УДК: 676.085.2: 691.161: 53.082.63
DOI: 10.48612/NewsKSUAE/72.13
EDN: JAMQHY

Оценка физико-химических особенностей смесевых пластификаторов битумных вяжущих методом дифференциальной сканирующей калориметрии

Д.Ю. Небратенко[1, 2, 3], **Н.Н. Кондакова** [3], **Н.Н. Ильичева** [3], **Д.И. Лямкин**[3], **В.А. Петров** [3]
[1] Российский университет транспорта, г. Москва, Российская Федерация
[2] Национальный исследовательский московский государственный строительный университет, г. Москва, Российская Федерация
[3] Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, г. Москва, Российская Федерация

Аннотация. *Постановка задачи*. Главной проблемой органических дорожных вяжущих является значительное ухудшение их свойств как при изготовлении асфальтобетонных смесей, так и в ходе эксплуатации дорожных покрытий. Общеизвестна положительная роль полимерных модификаторов, прежде всего, термоэластопластов типа стирол-бутадиен-стирол. Однако их эффективное использование возможно только в случае обеспечения требуемой степени набухания под действием низкомолекулярных веществ либо из состава исходного битума, либо введенных дополнительно. Цель исследования - изучение свойств смесевых пластификаторов растительного происхождения методом дифференциальной сканирующей калориметрии. Задачами исследования являются: создание смесевых пластификаторов растительного происхождения с различным соотношением остаточных продуктов лесохимии и оценка возможности их влияния на низкотемпературные показатели битумов нефтяных дорожных вязких окисленных.
Результаты. Исследование количественного влияния соотношения компонентов в смеси пластификаторов на их физико-технические характеристики проводилось с использованием товарных продуктов: таллового пека и легкого таллового масла. Использован метод дифференциальной сканирующей калориметрии, исследования проводились на приборе термогравиметрического и дифференциального термического анализа. Показано, что для достижения существующих нормативных требований к низкотемпературным показателям вяжущих целесообразно рассматривать смесевую композицию на основе растительных пластификаторов в соотношении талового пека и легкого талового масла 40/60. При указанном соотношении достигнут необходимый уровень низкотемпературных свойств и отмечена повышенная, в сравнении с индустриальным маслом, совместимость в многокомпонентных битумных составах, что может приводить к снижению температуры хрупкости битумов и является безусловными преимуществом при использовании асфальтобетонных смесей и асфальтобетонов в северных регионах России.
Выводы. Проведенные исследования демонстрируют эффективность применения крупнотоннажных пластификаторов растительного происхождения для регулирования качественных показателей битумных вяжущих. Оценена целесообразность применения их смесей, различных по составу. Определено эффективное соотношение компонентов для пары талловый пек / легкое талловое масло.

Ключевые слова: талловый пек, легкое талловое масло, дифференциальная сканирующая калориметрия, битумы нефтяные дорожные вязкие

Для цитирования: Небратенко Д.Ю., Кондакова Н.Н., Ильичева Н.Н, Лямкин Д.И., Петров В.А. Оценка физико-химических особенностей смесевых пластификаторов битумных вяжущих методом дифференциальной сканирующей калориметрии // Известия КГАСУ, 2025, № 2(72), с. 145-158, DOI: 10.48612/NewsKSUAE/72.13, EDN: JAMQHY

Evaluation of physical and chemical features of mixed plasticizers of bitumen binders by differential scanning calorimetry

D.Yu. Nebratenko[1, 2, 3], N.N. Kondakova [3], N.N. Ilyicheva [3], D.I. Lyamkin [3], V.A. Petrov [3]

[1] Russian University of Transport, Moscow, Russian Federation
[2] National Research Moscow State University of Civil Engineering, Moscow, Russian Federation
[3] Mendeleev Russian University of Chemical Technology, Moscow, Russian Federation

Abstract. *Problem Statement.* The main problem of organic road binders is a significant deterioration in their properties both in the manufacture of asphalt mixtures and during the operation of road surfaces. The positive role of polymer modifiers, primarily styrene-butadiene-styrene thermoplastics (SBS polymers), is well known. However, their effective use is possible only if the required degree of swelling is achieved under the action of low molecular weight substances either from the composition of the initial bitumen or introduced additionally. The purpose of the research is to study the properties of mixed plasticizers of plant origin by differential scanning calorimetry. The objectives of the study are: to create mixed plasticizers of plant origin with different ratios of residual products of forest chemistry, as well as to evaluate their effect on low-temperature performance of petroleum viscous oxidized bitumen for road construction.

Results. The study of the quantitative effect of the ratio of components in a mixture of plasticizers on their physical and technical characteristics was carried out using such commercial products as tall pitch (TP) and light tall oil (LTO). During the experiment, the method of differential scanning calorimetry was used, the research was carried out on the thermogravimetric and differential thermal analysis device. It is shown that in order to achieve the existing regulatory requirements for low temperature values of bitumen binders, it is advisable to consider a mixed composition based on the studied plasticizers of plant origin in the ratio TP/LTO = 40/60. With this ratio, the required level of low-temperature properties was achieved and increased compatibility in complex multicomponent bitumen compositions was noted in comparison with the canonical petroleum plasticizer, industrial oil, which can lead to a decrease in the temperature of bitumen brittleness and is an absolute advantage when using asphalt mixtures and asphalt concretes in the northern regions of Russia.

Conclusions. The conducted studies demonstrate the effectiveness of using a mixture of large-tonnage plasticizers of plant origin to regulate the quality of bitumen binders. The expediency of using mixtures of various compositions is evaluated. The effective ratio of components for the tall pitch – light tall oil pair has been determined.

Keywords: tall pitch, light tall oil, differential scanning calorimetry, petroleum viscous bitumen for road construction

For citation: Nebratenko D.Yu., Kondakova N.N., Ilyicheva N.N., Lyamkin D.I., Petrov V.A. Evaluation of physical and chemical features of mixed plasticizers of bitumen binders by differential scanning calorimetry // News of KSUAE, 2025, № 2(72), p. 145-158, DOI: 10.48612/NewsKSUAE/72.13, EDN: JAMQHY

1. Введение

Битумы нефтяные дорожные вязкие окисленные на протяжении нескольких десятков лет были и остаются единственными общедоступными дорожными вяжущими [1]. Это объясняется как большим числом нефтеперерабатывающих предприятий, относительно равномерно распределённых по территории нашей страны, так и стоимостными показателями битумов, являющихся остаточными продуктами нефтепереработки, предположить иной способ утилизацию которых в масштабах десятка миллионов тонн было бы весьма проблематично. Расширение температурного диапазона

эксплуатации асфальтобетонов, устроенных с применением традиционных битумов (расширение интервала между температурой хрупкости и температурной размягчения) весьма затруднительно, поскольку требует перевода ряда товарных позиций НПЗ в состав битумных вяжущих.

