

Исследование свойств крупнотоннажных продуктов лесохимии как пластификаторов дорожных битумов

Дмитрий Юрьевич Небрatenко¹, Александр Николаевич Жемерикин²,
Дмитрий Иванович Лямкин²

¹ Российский университет транспорта (РУТ (МИИТ)); г. Москва, Россия;

² Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева (РХТУ им. Д.И. Менделеева);
г. Москва, Россия

АННОТАЦИЯ

Введение. Повышение транспортной нагрузки на автомобильные дороги вследствие роста грузоперевозок автомобильным транспортом и смещения деловой активности в области Урала, Сибири и Дальнего Востока требуют обеспечения удовлетворительных межремонтных сроков покрытий автомобильных дорог в жестких природно-климатических условиях. При этом планомерное увеличение глубины переработки нефти приводит к снижению содержания предельных низкомолекулярных углеводородов в составе битумов нефтяных дорожных вязких окисленных, повсеместно применяющихся на территории нашей страны. Поэтому все более актуальной становится задача повышения низкотемпературных характеристик битума и модифицированных вяжущих на его основе. Перспективным во многих отношениях является применение для указанных целей побочных продуктов лесопереработки и лесохимии, производство которых сосредоточено в основном в регионах, где требуются марки битумов с повышенной морозостойкостью.

Материалы и методы. В качестве исследуемых материалов рассмотрены традиционные для России битумы нефтяные дорожные вязкие окисленные марки БНД 70/100 и образцы пека таллового, крупнотоннажно получающегося в ходе лесопереработки на ряде отечественных предприятий. С целью определения специфических для исследуемых образцов физико-механических характеристик были использованы методы дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрического анализа.

Результаты. Представлены результаты комплексных исследований возможности применения растительных пластификаторов — продуктов лесопереработки и лесохимии в качестве регуляторов физико-механических свойств комплексных дорожных вяжущих, термогравиметрический анализ компонентного состава битумов, а также товарных продуктов лесопереработки.

Выводы. Разработанные на основании комплекса проведенных практических исследований рекомендации позволяют прогнозировать улучшение эксплуатационных показателей смесевых вяжущих при изменении их физико-химического состава на этапе подготовки к производству асфальтобетонных смесей.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: битумы нефтяные дорожные, талловый пек, дифференциальная сканирующая калориметрия, термогравиметрический анализ

ДЛЯ ЦИТИРОВАНИЯ: Небрatenко Д.Ю., Жемерикин А.Н., Лямкин Д.И. Исследование свойств крупнотоннажных продуктов лесохимии как пластификаторов дорожных битумов // Вестник МГСУ. 2025. Т. 20. Вып. 1. С. 73–83. DOI: 10.22227/1997-0935.2025.1.73-83

Автор, ответственный за переписку: Дмитрий Юрьевич Небрatenко, nebratenko@mail.ru.

Investigation of the properties of large-tonnage products of forest chemistry as plasticizers of road bitumen

Dmitry Yu. Nebratenko¹, Alexander N. Zhemerikin², Dmitry I. Lyamkin²

¹ Russian University of Transport (RUT (MIIT)); Moscow, Russian Federation;

² D.I. Mendeleev Russian University of Chemical Technology; Moscow, Russian Federation

ABSTRACT

Introduction. An increase in the transport load on highways due to the growth of freight transportation by road and shift of business activity in the Urals, Siberia and the Far East require ensuring satisfactory inter-repair terms of road surfaces in harsh natural and climatic conditions. At the same time, a systematic increase in the depth of oil refining leads to a decrease in the content of marginal low molecular weight hydrocarbons in the composition of oxidized petroleum bitumen, which are widely used in our country. Therefore, the task of increasing the low-temperature characteristics of bitumen and modified binders based on it is becoming more and more urgent. Promising in many respects is the use of by-products of wood processing and forestry chemistry for the above purposes, the production of which is concentrated mainly in regions where frost-resistant bitumen grades are required.

Materials and methods. As the materials under study, we considered the traditional Russian bitumen oil road oxidized grades BND 70/100 and specimens of tall pitch, which is produced in large quantities during wood processing at a number of domestic enterprises. Methods of differential scanning calorimetry and thermogravimetric analysis were used to determine the physico-mechanical characteristics specific to the studied specimens.

Results. The paper presents the results of comprehensive studies of the possibility of using plant plasticizers — products of wood processing and forestry chemistry as regulators of the physico-mechanical properties of complex road binders, thermogravimetric analysis of the component composition of bitumen, as well as commercial products of wood processing.

Conclusions. The recommendations developed on the basis of a set of practical studies allow us to predict an improvement in the performance of mixed binders when their physico-chemical composition changes at the stage of preparation for the production of asphalt concrete mixtures.

KEYWORDS: road oil bitumen, tall pitch, differential scanning calorimetry, thermogravimetric analysis

FOR CITATION: Nebratenko D.Yu., Zhemerikin A.N., Lyamkin D.I. Investigation of the properties of large-tonnage products of forest chemistry as plasticizers of road bitumen. *Vestnik MGSU* [Monthly Journal on Construction and Architecture]. 2025; 20(1):73-83. DOI: 10.22227/1997-0935.2025.1.73-83 (rus.).

Corresponding author: Dmitry Yu. Nebratenko, nebratenko@mail.ru.

ВВЕДЕНИЕ

Большая территория Российской Федерации объясняет постоянную потребность в расширении сети транспортного сообщения: водных (речной и морской), авиационных и наземных (автомобильный и железнодорожный) видов транспорта. Однако очевидно, что наиболее востребованными для подавляющего большинства населения страны остается автомобильный транспорт. Для обеспечения надежного и безопасного дорожного движения необходимо улучшать не только технические характеристики автомобилей и автобусов, повышать культуру обслуживания и эксплуатации автотранспорта, но и обращать постоянное внимание на состояние российских автомобильных дорог [1–3].

Решающим компонентом для обеспечения прочности, монолитности, водо- и морозостойкости, и других технологических и эксплуатационных показателей автомобильных дорог является битумное вяжущее, состав которого характеризует конечные свойства асфальтобетонного покрытия в течение всего срока его службы. Для России, где значительная часть территории расположена в суровых климатических условиях, низкотемпературные показатели вяжущих имеют решающее значение, поскольку, наряду с колееобразованием, отвечают за увеличение межремонтных сроков дорожных покрытий [4, 5].

Битум — это натуральная или искусственная смесь углеводородов сложного переменного состава, содержащая примеси металлов, азота, серы и других элементов. Этот продукт имеет черный окрас и твердую или смолоподобную структуру. Разные виды битума используются в строительной сфере, лакокрасочном и химическом производстве и др. [6, 7]. Главное предназначение битумных вяжущих в асфальтобетонных смесях — соединение их компонентов: щебня, песка, минеральных элементов, при сохранении требуемых коэффициентов прочности и пластичности в широком температурном диапазоне эксплуатации [7–9].

