introduced into bitumen in an amount of 5-10 wt.%. The objectives of the study are the selection of the composition of organic polysulfide; synthesis of organic polysulfide; study of the properties of bitumen binders modified with organic polysulfide.

*Results.* The work presents the results of studies of bitumen modified with organic polysulfide based on sulfur, polyamines and higher fatty acids. The structure of organic polysulfides has been studied. Using optical and electron microscopy, it was established that the resulting polysulfides have a crystalline structure.

*Conclusions.* It has been established that modification of road bitumen with polysulfide based on sulfur, polyamines and higher fatty acids in the amount of 5% allows increasing the softening temperature, as well as the adhesion of the bitumen binder to the mineral material.

**Keywords:** amines, sulfur, higher fatty acids, polysulfides, petroleum bitumen, softening point, brittleness point, adhesion

**For citation:** Khomyakov A.A., Fomin A.Y., Nizamov R.K. Bituminous binder modified with polysulfide based on the mixture of aliphatic amines and higher fatty acids // News KSUAE, 2023, № 4(66), p. 267-274, DOI: 10.52409/20731523\_2023\_4\_267, EDN: UDCGYF

## 1. Введение

В асфальтобетонах, спроектированных по объемно-функциональному методу, предъявляются высокие требования к модифицированным битумным вяжущим. Исследованием модифицированных битумов занимались многие отечественные и зарубежные ученые, а самыми распространенными модификаторами для битумов являются полимеры на основе стирол-бутадиен-стирола (СБС) и дивинилстирольного термоэластопласта (ДСТ), а также их производных. Так, основными эффектами модификации битумов полимерами являются увеличение температуры размягчения и пенетрации, повышение адгезионных свойств и эластичности, повышение низкотемпературных свойств, а также деформативности и трещиностойкости асфальтобетонов. Результаты исследований структуры и свойств битумов, модифицированных термоэластопластами (ТЭП) СБС и ДСТ подробно изложены в работах многих отечественных и зарубежных авторов.

В работе Бигловой Р. З. [1] показана возможность повышения адгезионных свойств битума марки БНД 90/130, модифицированного 1-10 масс.% ДСТ, предварительно растворенного в некондиционном бензине, с температурой кипения 80-110°C, к поверхности минеральных материалов. В результате модификации битумов смесевым ТЭП, представляющим собой смесь полиэтилена высокого давления, этиленпропиленового каучука тройного и изопренового каучука установлено повышение показателя пенетрации, улучшение низкотемпературных свойств, а также повышение температуры размягчения битума с 50°C до 67°C при концентрации модификатора 4%. Также отмечено повышение прочности асфальтобетона на 40-60%, снижение водонасыщения и увеличение коэффициента водостойкости [2]. Известна модификация нефтяных битумов вторичными полимерами [3], а в работах [4-5] показана модификация битума СБС сополимерами, в полибутадиеновом фрагменте которых имеются боковые винильные группы. Введение СБС с выжимкой оливкового масла [6] позволяет повысить эластичность битума, температуру размягчения – до 60°C, снизить пенетрацию, тем самым расширить температурный интервал эксплуатации битума – от +82°C до -22°C. Известны способы модификации дорожного битума 1-7% полипропилена [7-8], что позволяет увеличить температуру размягчения с 51 до 71°C, снизить температуру хрупкости от -25 до -34°C. Введение в нефтяной битум биополимеров на основе целлюлозы в количестве 5-10 масс. % повышает термомеханические характеристики битума, температуру размягчения и модуль деформации битума  $G^*$  [9-10].

Во всех случаях показано увеличение температуры размягчения, уменьшение глубины проникания иглы, что говорит о возрастании вязкости и упрочнении структуры битумных вяжущих и расширении температурного интервала эксплуатации битумов.

Известно, что эффективными свойствами с высокомолекулярными полимерами обладают органические полисульфиды (ОПС), введение которых в битум позволяет получить битумполисульфидные вяжущие, подобные по свойствам битумполимерным вяжущим, с повышенной температурой размягчения и низкой температурой хрупкости. Асфальтобетон на битумполисульфидном вяжущем также устойчив к колееобразованию [11-12]. Однако, ввиду относительно малой длины макромолекул полисульфидов, они классифицируются как олигомеры, и для достижения значимого эффекта модификации ими битума требуется введение значительной дозировки ОПС в состав вяжущего – порядка от 25% до 40% от массы битума.