Поэтому одним из направлений дорожного материаловедения является поиск вариантов расширения указанного температурного интервала путем применения различных органических и неорганических материалов [2]. Например, для повышения верхнего предела работоспособности давно рекомендовано использование термопластичных полимеров [3-5]. С целью улучшения низкотемпературных показателей вяжущих, в соответствии с ГОСТ Р 52056-2003, применяются композиции на основе бутадиен-стирольных термоэластопластов (СБС-полимеров) [6-8]. Синтетические термоэластопласты представляют собой особый класс полимерных материалов, отличающихся блочной структурой полимерной цепи и способных при разных температурных условиях проявлять свойства как конструкционных пластиков, так и эластичных резин [9]. В присутствии пластификаторов нафтенового ряда СБС-полимеры могут увеличиваться в объёме в 7-9 раз и, благодаря уникальным реологическим свойствам, способствуют одновременной реализации ряда важных задач, в том числе: удерживают в составе модифицированного вяжущего низкомолекулярные пластификаторы, препятствуют, благодаря изменению вязкости, непроизводительному стеканию вяжущего с поверхности щебня, обеспечивают равномерность свойств по всему объёму полимерасфальтобетонной смеси и т.д. [9-11]. Однако стоимостные параметры подобного рода модификаций весьма существенно отражаются на цене полимерно-модифицированных битумных композиций.

Логичным путем является использование мягких битумных вяжущих, обладающих высокими значениями пенетрации и способствующих, таким образом, повышению сопротивления асфальтобетона образованию низкотемпературных трещин [12, 13].

Наиболее эффективным способом снижения температуры хрупкости (растрескивания) битумных вяжущих различного состава является введение пластификаторов. Среди общего набора требований, предъявляемых к пластификаторам, выделяются: термодинамическая совместимость со средой (вяжущим) и фазой (полимером), низкая летучесть при температурах переработки, химическая инертность по отношению к компонентам асфальтобетонных смесей, удовлетворительная себестоимость и ряд других требований [14-16].

Термоэластопласты, набухая в пластификаторах, приобретают возможность соответствовать различным условиям переработки битумных вяжущих (прежде всего температурным переходам), а также требованиям последующей эксплуатации асфальтобетонных покрытий [17-19]. При этом важным условием эффективной работы эластомерных модификаторов является наличие в составе итогового многокомпонентного вяжущего необходимого и достаточного количества пластификаторов.

Важно отметить, что, в связи со все острее обозначаемой в последнее время задачей более широкого охвата северных и дальневосточных территорий страны сетью автомобильных дорог, поднимается вопрос об использовании местных компонентов для производства и улучшения качества дорожно-строительных материалов и, в частности, битумных вяжущих. Российская Федерация обладает существенными площадями хвойных лесов, растут объёмы их переработки [20, 21], расширяется набор крупнотоннажных остатков лесопереработки и лесохимии, которые способны существенно скорректировать свойства ординарных окисленных битумов нефтяных дорожных вязких.

Исторически сложилось так, что битум всегда был предметом эмпирического изучения. Однако в настоящее время прогресс в различных научных областях показал, что только сильная междисциплинарность исследований поможет привести к разработке качественно новых устойчивых и инновационных материалов и технологий. Поэтому для оценки физико-химических параметров сложных смесевых продуктов, какими являются товарные битума и полимерно-битумные вяжущие (ПБВ), все шире используются

современные методы изучения состава, структуры и свойств, в том числе методы дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрического анализа.

Таким образом, целью данного исследования являлось изучение методами физико-химического анализа как чистых, так и смесевых пластификаторов растительного происхождения.

Объектом исследований являются крупнотоннажно выпускающиеся продукты: талловый пек и легкое таловое масло. Предмет исследований – влияние соотношения указанных компонентов на физико-технические свойства смесевых пластификаторов различного состава.

Задачами исследования являются:

− изучение свойств остаточных продуктов лесохимии методами дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрического анализа;

− определение оптимального состава смеси изучаемых растительных пластификаторов с целью последующего использования ее для улучшения параметров дорожных битумов и ПБВ.

2. Материалы и методы

В качестве пластификаторов растительного происхождения в данной работе исследовались талловый пек и легкое талловое масло, являющиеся побочными продуктами сульфатно-целлюлозного производства.

Талловый пек является крупнотоннажным отходом целлюлозно-бумажного производства, при производстве канифоли из таллового масла его доля может составлять до 55-60% от суммарных остатков переработки [22]. Основными компонентами растительных масел являются прямо-цепочечные высшие жирные кислоты и глицериды, а в талловом пеке дополнительно содержится до 30% смоляных кислот. Использованный в ходе исследования ТП выпускается согласно СТО 16217983-006-2018. Он обладает достаточно высоким значением липкости, что может привести к повышению адгезионных свойств вяжущих и увеличению прочности их сцепления с щебенистыми материалами основных пород. Введение ТП повышает водостойкость итоговых смесевых композиций и снижает вероятность разрушения дорожных покрытий под действием осадков в случае перепадов температур.

Легкое талловое масло (ЛТМ) получается как побочный продукт при ректификации сырого таллового масла [22, 23]. В состав ЛТМ входят в основном жирные кислоты (линолевая, олеиновая) и небольшое количество смоляных кислот. ЛТМ, имеющее показатели, соответствующие требованиям СТО 16217983-007-2018, хорошо растворяется в органических растворителях. При этом его доля в итоговых продуктах лесохимии не превышает 8-12%. В отличии от ТП и сырого таллового масла, ЛТМ содержит больше жирных кислот и меньше смоляных компонентов. Особенностью данного вида пластификатора является специфический запах, хорошо ощутимый при комнатной температуре. Предположительно он объясняется наличием в составе легкого таллового масла следов меркаптанов и сульфидов [23, 24]. Опытным путем установлено, что при нахождении в открытом состоянии в течении 3-4 месяцев при температуре 25-45 ^{o}C, указанный запах полностью исчезает, то есть количество летучих низкомолекулярных соединений в ЛТМ существенно снижается.

Основным исследовательским методом, на котором был сделан акцент в данной части исследования, являлась дифференциальная сканирующая калориметрия. Метод дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) является наиболее распространенным вариантом для определения температур фазовых переходов. С его помощью определяют изменение теплоемкости и тепловых эффектов как чистых, так и смесевых композиций в условиях последовательного нагревания и/или охлаждения образца с заданной скоростью [23, 25].

Технические показатели использованных в работе пластификаторов – остатков лесохимии представлены в таблице 1.