Компонентный состав битума к настоящему моменту изучен достаточно хорошо. Набирающая

сегодня активность методология S.A.R.A. группирует из традиционных наиболее весомых классов компонентов (масла, смолы и асфальтены) в составе битумов четыре группы продуктов: насыщенные (Saturates), ароматические (Aromatics), смолы (Resins) и асфальтены (Asphaltenes). В начале XX в. SARA-анализ был предложен ученым-исследователем У. Ричардсоном, а затем усовершенствован И. Маркуссоном. Метод основан на разделении нефти на насыщенные углеводороды, ароматические соединения, смолы и асфальтены по их растворимости и полярности [10].

Насыщенные углеводороды не являются полярными и не содержат двойных связей. К ним относятся алканы с линейной или разветвленной основной цепью, а также циклоалканы (нафтены) [11]. Группа ароматических углеводородов включает производные структуры бензола. Советская научная школа дополнительно классифицировала ароматические углеводороды на моно-, ди- и триароматические соединения в зависимости от числа ароматических колец в молекуле [7, 9].

Смоляные компоненты битума, как правило, состоят из полярных макромолекул, содержащих гетероатомы: кислород, азот, серу и/или ряд других. По своей структуре смолы напоминают асфальтены, но отличаются существенно меньшей молекулярной массой. При этом нафтенновые кислоты, также входящие в состав битумов, рассматриваются как составляющие фракции смолы [12].

Асфальтены — наиболее высокомолекулярные соединения, составляющие традиционные окисленные битумы. Асфальтеновая фракция содержит большой процент гетероатомов (O, S, N и прочее) и металлоорганических компонентов (Ni, V, Fe и прочее). Они характеризуются молекулярной массой в диапазоне от 500 до 2000 г/моль [4, 5, 13].

Варьированием соотношения компонентных групп в битуме можно направленно влиять как на текущие свойства исходного битумного вяжущего, так и на их изменение в ходе эксплуатации дорог. На текущем этапе развития нефтедобычи и нефтепереработки наиболее экологически полезным вариантом регулиро-

вания показателей следует признать введение в состав нефтяных дорожных вяжущих товарных и/или не товарных продуктов лесопереработки/лесохимии, которые в настоящий момент утилизируются по большей части путем сжигания. Среди остаточных продуктов такого типа: талловый пек (ТП), дистиллированное (ДТМ) и легкое (ЛТМ) талловые масла, а также жирные кислоты таллового масла (ЖКТМ) [14–16].

Талловый пек представляет собой плавкий остаток от перегонки сырого таллового масла и является многотоннажным побочным продуктом сульфат-целлюлозного производства. Это вязкотекучее вещество темно-коричневого цвета, обладающее клеящими свойствами. Около 70 % пека составляют нейтральные и окисленные высокомолекулярные органические соединения, а оставшиеся 30 % — это смоляные и жирные кислоты, которые часто находятся в полимеризованном состоянии. Известно, что применение ТП позволяет улучшить сцепление битума с поверхностью каменных материалов основных пород [17–20].

Дистиллированное талловое масло — побочный продукт сульфатно-целлюлозного производства, представляет большой интерес для лесохимических и целлюлозно-бумажных предприятий. При увеличении в исходном растительном сырье доли лиственных пород в составе ДТМ возрастает содержание жирных кислот и нейтральных веществ [9, 10]. Под действием высокой температуры жирные кислоты ДТМ реагируют с высшими спиртами — главными компонентами нейтральных веществ, образуя труднолетучие эфиры [21, 22].

Жирные кислоты таллового масла — маслянистая жидкость светло-желтого цвета, состоящая из смеси высокомолекулярных ненасыщенных органических кислот (C18–C20). В состав смеси жирных кислот входят олеиновая, линолевая, линолиновая кислоты и их изомеры. Фракция жирных кислот получается после отделения фракций ТП, талловой каифоли и ДТМ [23–25].

Существенным аргументом в пользу использования растительных компонентов для регулирования показателей нефтяных дорожных битумов являются их ежегодная возобновляемость, а также возрастающий спрос на нефтяное сырье. Поэтому в настоящем исследовании для регулирования технических показателей битума был рассмотрен пек талловый, крупнотоннажно выпускаемый на шести предприятиях целлюлозно-бумажной промышленности — Котласском, Соломбальском, Сегежском ЦБК, Селенгинском ЦКК, Братском и Усть-Илимском ЛПК в ежегодном объеме порядка 25 тыс. т [20]. Доступность пластифицирующего компонента в регионах его исключительно важного применения также служит дополнительным аргументом для проведения широкого круга исследований влияния растительных компонентов на свойства смесевых систем на основе нефтяного битума.

Поэтому в ходе исследования была поставлена задача выполнения комплекса физико-механических и термогравиметрических испытаний как базового битума, так и использованного в работе потенциального пластификатора — таллового пека — с целью изучения совместимости нефтяного и растительного компонентов для получения вяжущего с целевым комплексом свойств.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В данном исследовании использовался битум нефтяной дорожный вязкий марки БНД 70/100 (АО «Газпромнефть – Московский НПЗ»), соответствующий требованиям ГОСТ 33133–2014 (табл. 1).

Второй компонент смеси — талловый пек — многотоннажный побочный продукт сульфат-целлюлозного производства, образующийся при перегонке таллового масла. Являясь доступным и относительно дешевым возобновляемым сырьем растительного происхождения и обладая ценными свойствами, ТП в настоящее время не находит достаточно квалифицированного применения, и значительная его часть утилизируется путем сжигания. Талловый пек, по-

Табл. 1. Паспортные показатели битума нефтяного дорожного вязкого БНД 70/100

Table 1. Passport parameters of BND 70/100

Глубина проникания иглы при температуре 25 °С 0,1 мм Needle penetration depth at 25 °C 0.1 mm	Температура размягчения по кольцу и шару, °С Softening temperature in ring and ball, °C	Растяжимость при 0 °С, см Extensibility, at 0 °C, cm	Температура хрупкости, °С Brittleness temperature, °C	Температура вспышки, °С Flash point, °C
81	49,0	3,7	–19	280

Табл. 2. Компонентный состав таллового пека (Котласский ЦБК) [20]

Table 2. The component composition of tall pitch (Kotlas pulp and paper mill) [20]

Смоляные кислоты, % масс. Resin acids, % by weight	Неомыляемые вещества, % масс. Unsaponifiable substances, % by weight	Окисленные продукты, % масс. Oxidized products, % by weight	Жирные кислоты, % масс. Fatty acids, % by weight
10–20	70–90	10–30	Остальное / Other

