Исследование влияния процесса модификации на групповой состав битума и модификаторов методом Фурье-ИК-спектроскопии

**И.В. Гордеева^{1,@}, Д.А. Мельников², В.Н. Горбатова¹, Д.С. Резниченко^{2,3},
Ю.А. Наумова³**

¹Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова, Российская академия наук, Москва, 119991 Россия

²Научно-исследовательский институт эластомерных материалов и изделий, Москва, 111024 Россия

³МИРЭА – Российский технологический университет, Москва, 119454 Россия

@Автор для переписки, e-mail: irinavolchenko90@yandex.ru

Цели. В статье проанализировано влияние процесса модификации на групповой состав битума и битумных вяжущих, содержащих резиновый порошок и гибридный модификатор на основе бутадиен-стирольного термоэластопласта и резиновой крошки. Целью исследования было определение наличия или отсутствия функциональных групп, отражающих направленность физико-химических процессов при получении гибридного модификатора в роторных диспергаторах и при модификации битумных вяжущих.

Методы. Резиновый порошок и гибридный модификатор получены методом высокотемпературного сдвигового измельчения на роторном диспергаторе. Битумы и модифицированные битумные вяжущие исследованы методом инфракрасной спектроскопии с Фурье преобразованием. С помощью метода вычитания спектров установлено, что в процессе изготовления модифицированных битумных вяжущих происходят структурные изменения как в битуме, так и в модификаторах. В работе также проведена экстракция модификаторов (резинового порошка и гибридного модификатора) в толуоле.

Результаты. Проведен количественный анализ изменений, происходящих в групповом составе модификаторов до и после процедуры модификации. Определены активный полимерный и структурный индексы. Отмечена общая тенденция в изменении активного полимерного и структурного индексов для исходных спектров резинового порошка и гибридного модификатора и их спектров, полученных после процедуры вычитания из спектров битумных вяжущих спектра битума.

Выводы. Подтверждена взаимодиффузия ароматических соединений между битумной составляющей и частицами модификаторов. На основании результатов экстракции модификаторов в толуоле и с учетом данных ИК-спектроскопии найдено, что в процессе производства гибридного модификатора совместным измельчением резиновой крошки и бутадиен-стирольного термоэластопласта между ними происходит химическое взаимодействие.

Ключевые слова: битум, резино-полимерные композиты, резиновые порошки, ИК-спектроскопия, битумные вяжущие, гибридный модификатор, высокотемпературное сдвиговое измельчение, структурный индекс, метод вычитания спектров.

Для цитирования: Гордеева И.В., Мельников Д.А., Горбатова В.Н., Резниченко Д.С., Наумова Ю.А. Исследование влияния процесса модификации на групповой состав битума и модификаторов методом Фурье-ИК спектроскопии. *Тонкие химические технологии*. 2020;15(2):56-66. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2020-15-2-56-66>

Investigation of modified bitumen binders via Fourier-transform infrared spectroscopy

Irina V. Gordeeva^{1,*}, Dmitry A. Melnikov², Victoria N. Gorbatova¹, Dmitry S. Reznichenko^{2,3}, Yulia A. Naumova³

¹N.N. Semenov Federal Research Center of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991 Russia

²Research Institute of Elastomeric Materials and Products, Moscow, 111024 Russia

³MIREA – Russian Technological University (M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies), Moscow, 119571 Russia

*Corresponding author, e-mail: irinavolchenko90@yandex.ru

Objectives. This study evaluates the effect of the modification process on the group composition of bitumen and bitumen binders containing rubber powder and hybrid modifier that is based on styrene-butadiene thermoplastic elastomer and rubber crumb. The aim of the study was to determine the presence or absence of functional groups that reflect the direction of physicochemical processes during the preparation of a hybrid modifier in rotary dispersers and during the modification of bitumen binders.

Methods. Rubber powder and hybrid modifier were obtained by high-temperature shear grinding using a rotary disperser. Bitumen and modified bitumen binders were investigated via Fourier-transform infrared spectroscopy. Using the method of spectral subtraction, it was determined that during the process of manufacturing modified bitumen binders, structural changes occur in both bitumen and modifiers. During this study, the extraction of modifiers (rubber powder and hybrid modifier) in toluene was performed.