Известно, что алифатические амины обладают способностью повышать адгезионные свойства битума за счет высокой реакционной способности аминогрупп, в связи с чем их используют в составе адгезионных присадок, в том числе со смесью жирных кислот [13-15], проводя их предварительную сополимеризацию.

Учитывая реакционную способность высших жирных кислот и их возможность сополимеризации с серой и алифатическими аминами, мы полагаем, что сополимеризация компонентов – серы, флотогудрона и полиэтиленполиаминов, позволит получить полисульфиды нового состава, обладающие более высокой молекулярной массой и термопластическими свойствами, эластичностью и высокой теплостойкостью. Более высокая молекулярная масса позволит производить модификацию битумов меньшими дозировками органического полисульфида, в количестве 5-10 масс. %.

Целью работы является разработка и исследование свойств органического полисульфида и битумполисульфидного вяжущего нового состава на его основе. Задачами исследования являются: подбор состава и исследование структуры органического полисульфида на основе серы, полиаминов и высших жирных кислот; подбор состава битумполисульфидного вяжущего и исследование его физико-механических показателей – температуры размягчения, температуры хрупкости и степени сцепления с поверхностью минерального материала.

## 2. Материалы и методы

Для проведения исследований выбран нефтяной дорожный битум марки БНД 70/100, техническая сера, смесь высших жирных кислот (флотогудрон) и полиэтиленполиамин (ПЭПА).

Синтез органического полисульфида (рис. 1) производился путем равномерного перемешивания исходных компонентов при температуре 140-150°C. Сначала в течение часа проводили смешение полиэтиленполиаминов и высших жирных кислот, по истечении которого в смесь добавляли расплав серы и перемешивали еще в течение 3,5 часов.

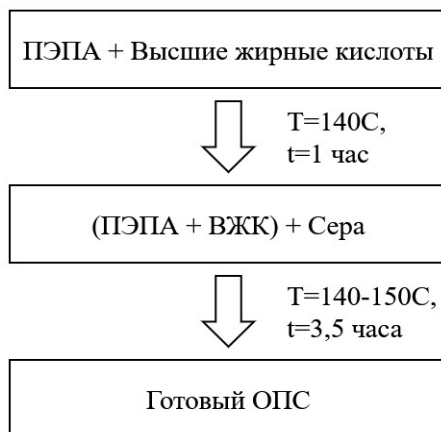


Рис. 1. Блок-схема синтеза органических полисульфидов на основе серы, аминов и высших жирных кислот (иллюстрация авторов)

Fig. 1. Flowchart for the synthesis of organic polysulfides based on sulfur, amines and higher fatty acids (illustration by the authors)

По окончании синтеза, полисульфид охлаждали до комнатной температуры. Полученная масса представляла собой высоковязкий материал, хрупкий и способный к измельчению. При температуре 140-150°C преобразуется в менее вязкий материал с визуальным проявлением эластических свойств. Поэтому до введения в битум ОПС дробили до частиц с размером 1-5 мм.

Структура полисульфида исследована методами оптической и электронной микроскопии с построением спектра элементного анализа (рис. 2-3). Для оптической микроскопии использован микроскоп Axio, а для электронной микроскопии – автоэмиссионный сканирующий электронный микроскоп Merlin. Оба от производителя Carl Zeiss.

Принцип работы электронного микроскопа основан на взаимодействии электронного пучка с поверхностью объекта. Электронный луч непрерывно сканирует участок поверхности объекта, изображение которого формируется микроскопом. При этом каждая точка поверхности объекта, в границах поля зрения микроскопов, отображается соответствующей точкой на формируемом изображении. При взаимодействии электронного луча с поверхностью объекта одновременно возникает сразу несколько ответных сигналов. С помощью детектора вторичных электронов микроскоп формирует конкретное изображение.