Табл. 3. Данные SARA-анализа образцов промышленной партии таллового пека*
Table 3. Data from the SARA analysis of specimens of an industrial batch of tall pitch*

Насыщенные углеводороды, % масс. Saturated hydrocarbons, % by weight	Ароматические углеводороды, % масс. Aromatic hydrocarbons, % by weight	Смолы, % масс. Resins, % by weight	Асфальтены*, % масс. Asphaltenes*, % by weight
0,150	0,263	97,131	2,456

Примечание: * — метод тонкослойной хроматографии, реализованный на приборе Iatroscan MK-6S, в соответствии со стандартом IP 469/01–2006 предназначен для определения содержания насыщенных, ароматических и полярных соединений в нефтепродуктах методом тонкослойной хроматографии с использованием ионно-плазменного детектора (ПИД)¹.
Note: * — thin-layer chromatography method implemented on the device Iatroscan MK-6S, in accordance with the standard IP 469/01–2006 is designed to determine the content of saturated, aromatic and polar compounds in petroleum products by thin-layer chromatography using ion-plasma detector (IPD)¹.

лучающийся после переработки лесоматериалов на Котласском ЦБК, представляет собой смесь следующего состава (табл. 2) [10].
По данным SARA-анализа (согласно стандарту IP 469/01–2006) использованного в работе ТП, преобладающими компонентами крупнотоннажного продукта являются полярные соединения средней молекулярной массы (табл. 3).
Физико-химические характеристики исследуемых смесевых образцов битума и пластификатора определены с использованием методов дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и термогравиметрического анализа (ТГА) на приборах DSC 851e и TGA 840e соответственно. Система термического анализа — STARe Mettler Toledo. Калибровка модуля DSC проводилась по индию и цинку [26].
Дифференциальная сканирующая калориметрия представляет собой метод термического анализа, ко-

торый определяет, как изменяется теплоемкость материала в зависимости от температуры. То есть метод основан на измерениях теплоемкости и тепловых эффектов в условиях нагревания/охлаждения образца с заданной скоростью [26, 27].
Термогравиметрический анализ — это экспериментальный метод, при котором масса образца непрерывно измеряется и рассматривается как функция температуры или времени [26–28].

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

ДСК-термограммы исследуемых образцов были записаны со скоростью 10 град/мин в интервале температур от –70 до +100 °С, измерительная ячейка продувалась воздухом со скоростью 50 мл/мин. Образцы массой от 20 до 35 мг помещали в алюминиевую кювету объемом 40 мкл, крышку кюветы завальцовывали.

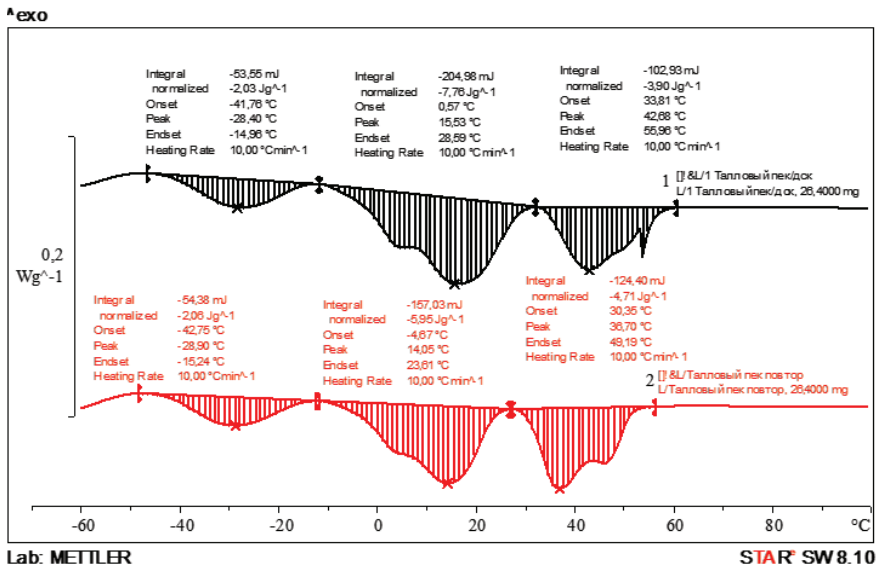


Рис. 1. ДСК-термограммы таллового пека: 1 — исходный образец; 2 — повторное сканирование
Fig. 1. DSC-thermograms of tall pitch: 1 — initial specimen; 2 — repeated scanning

¹ IP 469/01–2006. Determination of saturated, aromatic and polar compounds in petroleum products by thin layer chromatography and flame ionization detection : introduced in 2001. 10 p.

Табл. 4. Характеристические параметры эндотермических эффектов таллового пека

Table 4. Characteristic parameters of the endothermic effects of tall pitch

Пик/повтор Peak/repeat	Характеристические параметры / Characteristic parameters			
	$T_{\text{нач}}^{\circ}\text{C}$ $T_{\text{beg}}^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{пик}}^{\circ}\text{C}$ $T_{\text{peak}}^{\circ}\text{C}$	$\Delta H_{\text{пл}}^{\circ}\text{Дж/г}$ $\Delta H_{\text{melt,p}}^{\circ}\text{J/g}$	$T_{\text{кон}}^{\circ}\text{C}$ $T_{\text{end}}^{\circ}\text{C}$
1	-42/-43	-28/-29	2,0/2,0	-15/-15
2	0,6/-5	15,5/14	7,8/6	28/24
3	34/30	43/37	4/4,7	56/49

Ниже приведены термограммы образцов таллового пека (рис. 1) и битума нефтяного дорожного (рис. 2). На всех рисунках под номером 1 отображены термограммы, полученные в ходе первого сканирования образцов. Для образцов ТП и битума также проведено повторное сканирование тех же образцов с целью исключить влияние термической предыстории (кривые под номером 2).

В ходе нагрева сложных многокомпонентных смесевых композиций, которыми выступают все исследуемые в работе составы, могут происходить как физические процессы, связанные с фазовыми или релаксационными переходами, так и химические реакции. Они сопровождаются изменением энтальпии и теплоемкости, что позволяет их исследовать методом ДСК.