Results. The quantitative analysis of changes in the group composition of modifiers before and after the modification procedure was carried out. The active polymer and structural indices were determined. The general trend of the change in the active polymer and structural indices was noted for the initial spectra of the rubber powder and hybrid modifier, and their spectra were obtained after the procedure of subtraction from the spectra of bitumen binders.

Conclusions. The interdiffusion of aromatic compounds between the bitumen component and modifier particles was confirmed. On the basis of the results of the extraction of modifiers in toluene, and by taking into account the infrared spectroscopy data, it was determined that during the production of hybrid modifier during the simultaneous grinding of rubber crumb and styrene-butadiene thermoplastic elastomer, there was a chemical interaction between them.

Keywords: bitumen, rubber-polymer composites, rubber powders, IR-spectroscopy, bituminous binders, hybrid modifier, high-temperature shear grinding, structural index, spectrum subtraction method.

For citation: Gordeeva I.V., Melnikov D.A., Gorbatova V.N., Reznichenko D.S., Naumova Yu.A. Investigation of modified bitumen binders via Fourier-transform infrared spectroscopy. *Tonk. Khim. Tekhnol.* = *Fine Chem. Technol.* 2020;15(2):56-66 (in Russ.). <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2020-15-2-56-66>

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы, как в нашей стране, так и во всем мире существенно возросла интенсивность дорожного движения. В связи с этим сохраняют свою актуальность вопросы качества вяжущего для дорожных покрытий, поскольку вклад вяжущего в образование основных дефектов покрытия составляет от 40 до 90% [1]. При этом многочисленные исследования [2–5], проведенные в разных странах, показывают, что немодифицированный битум не способен обеспечить надлежащее качество дорожных покрытий в условиях современного интенсивного движения. Обязательным условием создания высококачественного асфальтобетонного покрытия является модификация битумного вяжущего [6–8].

В качестве модификаторов битумов преимущественно используют термоэластопласты (ТЭП) и резиновые порошки (РП), также в мировой практике осуществляются попытки создания гибридных модификаторов (ГМ) [9–13].

Модификаторы в зависимости от технологии их введения в битумы делятся на две группы:

1) Модификаторы, предназначенные для улучшения свойств битума до приготовления асфальтобетонной смеси в результате проведения «мокрой» модификации, предполагающей этап продолжительной варки битумов при высоких температурах (как правило, более 180 °С). Эффективность модификации в этом случае достигается путем повышения степени диспергирования модификаторов в битуме с помощью высокоскоростных смесителей.

2) Модификаторы, предназначенные для улучшения характеристик асфальтобетонной смеси в результате «сухой» модификации. В этом случае исключается необходимость проведения продолжительных и энергозатратных стадий получения модифицированных битумных вяжущих. Модификаторы вводятся в асфальтобетонную смесь в момент ее приготовления в асфальтобетонном смесителе. К таким модификаторам относятся РП и ГМ, получаемые методом высокотемпературного сдвигового измельчения. Эффективность модификации достигается за счет быстрой деагломерации частиц резинового порошка или гибридного модификатора при контакте с горячим битумом [6, 14–16].

К первой группе относятся практически все известные модификаторы. «Мокрым» способом в основном получают и гибридные вяжущие. Однако в Федеральном исследовательском центре химической физики Российской академии наук разработали уникальный гибридный модификатор, который можно вводить «сухим» способом, аналогично введению РП (модификаторы 2 группы). Это стало возможным благодаря совместному измельче-

нию резиновой крошки (РК) и бутадиен-стирольного термоэластопласта (БСТЭП) методом высокотемпературного сдвигового измельчения (ВСИ).

В настоящей работе методом ИК-спектроскопии проводилось исследование битума, модификаторов и модифицированных битумных вяжущих. Данный метод позволяет фиксировать изменения в групповом составе и структуре битумных материалов в процессе их модификации [17–19]. Целью исследования было определение функциональных групп, наличие или отсутствие которых отражает направленность физико-химических процессов, протекающих при получении гибридного модификатора в роторных диспергаторах и при модификации битумных вяжущих. Для достижения поставленной цели использовали программный продукт OMNIC, с помощью которого проводили процедуру вычитания спектров битума и модификаторов из спектров модифицированных битумных вяжущих. Проведена экстракция резинового порошка и гибридного модификатора толуолом для установления наличия химического взаимодействия между резиной и термоэластопластом в процессе получения гибридного модификатора методом ВСИ.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В качестве исходного битума использовался БНД 60/90, который рекомендуется применять для дорожно-климатических зон II–V. Фактические значения физико-химических показателей исходного битума БНД 60/90 (ОАО «Славнефть – Ярославнефтеоргсинтез», Ярославль, Россия) представлены в табл. 1.