В последствии ОПС вводился в битум в количестве 5% от массы и перемешивался до полного растворения. Таким образом получалось битумполисульфидное вяжущее (БПВ) и были проверены его свойства: температура размягчения, температура хрупкости и адгезионные свойства на различных породах щебня.

### 3. Результаты и обсуждение

Установлено, что полученное БПВ обладает большей температурой размягчения<sup>1</sup> и адгезией<sup>2</sup> в 4 балла к щебню из горных пород габбро, и 5 баллов к щебню из порфирита, что коррелирует с работами авторов [13-15]. Результаты представлены в табл. 1. С учетом результатов ранее проведенных исследований ОПС [11], установлено, что полисульфиды нового состава также склонны к кинетическому набору прочности и увеличению вязкости, что косвенно выражается в повышении температуры размягчения ОПС до 52,0°C, в возрасте 7 суток.

Таблица 1

Кинетическая зависимость температуры размягчения битумполисульфидного вяжущего

Наименование битума	Температура размягчения, 1-е сутки	Температура размягчения, 3-е сутки	Температура размягчения, 5-е сутки	Температура размягчения, 7-е сутки
Битум с модификатором 5%	49,9°C	50,9°C	51,0°C	52,0°C
Чистый битум БНД 70/100	48°C			

Результаты определения температуры хрупкости<sup>3</sup> БПВ свидетельствуют о значительном разбросе полученных данных: от -9 до -22°C, в сравнении с исходным битумом (-18°C), что требует проведения дополнительных исследований.

Методами оптической и электронной микроскопии (рис. 2-3) установлено, что полученные полисульфиды имеют преимущественно кристаллическую структуру с размерами кристаллических новообразований от 178 нм до 392 нм. Как показал результат спектрального элементного анализа, основной объем исследуемого вещества составляют серосодержащие соединения (97%), изучение состава которых является предметом дальнейших исследований. Количество азотистых соединений составляет 1,8%.

<sup>1</sup> ГОСТ 33142-2014. Дороги автомобильные общего пользования. Битумы нефтяные дорожные вязкие. Метод определения температуры размягчения. Метод Кольцо и Шар / Стандартинформ, 01.10.2015 – 12 с.

<sup>2</sup> ГОСТ Р 58406.2-2020. Дороги автомобильные общего пользования. Смеси горячие асфальтобетонные и асфальтобетон. Технические условия / Российский институт стандартизации, 15.05.2020 – 28 с.

<sup>3</sup> ГОСТ 33143-2014. Дороги автомобильные общего пользования. Битумы нефтяные дорожные вязкие. Метод определения температуры хрупкости по Фраасу / Стандартинформ, 01.10.2015 – 12 с.

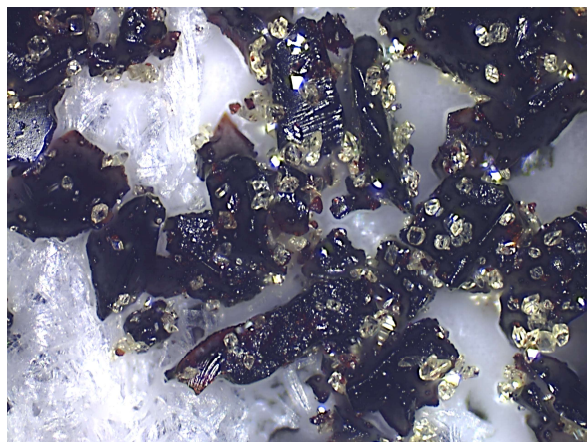


Рис. 2. Оптическая фотография органического полисульфида на основе серы, полиаминов и высших жирных кислот (иллюстрация авторов)

Fig. 2. Optical photography of organic polysulfide based on sulfur, amines and higher fatty acids (illustration by the authors)