Процесс плавления ТП сопровождается поглощением тепла, т.е. это эндотермический процесс. Для типичных кристаллов низкомолекулярных соединений процесс плавления происходит при четко определенной температуре плавления и характеризуется величиной энтальпии плавления, которые являются константами для данного конкретного соединения. Однако ни температура, ни энтальпия плавления ТП константами не являются. Это связано с тем, что указанный образец, представляющий

собой многокомпонентную смесь остатков переработки растительного сырья с макромолекулами разной молекулярной массы и строения, и кристаллитов, образующих их структуру, может иметь переменный состав и разную степень упорядочения. Наличие в структуре ТП аморфных участков уменьшает значение энтальпии плавления в расчете на 1 г образца. На рис. 1 представлены термограммы плавления образца частично закристаллизовавшегося таллового пека. Его плавление сопровождается тремя эндотермическими интервалами (при температурных диапазонах минус 40–10 °С, 0–20 °С и 30–55 °С), причем пики 2 и 3 наиболее широкие и интенсивные. Это позволяет говорить о несколько большем содержании в исследуемом образце компонентов со средней и большей молекулярной массой.

На всех пиках можно отчетливо выделить точку перегиба, соответствующую началу процесса плавления. В этом случае вместо «истинной» температуры плавления низкомолекулярных веществ $T_{\text{пик}}$, соответствующей точке плавления, в данном случае определяют значение $T_{\text{пик}^{*}}$, отвечающее экстремуму на термограмме плавления. По физическому смыслу этой температуре соответствует максимальное количество декристаллизующегося вещества.

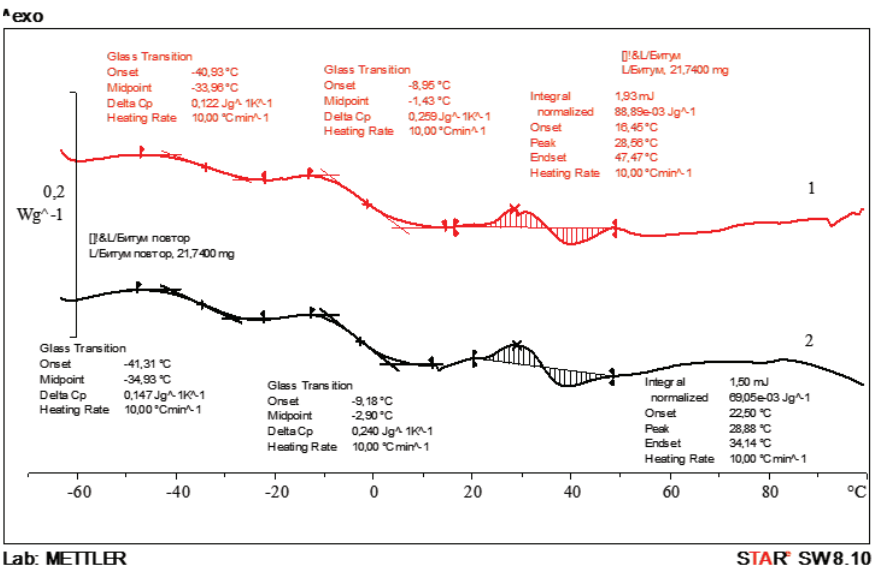


Рис. 2. ДСК-термограммы битума нефтяного дорожного БНД 70/100: 1 — исходный образец; 2 — повторное сканирование

Fig. 2. DSC-thermograms of bitumen of petroleum road BND 70/100: 1 — initial specimen; 2 — repeated scanning

На термограммах 1 и 2 ТП в интервале температур от -70 до $+100$ °С (рис. 1) присутствуют три эндотермических эффекта, связанных фазовыми переходами из стеклообразного/кристаллического в вязкое/вязкотекучее состояние различных фракций, входящих в состав пека. Для первой и второй кривой в поле графика приведены интегральные показатели для каждого из трех пиков: при $-28,4$ °С, при 18 и при $42,68$ °С.

При повторном сканировании все эффекты хорошо воспроизводятся. Небольшое смещение второго и третьего эффектов, возможно, связано с неполной кристаллизацией в ходе повторного охлаждения [29–32]. Характеристики указанных выше эффектов приведены в табл. 4.

Термограммы битума также имеют сложный характер, что связано с его многокомпонентным и переменным составом. Молекулы разных фракций нефтяного битума после охлаждения из расплава при комнатной температуре имеют различное время и кинетические условия для формирования надмолекулярных структур. Профиль термограммы свидетельствует о том, что в интервале температур от -70 до 120 °С термического разложения битума не происходит (рис. 2). В ходе проведения анализа ДСК-кривой подобного типа возможно несколько вариантов расположения базовых линий. При этом отмечается неоднозначность в идентификации термических эффектов и сомнительная адекватность их интерпретации [33, 34].

Предполагается, что температурный диапазон стеклования битумов обусловлен холодной кристаллизацией. Зафиксированные в «застеклованном» состоянии после быстрого охлаждения (от комнатной температуры) компоненты битума при медленном нагреве приобретают подвижность и быстро

формируют несовершенные кристаллы небольших размеров [34]. Подтверждением может служить сопоставительный анализ данных на рис. 2 и 3, на которых представлена повторная серия ДТА-кривой для того же образца битума нефтяного дорожного вязкого БНД 70/100. Однозначно интерпретировать различия сложно, однако необходимо отметить, что в исследованной области температур также происходит переход битума из твердого в вязкопластичное состояние. Иными словами, наблюдается размягчение вследствие плавления компонентов, составляющих битум. В данном случае (рис. 3) также было изменено положение базовой линии, что позволило более достоверно отобразить релаксационные процессы, происходящие с битумом в процессе нагревания/охлаждения. Предположительно каждому пику на ДТА-кривой соответствует изменение фазового состояния групп соединений определенного типа компонентного состава битумов: масел, смол и асфальтенов.

Анализ динамики формирования термических эффектов на ДСК-термограммах позволяет полагать, что интенсивность и форма низкотемпературной экзотермы на кривых определяется не только составом, но и количеством высоковязких/твердых углеводородов соответствующих фракций, кристаллизация которых обуславливает ее формирование.

Из анализа ДСК-термограмм видно, что процесс размягчения ТП заканчивается на несколько градусов ниже области плавления битума нефтяного дорожного, однако их ориентационно-кристаллизационные процессы протекают в близких температурных диапазонах. Отмеченное обстоятельство дает основание полагать, что прямое смешение ТП с нефтяным битумом не приведет к существенному изменению низкотемпературных показателей итогового битум-