Модификаторы битума, используемые в данном исследовании, это резиновый порошок на основе отработанных шин СТО 11101543-006-2015 (РП исследования) и гибридный модификатор, получаемый соизмельчением резиновой крошки (каскадный метод получения) и бутадиен-стирольного термоэластопласта СТО 11101543-008-2015 (ГМ исследования). Основные характеристики дисперсных эластомерных модификаторов приведены в табл. 2. Данные модификаторы были получены методом ВСИ на современных установках, в роторных диспергаторах (патент 2612637 Российская Федерация, В29В13/00). Исходным сырьем для получения дисперсных модификаторов выступали: резиновая крошка с размером частиц >1 мм – ТУ 2511-002-56465277-14 (ООО «Орис Пром», г. Дзержинск, Московская область, Россия). Для получения ГМ использовали смесь исходной РК и БСТЭП марки СБС 30-01 Л (ОАО «Воронежсинтезкаучук», г. Воронеж, Россия).

Рецептурный состав битумных вяжущих, исследуемых в работе методом ИК-спектроскопии, представлен в табл. 3.

Таблица 1. Физико-химические показатели БНД 60/90
Table 1. Physicochemical characteristics of BND 60/90

Наименование показателя Parameters	Норма по ГОСТ 22245-90 Norm according to GOST 22245-90	Фактическое значение Actual value
Глубина проникания иглы, 0.1 мм Penetration grade of unaged binders, 0.1 mm: при 25 °C / at 25 °C при 25 °C / at 0 °C	61–90 >20	74 22
Температура размягчения по кольцу и шару Softening point of unaged binders, °C	>47	49
Растяжимость, см / Ductility, cm: при 25 °C / at 25 °C при 25 °C / at 0 °C	>55 >3.5	88 3.7
Температура хрупкости / Fraass breaking point, °C	<–15	–22
Температура вспышки, °C Flash point, °C	>230	276
Изменение температуры размягчения после прогрева Changing the softening point after hardening, °C	<5	5
Индекс пенетрации Penetration index	–1.0 ÷ +1.0	–0.4

Таблица 2. Характеристики дисперсных модификаторов
Table 2. Characteristics of disperse modifiers

Показатели Parameters	Единица измерения Units	РП исслед. RP studied	ГМ исслед. HM studied
Средний размер частиц Average particle size	мкм μm	270	250
Удельная поверхность Specific surface	м²/г m²/g	0.237	0.312
Насыпная плотность Bulk density	г/см³ g/cm³	0.36 ± 0.5	0.32 ± 0.5
Влажность Humidity	% по массе, не более % by weight, no more than	4	3.2
Остаток на сите 0.63 мм Residue on the 0.63-mm sieve	%, не более %, no more than	2	2
Индекс агломерации Agglomeration index	не менее no less than	8	8

Таблица 3. Рецептурный состав исследуемых битумных вяжущих
Table 3. Compounding composition of the investigated bituminous binders

Шифр образца Sample cipher	Образец Sample	Тип модификатора Modifier type	Соотношение БНД модификатор, масс. % Ratio BND/modifier, mass %
1	Битум (БНД) Bitumen (BND)	–	100/0
2	Резино-битумное вяжущее (РБВ) Rubber-bituminous binder (RBB)	Резиновый порошок, получаемый методом ВСИ Rubber powder obtained by high-temperature shear grinding (HTSG)	90/10
3	Гибридное битумное вяжущее (ГБВ) Hybrid bituminous binder (HBB)	Гибридный модификатор, получаемый методом ВСИ Hybrid modifier obtained by HTSG	

Образцы РБВ и ГБВ были получены путем смешения битума и модификаторов, получаемых методом ВСИ, при температуре 160 °С в течение 10 минут при скорости вращения лопастей мешалки 600 об/мин.