Таблица 1

Показатели легкого таллового масла и таллового пека

Наименование показателя	ЛТМ		ТП	
	Норма по СТО	Факт	Норма по СТО	Факт
Кислотное число, мг КОН на 1 г продукта	≥150	158	≤60	58
Температура размягчения, °С	---	---	≥25	31
Массовая доля смоляных кислот, %	≤8	3	---	---
Массовая доля воды, %	≤0,6	следы	---	---
Плотность при 20 °С, г/см^3	≥0,900	0,922	≥1,000	1,040
Условная вязкость, с	10 - 50	49	---	---

Также метод ДСК используется для получения данных о химическом составе, термической и окислительной стабильности различных материалов и т.п. Основой методики дифференциальной сканирующей калориметрии является непрерывная регистрация разности теплового потока от образца и эталона или к образцу и эталону (изменения энтальпии) как функции температуры или времени [25-27].

Физико-химические характеристики исследуемых в работе чистых пластификаторов, а также их смесей в различных соотношениях определялись на приборе DSC 851e с калибровкой по индию и цинку [28, 29]. Анализ полученных термограмм проводился с помощью программы STARe «Mettler Toledo».

3. Результаты и обсуждение

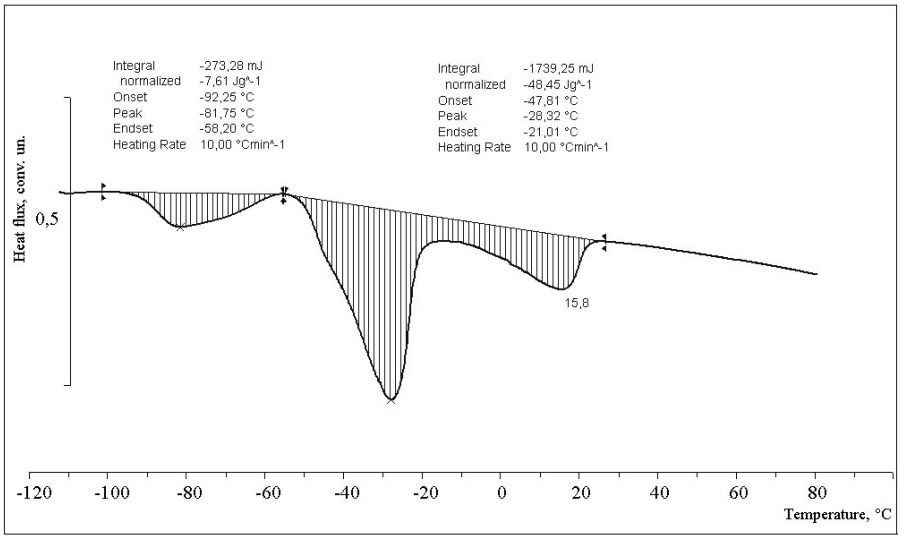
В ходе проведения исследований в интервале температур от -120 °С до +100 °С со скоростью 10 °/мин были получены ДСК термограммы чистых и смесевых пластификаторов. В соответствии с традиционной технологией продувка измерительной ячейки воздухом осуществлялась со скоростью 50 мл/мин. Исследуемые образцы и их смеси массой порядка 35 мг помещались в алюминиевые тигли объемом 40 мкл и завальцовывались.

На рисунках 1 - 4 представлены термограммы образцов таллового пека, легкого таллового масла и их смесей с последовательно изменяющимся соотношением, полученные в ходе первого сканирования образцов.

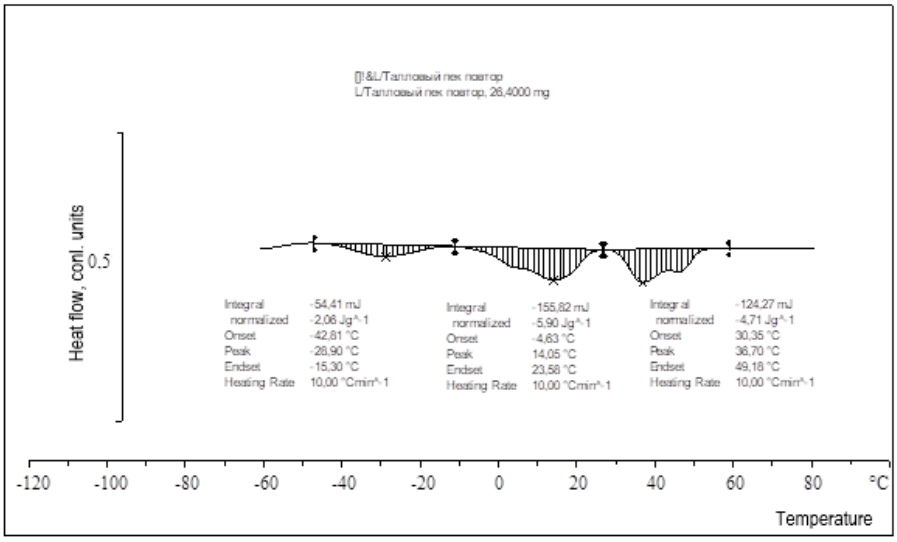
Многокомпонентные композиции сложного состава, какими являются как исходные товарные ЛТМ и ТП, так и их смеси, при проведении процесса последовательного охлаждения и нагревания могут претерпевать как фазовые и релаксационные превращения, связанные с протеканием физико-механических процессов, так и термоокислительные преобразования, связанные с химическими взаимодействиями.

Например, процесс стеклования, сопровождающийся изменением теплоемкости, фиксируется на термограмме в виде изгиба, высота которого пропорциональна изменению теплоёмкости исследуемого вещества или смеси веществ при этом переходе. Фазовые переходы регистрируются в виде экзотермических и эндотермических пиков, величина площади которых пропорциональна теплоте перехода. В данном случае, методом ДСК фиксировалось изменение энтальпии и теплоемкости чистых (рис. 1) и смесевых систем различного состава (рис. 2, 3, 4), что позволило сделать определённые выводы о зависимости фазовых превращений от состава смеси пластификаторов.

На всех термограммах в интервале температур от -120 °С до +100°С присутствуют несколько эндотермических эффектов, связанных с фазовыми переходами из стеклообразного/кристаллического в вязкое/вязкотекучее состояние различных фракций, входящих в состав как ЛТМ, так и ТП. В поле графика приведены интегральные показатели для каждого из выделенных пиков.