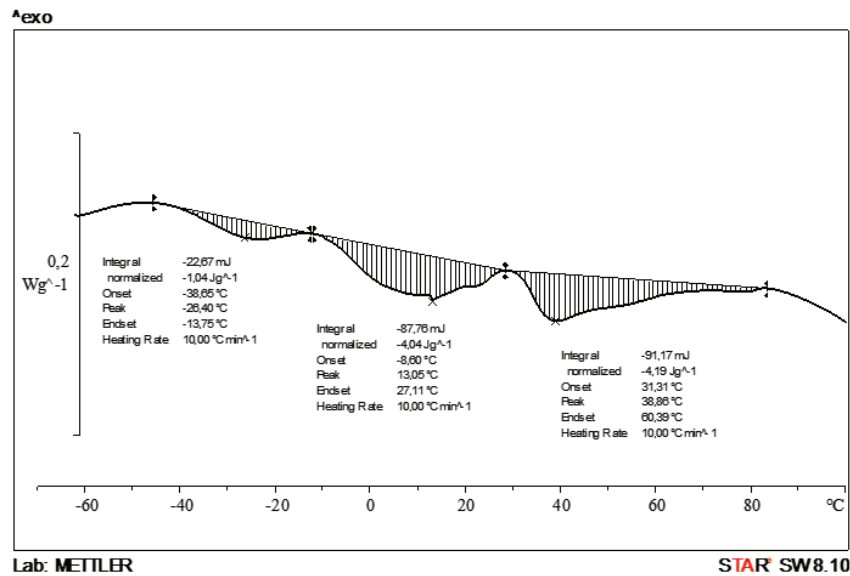


Рис. 3. Однопроходная ДСК-термограмма образца битума БНД 70/100

Fig. 3. Single-pass DSC-thermogram of BND 70/100 bitumen specimen

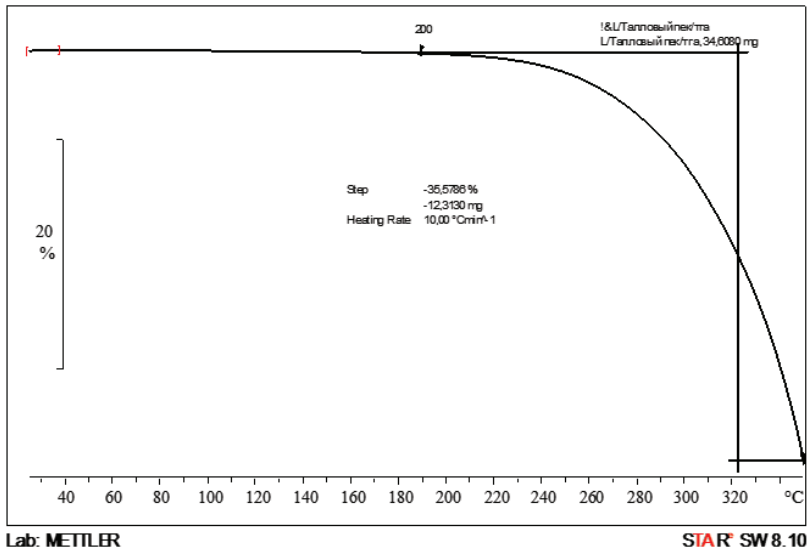


Рис. 4. ТГА-термограмма таллового пека
Fig. 4. TGA-thermogram of tall pitch

ного вяжущего. Однако, учитывая тенденцию по перемещению дорожно-строительных объектов в область северных территорий России, даже понижение температуры растрескивания дорожных вяжущих на 3–5 °С вызовет интерес к такому улучшенному продукту со стороны отраслевых подрядных организаций.

На втором этапе исследований были определены характеристики исследуемых образцов с использованием метода ТГА на приборе TGA 840e системы термического анализа STARe швейцарской фирмы Mettler Toledo в диапазоне температур 25–350 °С при скорости нагрева 10 °С/мин. Исследуемые образцы массой 20–30 мг помещались в открытую кювету из оксида алюминия объемом 70 мл.

В отличие от полимеров с известным химическим составом и строением, стабильными физико-химическими показателями и прогнозируемой деградацией, окисленные нефтяные дорожные битумы и их композиции представляют собой сложную смесь олигомерных продуктов переработки нефти, прежде всего: органические низкомолекулярные масла, нефтяные смолы и асфальтеновые комплексы. Метод ТГА расширяет возможности оценки долговечности нефтяных дорожных битумов различного состава точными методами исследований.

На рис. 4 приведена термограмма термогравиметрического анализа образца ТП. Начало термоокислительной деградации образца находится в области 200–220 °С, что свидетельствует о его достаточно высокой термо-

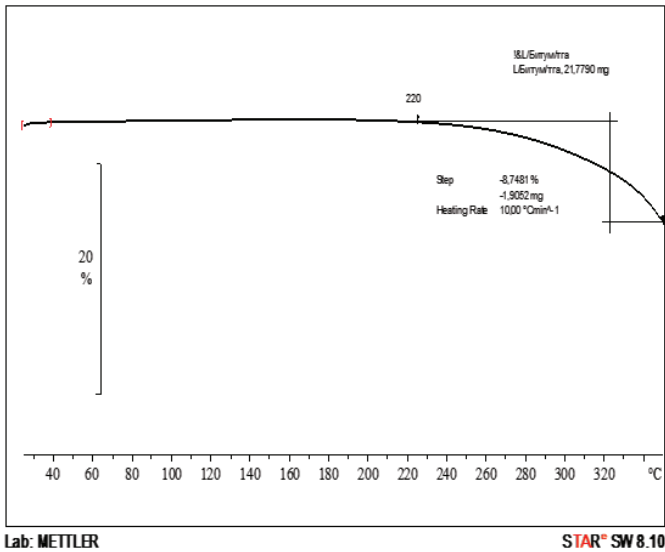


Рис. 5. ТГА-термограмма окисленного дорожного битума БНД 70/100 в среде азота
Fig. 5. TGA-thermogram of oxidized road bitumen BND 70/100 in nitrogen medium

стабильности и о позднем начале глубоких изменений химического состава таллового пека с образованием новых конденсированных высокомолекулярных соединений и последующем активном кислородном старении исследуемого образца ТП (потеря массы 35,6 %).

На рис. 5 представлена ТГА-термограмма образца битума нефтяного дорожного вязкого марки БНД 70/100 в среде азота.

Термограмма потери массы битума (рис. 5) показывает, что основная потеря массы (8, 7 %) происходит в один этап в температурном интервале от 220 до 350 °С с последующим образованием при 450 °С примерно 16–18 % остатка, термостабильного в инертной атмосфере, что хорошо согласуется с данными ранее проведенных исследований [34]. Указанный интервал может возрасти в случае изменения условий переработки и хранения как таллового пека, так и нефтяного битума. Таким образом, термостабильность товарного битума выше, чем аналогичный показатель для таллового пека.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании сводного анализа результатов проведенных исследований можно сделать вывод

о принципиальной возможности положительного влияния на свойства битума нефтяного дорожного вязкого БНД 70/100 представленных для исследования репрезентативных образцов ТП. Установлено, что плавление пека таллового заканчивается на несколько градусов ниже области плавления битума нефтяного дорожного, при этом их ориентационно-кристаллизационные процессы протекают в близких температурных диапазонах. Это позволяет сделать вывод о совместимости указанных растительных компонентов с традиционными высоковязкими нефтяными продуктами.