Изучение влияния процесса модификации на групповой состав битума проводили с помощью ИК-спектрометра Nicolet™ iS5 фирмы Thermo Scientific™ (США) с приставкой многократного нарушенного полного внутреннего отражения iD3 ATR.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Методом ИК-спектроскопии были получены спектры исходного немодифицированного битума БНД 60/90, резино-битумных и битумных вяжущих, содержащих ГМ, а также спектры модификаторов – резинового порошка и гибридного модификатора, получаемых методом ВСИ. Сопоставительный анализ модифицирующего действия резинового порошка и гибридного модификатора проводился путем сравнения спектров

битума и его модификаторов до и после проведения модификации битумов. Для этого из спектров модифицированных вяжущих вычитали спектры битума или спектры РП и ГМ, а полученные результаты сопоставляли со спектрами исходных компонентов модифицированных битумных вяжущих.

На первом этапе проводилось исследование изменения состава битума после его модификации резиновым порошком и гибридным модификатором. Результирующие спектры, получаемые при вычитании из спектров модифицированных битумных вяжущих (образцы № 2 и 3) спектров исходных модификаторов, приведены на рис. 1.

Качественный анализ спектров, приведенных на рис. 1, демонстрирует, что структура битумной составляющей в процессе формирования вяжущих меняется. Можно отметить существенное изменение группового состава ароматических соединений в битуме. После модификации битума резиновым

Рис. 1. Спектр исходного битума БНД (красная линия) и спектр битумной составляющей (синяя линия), полученный вычитанием спектра РП (а) и ГМ (б) из спектра модифицированного битумного вяжущего.

Fig. 1. Spectra of original BND bitumen (red line) and bituminous component (blue line) obtained by subtracting the spectrum of rubber powder (RP) (a) and hybrid modifier HM (b) from the spectrum of the modified bituminous binder.

порошком (рис. 1а) вырождаются полосы поглощения таких соединений как *m*-ксилол (753 см^{-1}) и *n*-ксилол (781 см^{-1}), также исчезает полоса ароматических соединений при интенсивности 1600 см^{-1} и полоса из ароматического триплета битума (746 см^{-1}).

На спектре битумной составляющей, полученной вычитанием из спектра РБВ спектра резинового порошка, не наблюдаются полосы поглощения, относящиеся к парафино-нафтенной фракции (например, при интенсивности 1030 см^{-1}). Наличие шестичленных ароматических циклов можно обнаружить в битуме только после модификации (пик при 1892 см^{-1} [20]).

Наличие на поверхности резинового порошка активных радикалов приводит к изменению группового состава кислородсодержащих соединений. Так, вырождаются полосы поглощения ангидридов и эфиров (1771 и 1752 см^{-1} , соответственно), однако появляется полоса, отвечающая валентным колебаниям СО группы (1243 см^{-1} – ацетаты).

Характер изменений в структуре битума после модификации гибридным модификатором (рис. 1б) схож с изменениями, вызванными введением резинового порошка. Групповой состав парафино-нафтенных углеводородов меняется в области 1030 см^{-1} , когда на спектре битумной составляющей после модификации вырождается данная полоса поглощения, присутствующая на спектре исходного битума [21].

При использовании гибридного модификатора наблюдаются изменения в области $900\text{--}600\text{ см}^{-1}$, относящейся к ароматическим соединениям. Происходит вырождение полос индивидуальных ароматических соединений (746 , 753 , 804 см^{-1}), а также полос при интенсивности 1600 и 1892 см^{-1} , характеризующих пяти-, шестичленных циклы ароматических соединений [21–23]. Модификация гибридным модифи-

катором приводит к появлению полосы поглощения в области 1243 см^{-1} (ацетаты, фенолы).

В битумной составляющей модифицированных вяжущих, как в случае РП, так и ГМ, выделяется полоса 1043 см^{-1} , которая соответствует соединениям, содержащим группу S=O (соединения типа R–SO³⁻).

Отличительной особенностью, характерной для спектров, полученных только при использовании ГМ, является присутствие полосы поглощения при интенсивности 700 см^{-1} , отвечающей $\delta(\text{CH})$ -группе ароматического кольца (полистирол), а также отсутствие полосы при интенсивности 1016 см^{-1} , свидетельствующей о присутствии в образце соединений серы в виде структур R–SO–R.

Аналогичная процедура сопоставления спектров исходных модификаторов со спектрами, полученными вычитанием из модифицированных битумных вяжущих спектра битума, показала, что изменения в наборе функциональных групп по их ассортименту и интенсивности пиков незначительны. Главной особенностью спектров модификаторов, как в случае РП, так и для ГМ, после контакта с битумом является появление пиков в низкочастотной области, соответствующих ароматическим соединениям (645 , 680 , 773 , 798 , 841 , 881 , 946 см^{-1}), что подтверждает диффузию ароматических углеводородов из битумной составляющей в объем модификаторов [23].