а)



б)

Рис. 1. ДСК термограмма легкого таллового масла (а) и таллового пека (б) (иллюстрация авторов)

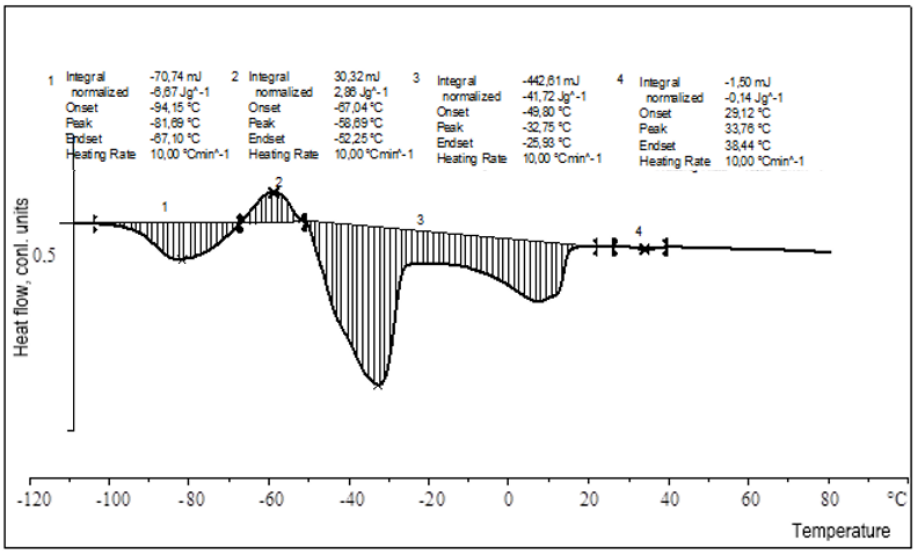
Fig. 1. DSC thermogram of light tall oil (a) and tall pitch (b) (illustration by the authors)

В ходе плавления исходных компонентов происходит поглощение тепловой энергии, процесс в таком случае называется эндотермическим. Традиционно, для кристаллических веществ с низкой молекулярной массой, четко фиксируется определенная температура плавления и величина энтальпии плавления. Для каждого конкретного соединения эти показатели являются постоянными и отражаются характерными пиками на кривых зависимости теплового эффекта от температуры системы. В рассматриваемых в данной работе случаях на всех полученных в ходе испытаний кривых выделяются достаточно широкие диапазоны с точкой перегиба, отвечающей за момент начала плавления классифицированной группы веществ. Поэтому $Т_{пик}$*, которой на термограмме плавления соответствует пиковое значение, используют для идентификации определённой группы веществ – по аналогии с определением состава смеси низкомолекулярных компонентов по «истинной» температуре плавления ($Т_{пик}$) [27].

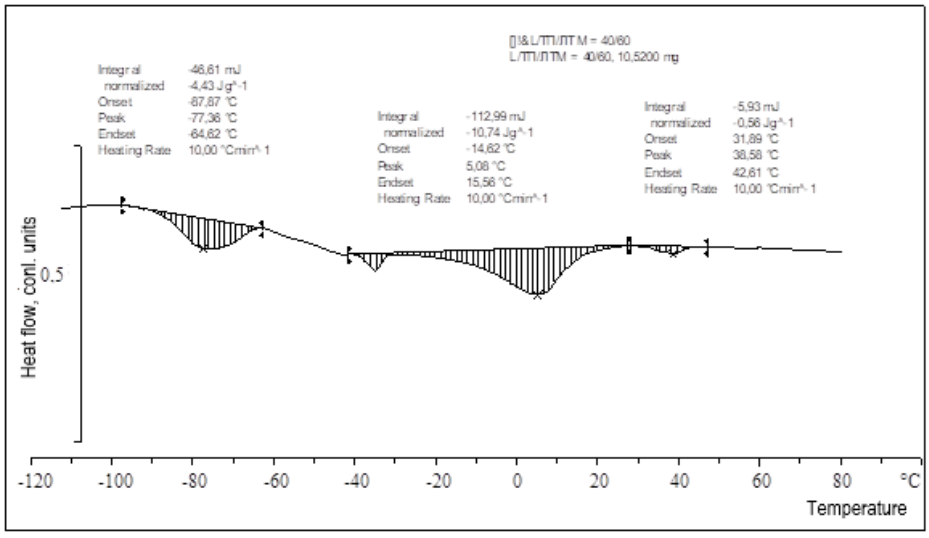
Приведенные на рисунке 1 данные для легкого таллового масла и таллового пека наглядно демонстрируют, что указанные вещества не являются однокомпонентными соединениями. Указанные растительные вещества, получающиеся в естественных природных условиях, фактически являются смесью некоторого количества различных компонентов, отличающихся как молекулярной массой, так составом и строением. По

указанным причинам очевидно, что и температура, и энтальпия плавления исследуемых исходных веществ будут обладать определенным спектром значений.

Рассматриваемые на рисунке 1 термограммы ЛТМ и ТП показывают, что плавление частично закристаллизовавшихся областей характеризуется несколькими эндотермическими интервалами. Для легкого таллового масла — это температурные диапазоны от минус 92,25 до минус 58,20 ºС и от минус 47,81 до 21,01 ºС. Но и для таллового пека, содержащего в своем составе соединения с гораздо большей молекулярной массой, фиксируется три интервала: от минус 42,81 до минус 15,30 ºС, от минус 4,63 до 23,58 ºС и от 30,35 до 49,18 ºС. При этом оба пластификатора имеют второй пик как основной, определяющий низкотемпературные показатели всего вещества в целом.



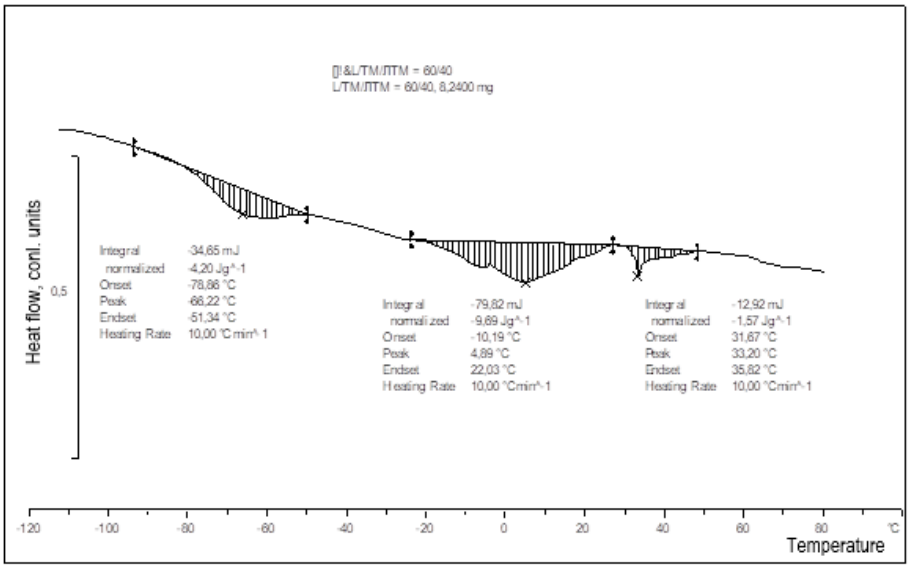
а)