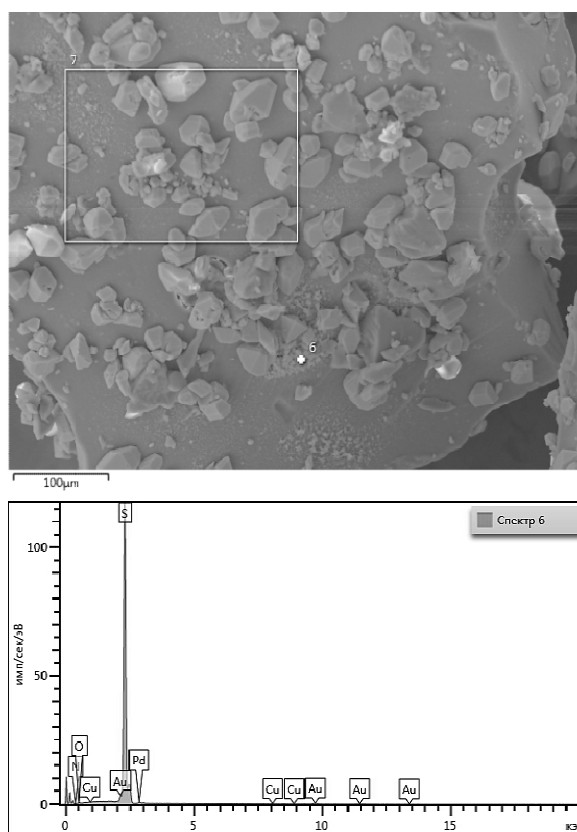


Рис. 3. Микрофотография структуры органического полисульфида на основе серы, высших жирных кислот и полиаминов (иллюстрация авторов)

Fig. 3. Microphotograph of the structure of the organic polysulfide based on sulfur, higher fatty acids and polyamines (illustration by the authors)

Учитывая вышеизложенное, необходимы дальнейшие исследования структуры и физико-механических свойств органических полисульфидов на основе серы, аминов и высших жирных кислот.

#### 4. Заключение

1. Получены органические полисульфиды путем сополимеризации серы, полиаминов и высших жирных кислот, которые характеризуются
2. Методами микроскопии установлено, что полученные полисульфиды имеют кристаллическую структуру.

3. Установлено, что модификация битума 5% ОПС позволяет получить битумполисульфидное вяжущее нового состава, со сравнительно высокими показателями температуры размягчения. Наблюдается кинетическое изменение структуры БПВ, косвенно выраженное в повышении температуры размягчения вяжущего, с 49,9 до 52,0°C. Уровень показателя адгезии к поверхности минеральных материалов породы габбро и порфирит увеличивается и составляет для пород габбро и порфирит 4 и 5 баллов, соответственно, в сравнении с исходным битумом – 3 балла.