С учетом полученных данных, на втором этапе данного исследования была поставлена задача изучения влияния модификации битума на физико-химические процессы, протекающие между резиновой крошкой и ТЭП при получении гибридного модификатора. Для решения поставленной задачи был проведен сравнительный анализ результирующих спектров, полученных вычитанием спектра резинового порошка из спектра гибридного модификатора до и после модификации битума (рис. 2).

Рис. 2. Спектры, полученные вычитанием спектра РП из спектра ГМ (синяя линия – для исходных модификаторов, красная линия – для модификаторов после процедуры модификации битума).

Fig. 2. Spectra obtained by subtracting the RP spectrum from the HM spectrum (blue line for the original modifiers, red line for modifiers after the bitumen modification procedure).

На спектре до модификации (синяя линия), представленном на рис. 2, выделяются полоса поглощения $\delta(\text{CH})$ -группы ароматического кольца (стирол) при 700 см^{-1} , и полоса, характеризующая присутствие двойных связей $\text{C}=\text{C}$ (965 см^{-1}) [22, 23]. После процедуры модификации битума интенсивность данных пиков существенно снижается, что можно предположительно связать с протеканием диффузионных процессов перехода ненасыщенных соединений в битум.

Для количественного анализа спектров модифицированных битумных вяжущих был применен метод, описанный в работе [24]. Данный подход основывается на том, что в процессе модификации интенсивность и характер пика при 965 см^{-1} , относящегося к *транс*-алкенам, заметно меняется. Так же было установлено, что полоса поглощения 810 см^{-1} , характеризующая $\text{C}-\text{H}$ связи в ароматических соединениях, наоборот, остается практически неизменной, поэтому ее рассматривают в качестве постоянной величины (рис. 3). Параметром, описывающим количественные изменения, происходящие в модифицированном битумном вяжущем и в ГМ в процессе модификации, является активный полимерный индекс (АПИ – индекс активного полимера), рассчитанный по уравнению:

$$\text{АПИ} = \frac{S_{965}}{S_{810}}$$

где S_{965} – площадь пика при 965 см^{-1} ; S_{810} – площадь пика при 810 см^{-1} .

В работе [25] для количественного анализа МБВ используется структурный индекс (относительная оптическая плотность) $I_{\text{CH}=\text{CH}}$, который равен отношению площади пика при 965 см^{-1} к общей площади области между 2000 см^{-1} и 600 см^{-1} :

Рис. 3. Определение пиков для расчета АПИ на примере ГБВ.

Fig. 3. Determination of peaks for calculating API using HVB as an example.

Результаты количественного анализа спектров модифицированных битумных вяжущих представлены в табл. 4.

Анализ данных, приведенных в табл. 4, позволяет отметить общие тенденции в изменении АПИ и $I_{\text{CH}=\text{CH}}$ в исходных спектрах резинового порошка и гибридного модификатора и их спектрах, полученных после процедуры вычитания из спектров битумных вяжущих спектра битума. Более высокие значения данных показателей для гибридного модификатора по сравнению с резиновым порошком являются закономерными и связаны с наличием полибутадиеновой составляющей БСТЭП.

Обратная картина, наблюдаемая при анализе спектров РП и ГМ после получения битумных вяжущих, позволяет сделать предположение о возможных химических взаимодействиях между резиновой крошкой и ТЭП в процессе их соизмельчения. При анализе спектров модифицированных битумных вяжущих получены существенно более низкие численные значения АПИ и $I_{\text{CH}=\text{CH}}$. Это может быть обусловлено как более низкими концентрациями модификаторов в вяжущем (битум/модификатор 90/10 масс. %), так и встраиванием части свободной низкомолекулярной полимерной компоненты модификаторов в формируемую структуру битумного вяжущего. Снижение значений структурного индекса $I_{\text{CH}=\text{CH}}$ у гибридного модификатора после модификации подтверждает данные качественного анализа, приведенного на рис. 2. Это означает, что в процессе производства гибридного модификатора происходит заметное физико-химическое взаимодействие между исходными компонентами.