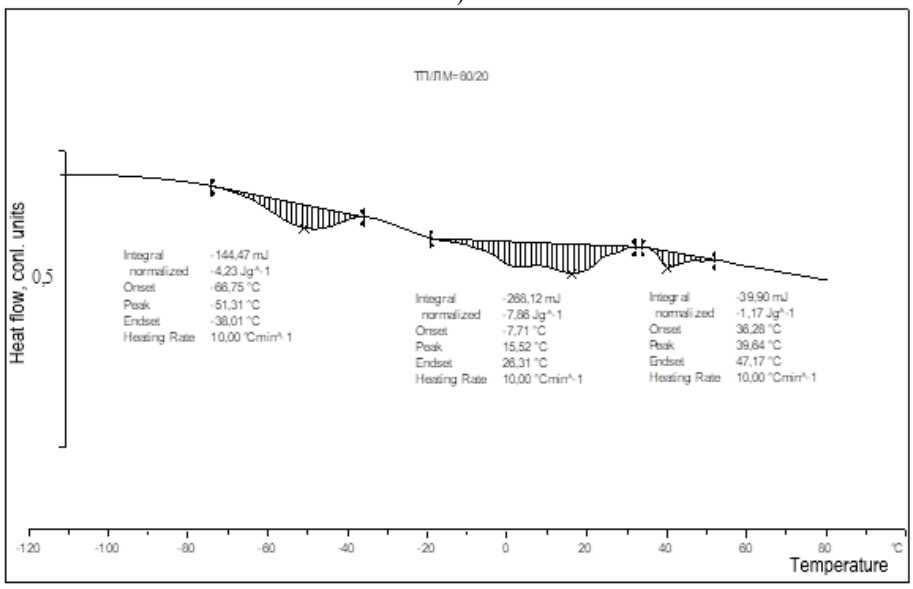
б)

Рисунок 2. ДСК термограммы смесей легкого таллового масла и пека таллового в соотношении 20/80 (сверху) и 40/60 (снизу) (иллюстрация авторов).

Figure 2. DSC thermograms of mixtures of light tall oil and tall pitch in the ratio 80/20 (above) and 40/60 (below) (illustration by the authors).



а)



б)

Рисунок 3. ДСК термограммы смесей легкого таллового масла и пека таллового в соотношении 60/40 (слева) и 80/20 (справа) (иллюстрация авторов).
Figure 3. DSC thermograms of mixtures of light tall oil and tall pitch in the ratio 60/40 (above) and 80/20 (below) (illustration by the authors).

При смешении двух различных масел (ЛТМ и ТП) происходит изменение компонентного состава смеси, что отражается на характере кривых, представленных на рис. 2 и 3. Пиковые значения по количеству наиболее низко кристаллизующихся фракций, наблюдаемые для чистого ЛТМ в диапазоне от минус 47,81 до минус 21,01 ºС и, с большой долей вероятности, относящиеся к мальтенам, с ростом концентрации в смеси таллового пека уменьшаются в 4-5 раз (рис. 4).

Существенный вклад ЛТМ в улучшение низкотемпературных показателей смесевых композиций на основе битума нефтяного дорожного и смеси пластификаторов (легкого таллового масла и таллового пека) следует ожидать при условии содержания ЛТМ в составе указанной смеси выше уровня 40-60 масс.ч. Это наглядно подтверждают данные, приведённые на рисунке 4. По мере роста процентного содержания легкого таллового масла в смеси с талловым пеком пиковые значения теплового эффекта увеличиваются в абсолютных величинах и сдвигаются в сторону более низких температур.

Температура хрупкости (растрескивания) битума, как и другие теплофизические параметры вяжущих, зависят от величины молекулярной массы составляющих их

компонентов. По мере роста в составе смеси количества маслянистых компонентов с более низкими значениями температур стеклования, возрастает их влияние на низкотемпературные показатели.

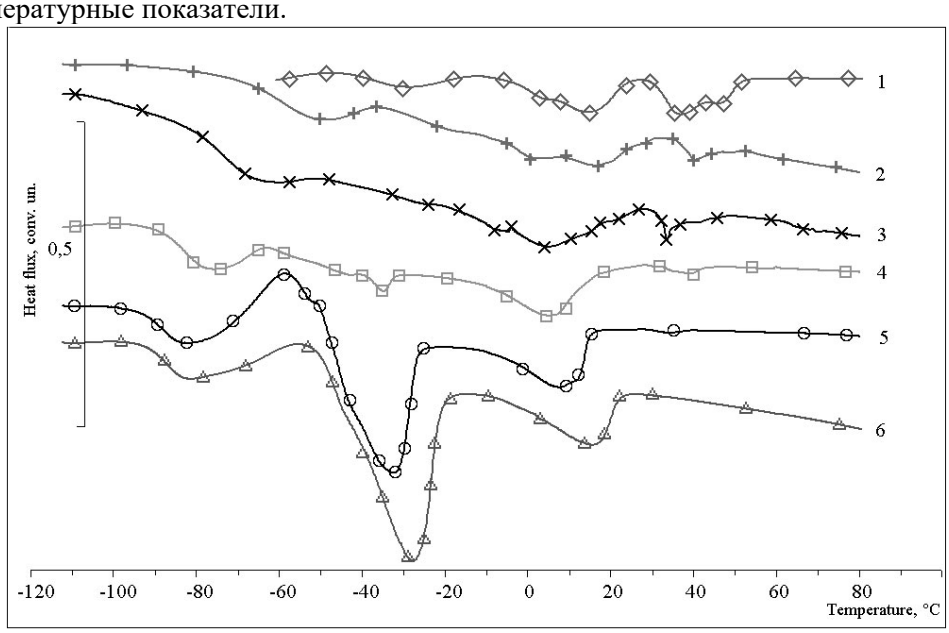


Рисунок 4. ДСК термограммы растительных пластификаторов, исследованных в работе: 1 – таловый пек; 2 – ТП/ЛТМ=80/20; 3 - ТП/ЛТМ=60/40; 4 - ТП/ЛТМ=40/60; 5 - ТП/ЛТМ=20/80; 6 – легкое талловое масло (иллюстрация авторов)

Figure 4. DSC thermograms of vegetable plasticizers studied in the work: 1 – tall pitch; 2 – TP/LTO=80/20; 3 - TP/LTO=60/40; 4 - TP/LTO=40/60; 5 - TP/LTO=20/80; 6 – light tall oil (illustration by the authors)

Таким образом можно объяснить более существенное влияние на температуру хрупкости (растрескивания) смеси изучаемых пластификаторов именно ЛТМ, которое характеризуется большим содержанием компонентов с относительно низкой молекулярной массой. Поэтому следует ожидать, что введение чистого ЛТМ понизит температуру хрупкости (растрескивания) битума на 5-7ºС уже при его содержании в смеси порядка 10-15 %. Однако как по технологическим, так и по стоимостным показателям целесообразно применение ЛТМ в смеси с разбавителем схожей природы, в данном случае с талловым пеком [30-32]. Предложенные положения полностью соответствуют текущему тренду на последовательное развитие направления научно обоснованного применения в дорожном строительстве и ремонте модифицированных вяжущих, а также местного сырья и материалов [33, 34, 35].