#### Список литературы / References

1. Биглова, Р. З. Оценка адгезионных и когезионных свойств дорожных битумов, модифицированных бутадиенстирольным каучуком / Р. З. Биглова, Р. Н. Насретдинова // Вестник Башкирского университета. – 2018. – Т. 23, № 3. – С. 734-738. [Biglova, R. Z. Assessment of adhesive and cohesive properties of road bitumen modified with styrene-butadiene rubber / R. Z. Biglova, R. N. Nasretdinova // Bulletin of Bashkir University. – 2018. – Vol. 23, No. 3. – P. 734-738.].
2. Хафизов, Э. Р. Битум-полимерные вяжущие для дорожного строительства с применением продукции нефтехимического комплекса Республики Татарстан / Э. Р. Хафизов, Б. М. Минкин // Инновационные материалы, технологии и оборудование для строительства современных транспортных сооружений, Белгород, 08–10 октября 2013 года / Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова. Том 1. – Белгород: Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова, 2013. – С. 406-409. [Khafizov, E. R. Bitumen-polymer binders for road construction using products of the petrochemical complex of the Republic of Tatarstan / E. R. Khafizov, B. M. Minkin // Innovative materials, technologies and equipment for the construction of modern transport structures, Belgorod, October 08–10, 2013 / Belgorod State Technological University named after. V.G. Shukhov. Volume 1. – Belgorod: Belgorod State Technological University named after. V.G. Shukhov, 2013. – P. 406-409.].
3. Лукша О.В., Опанасенко О.Н., Крутько Н.П., Лобода Ю.В. Модифицирование окисленного битума стирол-бутадиен-стирольными сополимерами различного строения / О. В. Лукша, О. Н. Опанасенко, Н. П. Крутько, Ю. В. Лобода // Журнал прикладной химии. – 2006. – Т. 79, № 6. – С. 1030-1034. [Luksha O.V., Opanasenko O.N., Krutko N.P., Loboda Yu.V. Modification of oxidized bitumen with styrene-butadiene-styrene copolymers of various structures / O. V. Luksha, O. N. Opanasenko, N. P., Krutko, Yu. V. Loboda // Journal of Applied Chemistry. – 2006. – Vol. 79, No. 6. – P. 1030-1034.].
4. Котенко, Н.П., Щерба, Ю.С. Новые полимерно-битумные вяжущие на основе БНД 70/100 // Известия вузов. Северо-Кавказский регион. Серия: Технические науки. 2019. №2 (202). [Kotenko, N.P., Shcherba, Yu.S. New polymer-bitumen binders based on BND 70/100 // News of universities. North Caucasus region. Series: Technical Sciences. 2019. No. 2 (202).].
5. Котенко, Н.П., Щерба, Ю.С., Евфорицкий А.С. Влияние полимерных и функциональных добавок на свойства битума и асфальтобетона // Известия вузов. Северо-Кавказский регион. Серия: Технические науки. 2019. №1 (201). URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/vliyanie-polimernyh-i-funktsionalnyh-dobavok-na-svoystva-bituma-i-asfaltobetona> (дата обращения: 21.10.2023). [Kotenko, N.P., Shcherba, Yu.S., Evforitsky A.S. The influence of polymer and functional additives on the properties of bitumen and asphalt concrete // News of universities. North Caucasus region. Series: Technical Sciences. 2019. No. 1 (201). URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/vliyanie-polimernyh-i-funktsionalnyh-dobavok-na-svoystva-bituma-i-asfaltobetona> (reference date: 10/21/2023).].
6. Feyzullah Özel, Mehmet Tahir Deniz, Mehmet İshak Yüce. Evaluation of olive pomace and SBS modified bitumen to the performance characteristics / Case Studies in Construction Materials, Volume 19. – 2023, e02432, ISSN 2214-5095, <https://doi.org/10.1016/j.cscm.2023.e02432>.