Для выявления факта наличия химического взаимодействия между резиновой крошкой и ТЭП в процессе получения гибридного модификатора битума методом ВСИ была проведена экстракция бутадиен-стирольного термоэластопласта из образца ГМ. Исходный резиновый порошок и гибридный модификатор, полученные методом ВСИ, помещали в толуол и выдержали в нем в течение 14 дней. После фильтрации образцы высушивали и взвешивали. Сушка образцов осуществлялась при постоянных температуре и влажности. Продолжительность сушки определялась достижением постоянной величины массы экстрагированных образцов с точностью до $\pm 0.001 \text{ г}$. Результаты испытаний представлены в табл. 5.

Из табл. 5 видно, что в толуоле растворяется большая часть ТЭП ($>75\%$ в случае ГМ 5/95 и $>85\%$ для ГМ 20/80), введенного в гибридный модификатор, что также подтверждает факт наличия взаимодействия между полимером и резиновой крошкой на стадии их соизмельчения в роторном диспергаторе.

Таблица 4. Количественный анализ спектров МБВ и модификаторов
Table 4. Quantitative analysis of the spectra of MBV and modifiers

Образец Sample	Активный полимерный индекс (АПИ) Active polymer index (API)	Структурный индекс $I_{CH=CH}$ Structural index $I_{CH=CH}$
До модификации Before modification		
РП / RP	1.466	0.0277
ГМ / HM	3.245	0.0443
После модификации After modification		
РП / RP	0.2400	0.0086
ГМ / HM	0.2110	0.0052

Таблица 5. Результаты экстракции РП и ТЭП толуолом
Table 5. Results of the extraction of RP and thermoplastic with toluene

Показатели Parameters	Модификаторы/Содержание БСТЭП, масс. % Modifiers/styrene-butadiene thermoplastic elastomer (TPE) content, mass %		
	РП / RP	ГМ / HM	
	0	5	20
Масса образца, г Sample mass, g	0.1207	0.1915	0.1984
Масса образца после экстракции, г Mass of the sample after extraction, g	0.1128	0.1723	0.1543
Масса веществ, экстрагированных толуолом, г Mass of substances extracted with toluene, g	0.0079	0.0192	0.0441
Массовая доля веществ, экстрагированных толуолом Mass fraction of substances extracted with toluene, %	6.54	10.02	22.23
Массовая доля ТЭП, экстрагированного толуолом Mass fraction of extracted with toluene, %	—	3.81	17.0

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Применение метода вычитания спектров позволило оценить структурные изменения, происходящие в битуме и его модификаторах в процессе изготовления модифицированных битумных вяжущих. Установлено, что при такой модификации происходит диффузия ароматических углеводородов из битумной составляющей в частицы модификаторов. В процессе модификации в битумной части формируются шестичленные циклические ароматические соединения, изменяется состав парафино-нафтеновых углеводородов, образуются соединения серы, которая «переходит» из частиц модификаторов в битум. Таким образом, в данном исследовании с помощью ИК-спектроскопии было подтверждено явление взаимодиффузии между битумом и модификаторами (РП и ГМ).

Анализ результатов экстракции гибридных модификаторов в толуоле и данных по ИК-спектроскопии позволяет сделать вывод, что между резиновой крошкой и термоэластопластом при их совместном соизмельчении на роторном диспергаторе методом ВСИ происходит химическое взаимодействие.

Благодарности

Работа выполнена за счет субсидии, выделенной Федеральным исследовательским центром химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук на выполнение государственного задания, тема 0082-2019-0009 (AAAA-A20-120021390044-2).

Acknowledgments

The study was supported by the N.N. Semenov Federal Research Center of Chemical Physics of the Russian Academy of Sciences, the project of the state assignment No. 0082-2019-0009 (AAAA-A20-120021390044-2).