Показанные в данной статье преимущества пластификаторов растительного происхождения в очередной раз указывают на эффективность использования в дорожном хозяйстве возобновляемых ресурсов, то есть подчеркивают экологические преимущества рассматриваемых в исследовании растительных компонентов, пластифицирующих битум.

4. Заключение

По итогам проведенных работ были сделаны ряд выводов и предложений по перспективам дальнейших исследований.

1. Определение методом дифференциального термического анализа качественных показателей исходного таллового пека и легкого таллового масла, являющихся крупнотоннажными продуктами лесохимии, подтвердило принципиальную возможность использования их в качестве пластификаторов битумных вяжущих.

2. Изучение ДСК термограмм составов с различным соотношением ТП/ЛТМ показало, что процесс размягчения таллового пека заканчивается выше области плавления легкого таллового масла, однако их фазовые изменения протекают в температурных диапазонах применения битумосодержащих композиционных материалов. Отмеченное обстоятельство подводит к выводу о положительном влиянии

смеси таллового пека и легкого таллового масла на изменение температуры хрупкости (растрескивания) итогового битумного вяжущего.

3. Учитывая гораздо большую доступность таллового пека в сравнении с легким талловым маслом, как по количественным, так и по стоимостным показателям, было предложено оптимальное соотношение указанных компонентов в смеси - ТП/ЛТМ=40/60, обладающей пиком низкотемпературных свойств при минус 32,75 ºС. Однако и при большем содержании таллового пека низкотемпературные показатели окисленных вяжущих будут заметно улучшаться.

4. Показано повышение технологических свойств смеси ТП/ЛТМ оптимального состава в сравнении с чистым талловым пеком, характеризуемых снижением вязкости при температурах переработки и хранения, что также будет положительно влиять на эффективность процессов модификации битумов и базового битумного компонента при изготовлении ПБВ.

Дальнейшими исследованиями будут выявлены температурно-концентрационные зависимости сложной многокомпонентной системы битум нефтяной дорожный вязкий окисленный – смесь таллового пека и легкого талового масла оптимального состава, определенного в ходе данной работы.

Благодарности. Авторы выражают благодарность ООО «РН-Смазочные материалы» и ООО «Янтарный поток» за предоставление образцов товарной и не товарной продукции для проведения исследований.

Список литературы / References

1. Быстров Н.В. Нормирование свойств модифицированных битумов / Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета. 2018. Т. 20. № 5. С. 198–203 [Bystrov N.V. Normalization of properties of modified bitumen // Bulletin of Tomsk State University of Architecture and Civil Engineering. 2018. Vol. 20. No. 5. P. 198-203].
2. Симчук Е.Н., Харпаев А. В., Рожков И.М. Современные подходы к моделированию старения битумных вяжущих материалов в лабораторных условиях / Дороги и мосты. 2023. вып. 48, С. 274-305
   Simchuk E.N., Khapaev A.V., Rozhkov I.M. Modern approaches to modeling the aging of bitumen binders in laboratory conditions / Roads and Bridges. 2023. Iss. 48. P. 274-305
3. Ilyin S.O., Arinina M.P., Mamulat Yu.S., Malkin A.Ya., Kulichikhin V.G. Rheological Properties of Road Bitumen Modified with Polymer and Solid Nanosized Additives / Colloid Journal, 2014, Vol. 76, No. 4, P. 425–434
4. Синебрюхова А.Н., Степанова Е.Р., Сизов В.А., Лямкин Д.И. Фазовая устойчивость морозостойких связующих на основе пропиленоксидного каучука / Успехи в химии и химической технологии. 2022. Т. XXXVI. № 10, С. 65-67
   Sinebryukhova A.N., Stepanova E.R., Sizov V.A., Lyamkin D.I. Phase stability of frost-resistant binders based on propylene oxide rubber // Advances in chemistry and chemical technology. 2022. Vol. XXXVI. No. 10, P. 65-67
5. Эфа А.К., Цыро, Л.В., Андреева, Л.Н., Александрова, С.Я., Кузин, Ю.А., Унгер, Ф.Г. О причинах структурного старения битума / Химия и технология топлив и масел. 2002. № 2. С.38-43
   Efa A.K., Tsyro, L.V., Andreeva, L.N., Alexandrova, S.Ya., Kuzin, Yu.A., Unger, F.G. On the causes of structural aging of bitumen / Chemistry and Technology of fuels and oils. 2002. No. 2. P.38-43
6. Mukhametshin T. I., Petrov A. I., Kuznetsova N. V., Petrov V. A., et. al. Synthesis and copolymerization of azidomethyl-substituted oxetanes: the morphology of statistical block copolymers / Chemistry of Heterocyclic Compounds. 2017. Vol. 53. No. 6-7. P. 811-821.
7. Минхаирова А.И., Закирова Л.Ю., Вольфсон И.С., Аюпов Д.А., Мурафа А.В., Хозин В.Г., Хакимуллин Ю.Н. Модификация дорожных битумов смесевыми

термоэластопластами / Вестник Казанского технологического университета. 2012. №17. С. 120-122
Minhairova A.I., Zakirova L.Yu., Wolfson I.S., Ayupov D.A., Murafa A.V., Khozin V.G., Khakimullin Yu.N. Modification of road bitumen with mixed thermoplastics // Bulletin of Kazan Technological University. 2012. No. 17. P. 120-122