Область дальнейших исследований должна быть направлена на изучение свойств смесей вязких товарных и нетоварных продуктов лесопереработки и лесохимии и оптимизации их итогового состава, оценку влияния указанных пластификаторов непосредственно на свойства битумов нефтяных дорожных разных марок и разных производителей и определение закономерностей их влияния на конечные свойства смесевых вяжущих на основе битума, изучение взаимодействия пластификаторов и высокомолекулярных компонентов полимерно-битумных вяжущих и асфальтобетонных смесей на их основе.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Дубина С.И., Кандрашин В.Г. Качество российских автомобильных дорог // Транспорт Российской Федерации. Журнал о науке, практике, экономике. 2006. № 2 (2). С. 48–50. EDN KDNKIZ.
2. Ерофеев В.Т., Ликомаскина М.А., Афонин В.В., Архипова А.И. Стойкость асфальтобетонов в условиях воздействия биосреды // Вестник МГСУ. 2022. Т. 17. № 10. С. 1358–1371. DOI: 10.22227/1997-0935.2022.10.1358-1371. EDN SKBEFD.
3. Inozemtcev S.S., Korolev E.V. Mineral carriers for nanoscale additives in bituminous concrete // Advanced Materials Research. 2014. Vol. 1040. Pp. 80–85. DOI: 10.4028/www.scientific.net/amr.1040.80
4. Гохман Л.М. Дорожный полимерасфальтобетон. М.: Экон-Информ, 2017. 477 с.
5. Chen M., Javilla B., Hong W., Pan C., Riara M., Mo L. et al. Rheological and Interaction Analysis of Asphalt Binder, Mastic and Mortar // Materials. 2019. Vol. 12. Issue 1. P. 128. DOI: 10.3390/ma12010128
6. Lesueur D. The colloidal structure of bitumen: Consequences on the rheology and on the mechanisms of bitumen modification // Advances in Colloid and Interface Science. 2009. Vol. 145. Issue 1–2. Pp. 42–82. DOI: 10.1016/j.cis.2008.08.011
7. Колбановская А.С., Михайлов В.В. Дорожные битумы. М.: Транспорт, 1973. 261 с.
8. Schaur A., Unterberger S., Lackner R. Impact of molecular structure of SBS on thermomechanical properties of polymer modified bitumen // European Polymer

Journal. 2017. Vol. 96. Pp. 256–265. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2017.09.017

9. Kök B.V., İrhan B., Yılmaz M., Yalçın E. Research on the rheological properties of bitumen modified with waste photopolymer // Construction and Building Materials. 2022. Vol. 346. P. 128446. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2022.128446

10. Сафина И.Р., Ибрагимова Д.А., Яушев Э.А., Хисмиев Р.Р. Применение метода SARA-анализа для характеристики нефтяных дисперсных систем // Вестник Казанского технологического университета. 2014. Т. 17. № 24. С. 212–213. EDN THNJPH.

11. Adams J.J., Rovani J.F., Planche J.-P., Loveridge J., Literati A., Shishkova I. et al. SAR-AD Method to Characterize Eight SARA Fractions in Various Vacuum Residues and Follow Their Transformations Occurring during Hydrocracking and Pyrolysis // Processes. 2023. Vol. 11. Issue 4. P. 1220. DOI: 10.3390/pr11041220

12. Иванова Л.В., Буров Е.А., Кошелев В.Н. Асфальтосмолопарафиновые отложения в процессах добычи, транспорта и хранения // Электронный научный журнал Нефтегазовое дело. 2011. № 1. С. 268–284. EDN OOVKYV.

13. Абдрафикова И.М., Каюкова Г.П., Вандюкова И.И., Морозов В.И., Губайдуллин А.Т. Фракционный состав асфальтенов из природных битумов пермских отложений Татарстана // Вестник Казанского технологического университета. 2011. № 3. С. 180–186. EDN NDPLCP.

14. Прокопович С.С. Система учета лесных ресурсов в составе национального богатства страны: оценка состояния и перспективы развития // Труды БГТУ. Экономика и управление. 2011. № 7. С. 102–105. EDN SQTLQT.

15. Zhang R., Wang H., You Z., Jiang X., Yang X. Optimization of bio-asphalt using bio-oil and distilled water // Journal of Cleaner Production. 2017. Vol. 165. Pp. 281–289. DOI: 10.1016/j.jclepro.2017.07.154

16. Ферару Г.С. Эколого-экономические аспекты образования и переработки отходов (на примере лесопромышленного комплекса) // Международный научный журнал Альтернативная энергетика и экология. 2010. № 2 (82). С. 86–99. EDN MJBGVZV.

17. Головин А.И., Трофимов А.Н., Узлов Г.А. и др. Лесохимические продукты сульфатно-целлюлозного производства. М. : Лесн. промышленность, 1988. 286 с.

18. Исмаилов Р.М., Радбиль А.Б., Радбиль Б.А. Модифицирование таллового пека параформальдегидом // Химия растительного сырья. 2003. № 2. С. 59–64. EDN HYPXXR.

19. 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 производства алюминия // Химия растительного сырья. 2014. № 4. С. 229–233. EDN TQBWVJ.

20. Исмаилов Р.М., Радбиль А.Б., Радбиль Б.А. Пути квалифицированного использования таллового пека // Химия растительного сырья. 2004. № 2. С. 73–76. EDN HYPYUJ.

21. Chen G., Zhang B., Zhao J., Chen H. Improved process for the production of cellulose sulfate using sulfuric acid/ethanol solution // Carbohydrate Polymers. 2013. Vol. 95. Issue 1. Pp. 332–337. DOI: 10.1016/j.carbpol.2013.03.003

22. Zhang K. et al. Synthesis of carboxyl cellulose sulfate with various contents of regioselectively introduced sulfate and carboxyl groups // Carbohydrate Polymers. 2010. Vol. 82. Issue 1. Pp. 92–99.

23. Пижурич А.А., Пижурич А.А. Основы научных исследований в деревообработке. М. : МГУЛ, 2005. 304 с. EDN QNJGPF.

24. Schweiger R.G. New cellulose sulfate derivatives and applications // Carbohydrate Research. 1979. Vol. 70. Issue 2. Pp. 185–198. DOI: 10.1016/S0008-6215(00)87099-8

25. Курзин А.В., Евдокимов А.Н., Трифонова А.Д., Курзина О.С. Получение сопряженных жирных кис-

лот таллового масла // Химия растительного сырья. 2011. № 2. С. 183–184. EDN OCQQYR.