7. Нехорошев В.П., Нехорошев С.В., Нехорошева А.В., Тарасова О.И. Химическое модифицирование дорожных битумов атактическим полипропиленом / В. П. Нехорошев, С. В. Нехорошев, А. В. Нехорошева, О. И. Тарасова // Нефтехимия. – 2017. – Т. 57, № 4. – С. 380-385. – DOI 10.7868/S0028242117040086. [Nekhoroshev V.P., Nekhoroshev S.V., Nekhorosheva A.V., Tarasova O.I. Chemical modification of road bitumen with atactic polypropylene / V. P. Nekhoroshev, S. V. Nekhoroshev, A. V. Nekhorosheva, O. I. Tarasova // Petrochemistry. – 2017. – Vol. 57, No. 4. – P. 380-385. – DOI 10.7868/S0028242117040086.].
8. Andreas Schaur, Seraphin Hubert Unterberger, Roman Lackner. Impact of molecular structure of PP on thermo-rheological properties of polymer-modified bitumen / Construction and Building Materials, Volume 287. – 2021, 122981, ISSN 0950-0618, <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.122981>.
9. Paolino Caputo, Vincenzo Algieri, Loredana Maiuolo, Antonio De Nino, Emilia Sicilia, Fortuna Ponte, Pietro Calandra, Cesare Oliviero Rossi. Waste additives as biopolymers for the modification of bitumen: Mechanical performance and structural analysis characterization / Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, Volume 663. – 2023, 131079, ISSN 0927-7757, <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2023.131079>.
10. Amir Tabaković, Jeremy Lemmens, Jelmer Tamis, Dave van Vliet, Sayeda Nahar, Willem Suitela, Mark van Loosdrecht, Greet Leegwater. Bio-polymer modified bitumen / Construction and Building Materials, Volume 406. – 2023, 133321, ISSN 0950-0618, <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2023.133321>.
11. Fomin, A.; Khomyakov, A.; Asphalt concrete based on bituminous polysulfide binder, designed according to the volumetric method; 2022; Construction of Unique Buildings and Structures; 105 Article No 10512. doi: 10.4123/CUBS.105.12.
12. Фомин Алексей Юрьевич. Битумполисульфидные вяжущие для дорожных асфальтобетонов: Дисс. канд. техн. наук: 05.23.05: Казань, 2004. – 194 с. [Fomin Alexey Yurievich. Bitumen-polysulfide binders for road asphalt concrete: Diss. Candidate of tech. Sciences: 05.23.05: Kazan, 2004. – 194 p.].
13. Патент № 2374280 С2 Российская Федерация, МПК С08L 95/00, С04В 26/26. Катионактивная адгезионная присадка к битумам и способ ее получения: № 2007143424/04: заявл. 23.11.2007: опубл. 27.11.2009 / Т. Ф. Ганиева, А. Ф. Кемалов, Р. З. Фахрутдинов [и др.]; заявитель ООО "НПС "Инвента". [Patent No. 2374280 С2 of the Russian Federation, IPC С08L 95/00, С04В 26/26. Cationic adhesive additive for bitumen and method of its preparation: No. 2007143424/04: decl. 11/23/2007: publ. 11/27/2009 / T. F. Ganieva, A. F. Kemalov, R. Z. Fakhrutdinov [et al.]; applicant LLC "NPC "Inventa".].
14. Патент № 2723843 С1 Российская Федерация, МПК С08L 95/00, С04В 26/26, С07С 231/00. Способ получения адгезионной добавки для дорожного битума: № 2019142769: заявл. 20.12.2019: опубл. 17.06.2020 / Д. Ш. Гарифуллин, К. В. Белоногов, А. Г. Тарантаев; заявитель Открытое акционерное общество Химическая компания «НИТОН». [Patent No. 2723843 С1 of the Russian Federation, IPC С08L 95/00, С04В 26/26, С07С 231/00. Method for producing an adhesive additive for road bitumen: No. 2019142769: decl. 12/20/2019: publ. 06/17/2020 / D. Sh. Garifullin, K. V. Belonogov, A. G. Tarantaev; applicant Open Joint Stock Company Chemical Company "NITON".].
15. Патент № 2192438 С1 Российская Федерация, МПК С08L 95/00. Способ получения адгезионной битумной присадки: № 2001119672/04: заявл. 16.07.2001: опубл. 10.11.2002 / В. М. Андрианов, А. Б. Гелев, С. Т. Буртан [и др.]. [Patent No. 2192438 С1 of the Russian Federation, IPC С08L 95/00. Method for producing adhesive bitumen additive: No. 2001119672/04: decl. 07/16/2001: publ. 11/10/2002 / V. M. Andrianov, A. B. Gelev, S. T. Burtan [et al.].

#### Информация об авторах

**Александр Александрович Хомяков**, аспирант, Казанский государственный архитектурно-строительный университет, г. Казань, Российская Федерация

Email: khoma\_aa@mail.ru

**Алексей Юрьевич Фомин**, кандидат технических наук, директор Института транспортных сооружений Казанского государственного архитектурно-строительного университета, г. Казань, Российская Федерация

Email: fomin-al.78@mail.ru

**Низамов Рашит Курбангалиевич**, доктор технических наук, профессор, Казанский государственный архитектурно-строительный университет, академик Академии наук Республики Татарстан г. Казань, Российская Федерация

Email: Nizamov@kgasu.ru

#### **Information about the authors**

**Alexander A. Khomyakov**, post-graduate student, Kazan State University of Architecture and Engineering, Kazan, Russian Federation

Email: khoma\_aa@mail.ru

**Alexey Y. Fomin**, candidate of technical sciences, director of the Institute of Transport Structures of Kazan State University of Architecture and Engineering, Kazan, Russian Federation

Email: fomin-al.78@mail.ru

**Rashit K. Nizamov**, doctor of technical sciences, professor, Kazan State University of Architecture and Engineering, academic of Academy of Sciences of the Republic of Tatarstan, Kazan, Russian Federation

Email: Nizamov@kgasu.ru