8. Yang Q., Lin J., Wang X., Wang D., Xie N., Shi X. A review of polymer-modified asphalt binder: Modification mechanisms and mechanical properties / Cleaner Materials. 2024. Vol. 12, 100255 DOI:10.1016/j.clema.2024.100255
9. Дужий П.А., Люсова Л.Р., Чернышов С.В., Николаевский В.Е., Небратенко Д.Ю. Специфика топологии СБС-полимеров, проявляющаяся при модификации битумных вяжущих / Инженерный вестник Дона, 2024. №7 ivdon.ru/ru/magazine/archive/n7y2024/9358
Duzhiy P.A., Lyusova L.R., Chernyshov S.V., Nikolaevsky V.E., Nebratenko D.Y. The specificity of the topology of SBS polymers manifested during the modification of bitumen binders / Engineering Bulletin of the Don. 2024. No. 7. ivdon.ru/ru/magazine/archive/n7y2024/9358
10. Gokhman L.M. Theoretical Principles of the Bitumen Structure and the Role of Asphaltenes (Based on Rheological Method). Developments in Petroleum Science. 2000. Vol. 40. Part B. P. 173-227. DOI:10.1016/S0376-7361(09)70279-1
11. Адоньева А. А., Ефремов И. А., Покатаев А. С., Савенкова Н. И., Небратенко Д. Ю. Методика оценки агрегатного состояния после промораживания пластификаторов для полимерно-битумных вяжущих / Инженерно-строительный вестник Прикаспия. 2022. № 1 (39). С. 41–47.
Adonyeva A. A., Efremov I. A., Pokataev A. S., Savenkova N. I., Nebratenko D. Yu. Methodology for assessing the aggregate state after freezing plasticizers for polymer-bitumen binders // Engineering and Construction Bulletin of the Caspian Sea. 2022. No. 1 (39). P. 41-47
12. Рожков И. М., Харпаев А. В., Небратенко Д.Ю., Кретов В.А. Метод ABCD для определения низкотемпературных свойств ординарных и модифицированных вяжущих / Вестник Сибирского государственного автомобильно-дорожного университета. 2024. Т. 21. № 2(96). С. 324-340. DOI 10.26518/2071-7296-2024-21-2-324-340. – EDN FYBWRY.
Rozhkov, M., Khapaev, A.V., Nebratenko, D.Yu., Kretov V. A. The ABCD method for determining the low-temperature properties of ordinary and modified binders / Bulletin of the Siberian State Automobile and Road University. 2024. Vol. 21. No. 2(96). P. 324-340. DOI 10.26518/2071-7296-2024-21-2-324-340. – EDITED FILE.
13. Nebratenko D.Yu., Boksha M. Yu., Isakov A. M. Influence of SBS polymers of various structure on the properties of semi-blown bitumen binders / Roads and Bridges - Drogi i Mosty. 2022. 21, P. 5- 17. DOI: 10.7409/rabdim.022.001
14. Михайлов Ю.М., Лотменцев Ю.М., Чалых А.Е. Исследование диффузии в системах полимер-пластификатор / В кн. «Диффузионные явления в полимерах». Рига, РПИ.: 1977, т. 1 с. 20-24
Mikhailov Yu.M., Lotmentsev Yu.M., Chalykh A.E. Investigation of diffusion in polymer-plasticizer systems // In the book «Diffusion phenomena in polymers». Riga, FIR.: 1977, Vol. 1, P. 20-24
15. Kabulovna S.D., Turapovna E.H., Parpievna N.G. Use of plasticizers in polymers / International Journal of Innovations in Engineering Research and Technology. 2023. Vol. 10. No. 12. P. 224-230
16. Дудочкина Е. А., Лямкин Д. И., Рудаков Г. Ф. и др. Исследование возможности использования смесей модифицирующих добавок для улучшения технологических и механических свойств высоконаполненных полиэтиленовых композиций / Успехи в химии и химической технологии. 2017. Т. 31, № 13. С. 92–93
Dudochkina E. A., Lyamkin D. I., Rudakov G. F. and others. Investigation of the possibility of using mixtures of modifying additives to improve the technological and

mechanical properties of highly filled polyethylene compositions // Advances in Chemistry and chemical Technology. 2017. Vol. 31, No. 13. P. 92-93.

17. Братчун В. И., Беспалов В. Л. О целесообразности комплексной модификации дорожных асфальтобетонов / Строительство и техногенная безопасность. 2018. №11 (63). С. 47-55.
Bratchun V. I., Bespalov V. L. On the expediency of complex modification of road asphalt concrete // Construction and technogenic safety. 2018. No. 11 (63). P. 47-55
18. Исенбулатова Д. Х., Ефремов И. А., Лушников Н. А., Небратенко Д.Ю., Алексиков С. В. Влияние состава модифицированных и полимерно-битумных вяжущих на технические показатели щебеночно-мастичных асфальтобетонных смесей / Инженерно-строительный вестник Прикаспия 2024. № 4 (50). С. 39–44. DOI 10.52684/2312-3702-2024-50-4-39-44
Isenbulatova D. Kh., Efremov I. A., Lushnikov N. A., Nebratenko D.Yu., Alexikov S. V. The influence of the composition of modified and polymer-bitumen binders on the technical characteristics of crushed stone-mastic asphalt concrete mixtures / Engineering and Construction Bulletin of the Caspian Region 2024. No. 4 (50). P. 39-44. DOI 10.52684/2312-3702-2024-50-4-39-44
19. Лаврухин В.П., Калгин Ю.И., Ерофеева В.Т. Усталостная долговечность асфальтобетона на модифицированных битумах / Вестник Мордовского университета. 2001. №3-4. С. 128-135.
Lavrukhin V.P., Kalyagin Yu.I., Erofeeva V.T. Fatigue life of asphalt concrete on modified bitumen / Bulletin of the Mordovian University. 2001, No. 3-4. P. 128-135.
20. Гохман Л.М. Исследование свойств компонентов дорожного битума / Автомобильные дороги. 2018. №4. С. 94-101
Gokhman L.M. Investigation of the properties of road bitumen components / Highways. 2018. No. 4. P. 94-101
21. Гагарин Ю. Н. Научный комментарий к стратегии развития лесного комплекса Российской Федерации до 2030 года. / Вопросы лесной науки. 2021. №4. С.1-31.
Gagarin Yu. N. Scientific commentary on the strategy for the development of the forest complex of the Russian Federation until 2030.// Questions of forest science. 2021. No. 4. P.1-31
22. Филимонов В.С., Киселев В.П. Смолы пиролиза растительного сырья как фактор биологической защиты дорожных покрытий / Исследовано в России. 2002. №. 2, С35-38
Filimonov V.S., Kiselev V.P. Pyrolysis resins of vegetable raw materials as a factor of biological protection of road surfaces / Researched in Russia. 2002. No. 2, P. 35-38
23. Владимирова Т.М., Третьяков С.И., Жабин В.И., Коптелов А.Е. Получение и переработка талловых продуктов: моногр. Архангельск.: Изд-во Арханг. гос. техн. ун-та. 2008. 155 с.
Vladimirova T.M., Tretyakov S.I., Zhabin V.I., Koptelov A.E. Obtaining and processing tall products: monograph. Arkhangelsk: Arhang. state tehn. un-ty. 2008. 155 p.
24. Khan S., Aroosa Iq. Organic polymers revolution: Applications and formation strategies, and future perspectives / Journal of Polymer Science and Engineering. 2023. Vol. 6. DOI:10.24294/jpse.v6i1.3125
25. Bulatovic V. O., Rek V., Markovic K. J.. Effect of polymer modifiers on the properties of bitumen. J. Elastomers Plast. 2014. No. 46 (5): 448–469. DOI:10.1177/0095244312469964.
26. Johar M., Shafiq M.D., Rusli A. Polymer Blend and Plasticized Blend for Shape Memory and 3D Applications of Polylactic Acid (PLA): A Mini Review / Journal of Physics Conference. 2024. Series 2907(1). 012022. DOI:10.1088/1742-6596/2907/1/012022
27. Чепурных Д.А., Ефимова П.А., Юдин Н.В., Рудаков Г.Ф., Кондакова Н.Н., Ильичева Н.Н. Изучение термического разложения некоторых энергоемких соединений на поверхности пористых хроматографических носителей и фаз