26. Ситникова В.Е., Пономарева А.А., Успенская М.В. Методы термического анализа : учебное пособие. СПб. : ИТМО, 2021. 152 с. EDN SXYAMM.

27. Дудочкина Е.А., Лямкин Д.И., Черкашин П.А., Жемерикин А.Н. Структурно-механические свойства высоконаполненных полиолефиновых композиций для кабельного заполнения // Успехи в химии и химической технологии. 2013. Т. 27. № 2 (142). С. 126–130. EDN RNJNON.

28. Скрозников С.В., Лямкин Д.И., Рудаков Г.Ф., Прокофьева И.А., Жемерикин А.Н., Кобец А.В. и др. Особенности эксплуатационных свойств кабельных изделий с полимерным заполнением // Успехи в химии и химической технологии. 2012. Т. 26. № 3 (132). С. 34–37. EDN RCCFSZ.

29. Аскадский А.А. Количественный анализ влияния химического строения на физические свойства полимеров // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. 1995. Т. 37. № 2. С. 332–357.

30. Notani M.A., Nejad F.M., Fini E.H., Hajikarimi P. Low-Temperature Performance of Toner-Modified Asphalt Binder // Journal of Transportation Engineering, Part B: Pavements. 2019. Vol. 145. Issue 3. P. 04019022. DOI: 10.1061/JPEODX.0000123

31. Sandrasagra J., Ma J., Hesp S.A.M. Understanding the field performance of asphalt binders in continental climates through modulated differential scanning calorimetry // Construction and Building Materials. 2023. Vol. 391. P. 131857. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2023.131857

32. Ding H., Hesp S.A.M. Another look at the use of modulated differential scanning calorimetry to study thermoreversible aging phenomena in asphalt binders // Construction and Building Materials. 2021. Vol. 267. P. 121787. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2020.121787

33. Фролов И.Н., Баширцева Н.Ю., Зиганшин М.А., Фирсин А.А. Особенности идентификации низкотемпературных термических эффектов на ДСК термограммах битумов // Вестник Технологического университета. 2016. Т. 19. № 18. С. 58–61. EDN WYBRZZ.

34. Frolov I.N., Firsin A.A., Okhotnikova E.S., Yusupova T.N., Ziganshin M.A. The study of bitumen by differential scanning calorimetry: the interpretation of thermal effects // Petroleum Science and Technology. 2019. Vol. 37. No. 4. Pp. 417–424. DOI: 10.1080/10916466.2018.1550499. EDN CQYTWV.

Поступила в редакцию 11 июля 2024 г.

Принята в доработанном виде 19 июля 2024 г.

Одобрена для публикации 27 ноября 2024 г.

ОБ АВТОРАХ: **Дмитрий Юрьевич Небрatenko** — кандидат химических наук, доцент кафедры автомобильных дорог, аэродромов, оснований и фундаментов Института пути, строительства и сооружений; **Российский**

университет транспорта (РУТ (МИИТ)); 127994, г. Москва, ул. Образцова, д. 9, стр. 9; РИНЦ ID: 8398-9130, ResearcherID: ACW-3832-2022, ORCID: 0000-0002-3607-8876; nebratenko@mail.ru;

Александр Николаевич Жемерикин — кандидат технических наук, кафедра химии высокомолекулярных соединений; **Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева (РХТУ им. Д.И. Менделеева)**; 125047, г. Москва, Миусская площадь, д. 9, стр. 1; zhan170961@mail.ru;

Дмитрий Иванович Лямкин — кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры химии высокомолекулярных соединений; **Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева (РХТУ им. Д.И. Менделеева)**; 125047, г. Москва, Миусская площадь, д. 9, стр. 1; РИНЦ ID: 4083-9535; nat.liamkina@yandex.ru.

Вклад авторов: все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

REFERENCES

1. Dubina S.I., Kandrashin V.G. The quality of Russian highways. *Transport of the Russian Federation*. 2006; 2(2):48-50. EDN KDNKIZ. (rus.).
2. Erofeev V.T., Likomaskina M.A., Afonin V.V., Arkhipova A.I. A study on resistance of asphalt concrete exposed to the effect of mycelial fungi. *Vestnik MGSU* [Monthly Journal on Construction and Architecture]. 2022; 17(10):1358-1371. DOI: 10.22227/1997-0935. 2022.10.1358-1371. EDN SKBEFD. (rus.).
3. Inozemtcev S.S., Korolev E.V. Mineral carriers for nanoscale additives in bituminous concrete. *Advanced Materials Research*. 2014; 1040:80-85. DOI: 10.4028/www.scientific.net/amr.1040.80
4. Gokhman L.M. *Road polymerasfalt concrete*. Moscow, Ekon-Inform, 2017; 477. (rus.).
5. Chen M., Javilla B., Hong W., Pan C., Rirara M., Mo L. et al. Rheological and Interaction Analysis of Asphalt Binder, Mastic and Mortar. *Materials*. 2019; 12(1):128. DOI: 10.3390/ma12010128
6. Lesueur D. The colloidal structure of bitumen: Consequences on the rheology and on the mechanisms of bitumen modification. *Advances in Colloid and Interface Science*. 2009; 145(1-2):42-82. DOI: 10.1016/j.cis. 2008.08.011
7. Kolbanovskaya A.S., Mikhailov V.V. *Road bitumen*. Moscow, Transport, 1973; 261. (rus.).
8. Schaur A., Unterberger S., Lackner R. Impact of molecular structure of SBS on thermomechanical properties of polymer modified bitumen. *European Polymer Journal*. 2017; 96:256-265. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2017.09.017
9. Kök B.V., İrhan B., Yılmaz M., Yalçın E. Research on the rheological properties of bitumen modified with waste photopolymer. *Construction and Building Materials*. 2022; 346:128446. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2022.128446
10. Safina I.R., Ibragimova D.A., Yakushev E.A., Ismiev R.R. Application of the SARA analysis method to characterize oil dispersed systems. *Bulletin of the Kazan Technological University*. 2014; 17(24):212-213. EDN THHJPH. (rus.).
11. Adams J.J., Rovani J.F., Planche J.-P., Lovelidge J., Literati A., Shishkova I. et al. SAR-AD Method to Characterize Eight SARA Fractions in Various Vacuum Residues and Follow Their Transformations Occurring during Hydrocracking and Pyrolysis. *Processes*. 2023; 11(4):1220. DOI: 10.3390/pr11041220
12. Ivanova L.V., Burov E.A., Koshelev V.N. Asphaltene-resin-paraffin deposits in the processes of oil production, transportation and storage. *Oil and Gas Business*. 2011; 1:268-284. EDN OOVKYV. (rus.).
13. Abdrafikova I.M., Kayukova G.P., Vandyukova I.I., Morozov V.I., Gubaidullin A.T. Fractional composition of asphaltenes from natural bitumen of Permian deposits of Tatarstan. *Bulletin of the Kazan Technological University*. 2011; 3:180-186. EDN NDPLCP. (rus.).
14. Prokopovich S. Accounting system as part of forest resources national wealth: assessment and prospects. *Proceedings of BSTU. No. 7. Economics and Management*. 2011; 7:102-105. EDN SQTLLQ. (rus.).
15. Zhang R., Wang H., You Z., Jiang X., Yang X. Optimization of bio-asphalt using bio-oil and distilled water. *Journal of Cleaner Production*. 2017; 165:281-289. DOI: 10.1016/j.jclepro.2017.07.154
16. Feraru G.S. The ecological-economic aspects of the waste generation and processing (on an example of a timber industry complex). *International Scientific Journal for Alternative Energy and Ecology*. 2010; 2(82):86-99. EDN MJBGVZ. (rus.).
17. Golovin A.I., Trofimov A.N., Uzov G.A. et al. *Forest chemical products of sulfate-cellulose production*. Moscow, Forestry industry, 1988; 288. (rus.).
18. Ismagilov R.M., Radbil' A.B., Radbil' B.A. Modification of tall pitch with paraformaldehyde. *Chemistry of Plant Raw Materials*. 2003; 2:59-64. EDN HYPXXR. (rus.).
19. Semenicheva L.L., Mavrina E.A., Il'ichev I. S., Shchepalov A.A. Analysis of the properties of tall pitch as a raw material for obtaining a binder pitch of the anode mass of electrolyzers for the production of aluminum. *Chemistry of Plant Raw Materials*. 2014; 4:229-233. EDN TQBWWJ. (rus.).