методом дифференциальной сканирующей калориметрии / Успехи в химии и химической технологии. 2013. Т. 27, с. 21-25.
Chepurnykh D.A., Efimova P.A., Yudin N.V., Rudakov G.F., Kondakova N.N., Ilyicheva N.N. Study of thermal decomposition of some energy-intensive compounds on the surface of porous chromatographic carriers and phases by differential scanning calorimetry / Advances in Chemistry and Chemical Technology. 2013. Vol. 27, P. 21-25

28. Sheveleva E. Investigation with using thermal analysis of gas evolution and sintering of nanopowders of zirconia prepared by sol - gel method / Bulletin of the Karaganda University. Physics Series. 2020. No. 1(97). P. 88-96. DOI: 10.31489/2020Ph1/88-96. EDN CMVRZW.
29. Okhotnikova E. S. Express-method of determination of the content of resins and asphaltenes in bitumens by thermal analysis / International Journal of Applied Engineering Research. 2015. Vol. 10, No. 24. P. 44758 - 44763. EDN WPDVMB.
30. Небратенко Д.Ю., Жемерикин А.Н., Лямкин Д.И. Исследование свойств крупнотоннажных продуктов лесохимии - пластификаторов дорожных битумов / Вестник МГСУ. 2025. Т. 20. Вып. 1. С. 73–83. DOI: 10.22227/1997-0935.2025.1.73-83
Nebratenko D.Yu., Zhemerikin A.N., Lyamkin D.I. Investigation of the properties of large-tonnage products of forestry chemistry - plasticizers of road bitumen / Bulletin of MGSU. 2025. Vol. 20. Issue 1. P. 73-83
31. Løhre C., K. Mike, Barth T. Organosolv extraction of softwood combined with lignin-to-liquid-solvolysis as a semi-continuous percolation reactor / Biomass and Bioenergy. 2017. April. DOI:10.1016/j.biombioe.2017.02.014
32. Семенычева Л.Л., Маврина Е.А., Ильичев И.С., Щепалов А.А. Анализ свойств таллового пека как исходного сырья для получения связующего пека анодной массы электролизеров для приготовления алюминия / Химия растительного сырья, 2014, № 4, С. 229-233. DOI: 10.14258/jcprm201404309
Semenycheva L.L., Mavrina E.A., Ilyichev I.S., Shchepalov A.A. Analysis of the properties of tall pitch as a raw material for the production of a binding pitch of the anode mass of electrolyzers for the preparation of aluminum / Chemistry of vegetable raw materials, 2014, No. 4, P. 229-233
33. Пискунов И. В., Харпаев А. В., Башкирцева Н. Ю., Рожков И.М. Основные тенденции в производстве и применении битумных материалов / Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт, 2021. № 11, С. 3-16
Piskunov I. V., Harpaev A.V., Bashkirtseva N. Yu., Rozhkov I.M. The main trends in the production and application of bitumen materials / Oil refining and petrochemistry. Scientific and technical achievements and best practices, 2021. No. 11, P. 3-16
34. Хозин, В.Г., Низамов Р.К., Старовойтова И.А., Зыкова Е.С., Аюпов Д.А., Эльрефаи А.Э.М.М Аномальные эффекты изменения вязкости эпоксидных смол и пластичности битума при введении углеродных нанотрубок / Строительные материалы. 2019. №1-2. С. 11-15
Khozin, V.G., Nizamov, R.K., Starovoitova, I.A., Zykova, E.S., Ayupov, D.A., Elrefai, A.E.M.M. Anomalous effects of changes in the viscosity of epoxy resins and the plasticity of bitumen during the introduction of carbon nanotubes / Building Materials. 2019. No. 1-2. P. 11-15.
35. Аюпов Д.А., Казакулов Р.И. Наномодифицированные полимерно-битумные вяжущие / Строительные материалы. 2023. № 1-2. С. 82-86
Ayupov D.A., Kazakulov R.I. Nanomodified polymer-bitumen binders / Building Materials. 2023. No. 1-2. P. 82-86.

Информация об авторах

Небратенко Дмитрий Юрьевич, кандидат химических наук, доцент, Российский университет транспорта, Национальный исследовательский московский государственный строительный университет, Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, г. Москва, Российская Федерация
E-mail: nebratenko@mail.ru, ORCID: 0000-0002-3607-8876

Кондакова Наталья Николаевна, инженер, Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, г. Москва, Российская Федерация
E-mail: kondakova.n.n@muctr.ru, ORCID: 0000-0002-7477-2279

Ильичева Наталья Николаевна, инженер, Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, г. Москва, Российская Федерация
E-mail: ilicheva.n.n@muctr.ru

Лямкин Дмитрий Иванович, кандидат технических наук, доцент, Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, г. Москва, Российская Федерация
E-mail: liamkin.d.i@muctr.ru

Петров Владимир Анатольевич, доктор технических наук, профессор, Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, г. Москва, Российская Федерация
E-mail: petrov.v.an@muctr.ru, ORCID: 0000-0003-4292-2575

Information about the authors

Dmitrii Yu. Nebratenko, Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor, Russian University of Transport, National Research Moscow State University of Civil Engineering, D.I. Mendeleev Russian University of Chemical Technology, Moscow, Russian Federation
E-mail: nebratenko@mail.ru, ORCID: 0000-0002-3607-8876

Natalia N. Kondakova, Engineer, D.I. Mendeleev Russian University of Chemical Technology, Moscow, Russian Federation
E-mail: kondakova.n.n@muctr.ru, ORCID: 0000-0002-7477-2279

Natalia N. Ilyicheva, Engineer, D.I. Mendeleev Russian University of Chemical Technology, Moscow, Russian Federation
E-mail: ilicheva.n.n@muctr.ru

Dmitrii I. Lyamkin, Candidate of Technical Sciences, Associate Professor, D.I. Mendeleev Russian University of Chemical Technology, Moscow, Russian Federation
E-mail: liamkin.d.i@muctr.ru

Vladimir A. Petrov, Doctor of Technical Sciences, Professor, D.I. Mendeleev Russian University of Chemical Technology, Moscow, Russian Federation.
E-mail: petrov.v.an@muctr.ru, ORCID: 0000-0003-4292-2575

Дата поступления: 04.03.2025 *Дата принятия: 16.05.2025*