20. Ismagilov R.M., Radbil' A.B., Radbil' B.A. Ways of qualified use of tall pitch. *Chemistry of Plant Raw Materials*. 2004; 2:73-76. EDN HYPYUJ. (rus.).
21. Chen G., Zhang B., Zhao J., Chen H. Improved process for the production of cellulose sulfate using sulfuric acid/ethanol solution. *Carbohydrate Polymers*. 2013; 95(1):332-337. DOI: 10.1016/j.carbpol.2013.03.003
22. Zhang K. et al. Synthesis of carboxyl cellulose sulfate with various contents of regioselectively introduced sulfate and carboxyl groups. *Carbohydrate Polymers*. 2010; 82(1):92-99.
23. Pyzhurin A.A., Pyzhurin A.A. *Fundamentals of scientific research in woodworking*. Moscow, MSUL, 2005; 304. EDN QNJGPF. (rus.).
24. Schweiger R.G. New cellulose sulfate derivatives and applications. *Carbohydrate Research*. 1979; 70(2):185-198. DOI: 10.1016/S0008-6215(00)87099-8
25. Kurzina A.V., Evdokimov A.N., Trifonova A.D., Kurzina O.S. Obtaining conjugated fatty acids of tall oil. *Chemistry of Plant Raw Materials*. 2011; 2:183-184. EDN OCQQYR. (rus.).
26. Sitnikova V.E., Ponomareva A.A., Uspenskaya M.V. *Methods of thermal analysis*. St. Petersburg, ITMO, 2021; 152. EDN SXYAMM. (rus.).
27. Dudochkina E.A., Lyamkin D.I., Cherkashin P.A., Jemerikin A.N. Structure-mechanical properties of hight filled polyolethen compauds for cable filling. *Advances in Chemistry and Chemical Technology*. 2013; 27(2):(142):126-130. EDN RNJNON. (rus.).
28. Skroznikov S.V., Lyamkin D.I., Rudakov G.F., Prokof'eva I.A., Zhemerikin A.N., Kobets AV. et al. Features of the operational properties of cable products with a polymer filler. *Advances in Chemistry and Chemical Technology*. 2012; 26(3):(132):34-37. EDN RCCFSZ. (rus.).
29. Askadskii A.A. Structure-Property Relationships in Polymers: Quantitative Analysis. *High-molecular compounds. Series B*. 1995; 37(2):332-357. (rus.).
30. Notani M.A., Nejad F.M., Fini E.H., Hajikarimi P. Low-Temperature Performance of Toner-Modified Asphalt Binder. *Journal of Transportation Engineering, Part B: Pavements*. 2019; 145(3):04019022. DOI: 10.1061/JPEODX.0000123
31. Sandrasagra J., Ma J., Hesp S.A.M. Understanding the field performance of asphalt binders in continental climates through modulated differential scanning calorimetry. *Construction and Building Materials*. 2023; 391:131857. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2023.131857
32. Ding H., Hesp S.A.M. Another look at the use of modulated differential scanning calorimetry to study thermoreversible aging phenomena in asphalt binders. *Construction and Building Materials*. 2021; 267:121787. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2020.121787
33. Frolov I.N., Bashkirtseva N.Yu., Ziganshin M.A., Firsin A.A. Features of identification of low-temperature thermal effects on DSC thermograms of bitumen. *Bulletin of the Technological University*. 2016; 19(18):58-61. EDN WYBRZZ. (rus.).
34. Frolov I.N., Firsin A.A., Okhotnikova E.S., Yusupova T.N., Ziganshin M.A. The study of bitumen by differential scanning calorimetry: the interpretation of thermal effects. *Petroleum Science and Technology*. 2019; 37(4):417-424. DOI: 10.1080/10916466.2018.1550499. EDN CQYTWV.

Received July 11, 2024.

Adopted in revised form on July 19, 2024.

Approved for publication on November 27, 2024.

BIONOTES: **Dmitry Yu. Nebratenko** — Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor of the Department of Highways, Airfields, Foundations and Foundations of the Institute of Track, Construction and Structures; **Russian University of Transport (RUT (MIIT))**; build. 9, 9 Obraztsova st., Moscow, 127994, Russian Federation; ID RSCI: 8398-9130, ResearcherID: ACW-3832-2022, ORCID: 0000-0002-3607-8876; nebratenko@mail.ru;

Alexander N. Zhemerikin — Candidate of Technical Sciences, Department of Chemistry of High Molecular Weight Compounds; **D.I. Mendeleev Russian University of Chemical Technology**; build. 1, 9 Miusskaya square, Moscow, 125047, Russian Federation; zhan170961@mail.ru;

Dmitry I. Lyamkin — Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor, Associate Professor of the Department of Chemistry of High Molecular Weight Compounds; **D.I. Mendeleev Russian University of Chemical Technology**; build. 1, 9 Miusskaya square, Moscow, 125047, Russian Federation; ID RSCI: 4083-9535; nat.liamkina@yandex.ru.

Contribution of the authors: all the authors have made an equivalent contribution to the preparation of the publication. The authors declare that there is no conflict of interest.