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

The authors declare no conflicts of interest.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Partl M.N., Bahia H.U., Canestrari F., Roche Ch., Benedetto H.D., Piber H., Sybilski D. (eds.) *Advances in Inter-laboratory Testing and Evaluation of Bituminous Materials: State-of-the-Art Report of the RILEM Technical Committee 206-ATB*. Springer; 2013. V. 9. 453 p.
2. Leseur D., Gerard J.-F., Claudy P., Letoffe J.-M., Planche J.-P., Martin D. A structure-related model to describe asphalt linear viscoelasticity. *J. Rheol.* 1996;40:813-856. <https://doi.org/10.1122/1.550764>
3. Гохман Л.М. Битумы, полимерно-битумные вяжущие, асфальтобетон, полимерасфальтобетон: учебно-методическое пособие. М.: ЗАО «ЭКОН-ИНФОРМ»; 2008. 117 с.
4. Soenen H., Lu X., Redelius P. The morphology of SBS modified bitumen in binders and in asphalt mix. In: *Advanced Testing and Characterization of Bituminous Materials*, London: Taylor & Francis Group; 2009. P. 151-160. ISBN 978-0-415-55854-9
5. Behnood A., Gharehveran M.M. Morphology, rheology, and physical properties of polymer-modified asphalt binders. *Eur. Polym. J.* 2019;112:766-791. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2018.10.049>
6. Никольский В.Г., Дударева Т.В., Красоткина И.А., Зверева У.Г., Бекешев В.Г., Рочев В.Я., Каплан А.М., Чекунаев Н.И., Внукова Л.В., Стырикович Н.М., Гордеева И.В. Разработка и свойства новых наномодификаторов для дорожного покрытия. *Химическая физика*. 2014;33(7):87-93. <https://doi.org/10.7868/s0207401x14070073>
7. Schaur A., Unterberger S., Lackner R. Impact of molecular structure of SBS on thermomechanical properties of polymer modified bitumen. *Eur. Polym. J.* 2017;96:256-265. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2017.09.017>
8. Loderer C., Partl M.N., Poulikakos L.D. Effect of crumb rubber production technology on performance of modified bitumen. *Constr. Build. Mater.* 2018;191:1159-1171. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.10.046>
9. Biro S., Fazekas B. Asphalt rubber versus other modified bitumens. *Road Mater. Pavement*. 2012. URL: http://www.ra-foundation.org/wp-content/uploads/2013/02/020-PAP_017.pdf
10. Greene J., Chun S., Nash T., Choubane B. Evaluation and Implementation of PG 76-22 Asphalt Rubber Binder in Florida. *Transport. Res. Rec.* 2015;2524(1);3-10. <https://doi.org/10.3141/2524-01>
11. Илиополов С.К., Мардиросова И.В., Щеглов А.Г., Чубенко Е.Н., Черсков Р.М., Хаддад Л.Н. Резиносодержащий полимерный модификатор битума. Патент РФ № 2266934. Бюл. №36. 27.12.2005.
12. Фролов И.Н., Юсупова Т.Н., Ганеева Ю.М., Барская Е.Е., Романов Г.В. Физико-химические особенности модификации товарных битумов смесевыми олефиновыми термопластами. *Нефтегазовое дело*. 2008(2). URL: http://ogbus.ru/authors/Frolov/Frolov_1.pdf
13. Senise S., Carrera V., Navarro F.J., Partal P. Thermomechanical and microstructural evaluation of hybrid rubberised bitumen containing a thermoplastic polymer. *Construct. Build. Mater.* 2017;157:873-884. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.09.126>
14. Гордеева И.В., Никольский В.Г., Наумова Ю.А. Гибридный модификатор на основе измельченного вулканизата, получаемого методом высокотемпературного сдвигового измельчения. Сборник докладов XX Юбилейной научно-практической конференции «Резиновая промышленность: Сырье. Материалы. Технологии». Москва: НИИШП; 2015:217-220.

REFERENCES

1. Partl M.N., Bahia H.U., Canestrari F., Roche Ch., Benedetto H.D., Piber H., Sybilski D. (eds.) *Advances in Inter-laboratory Testing and Evaluation of Bituminous Materials: State-of-the-Art Report of the RILEM Technical Committee 206-ATB*. Springer; 2013. V. 9. 453 p.
2. Leseur D., Gerard J.-F., Claudy P., Letoffe J.-M., Planche J.-P., Martin D. A structure-related model to describe asphalt linear viscoelasticity. *J. Rheol.* 1996;40:813-856. <https://doi.org/10.1122/1.550764>
3. Gokhman, L.M. *Bitumy, polimerno-bitumnye vyazhushchie, asfal'tobeton, polimerasfal'tobeton: uchebno-metodicheskoe posobie* (Bitumen, polymer-bitumen binders, asphalt concrete, polymerasphaltobeton: teaching aid). Moscow: EKON-INFORM; 2008. 117 p. (in Russ.).
4. Soenen H., Lu X., Redelius P. The morphology of SBS modified bitumen in binders and in asphalt mix. In: *Advanced Testing and Characterization of Bituminous Materials*, London: Taylor & Francis Group; 2009. P. 151-160. ISBN 978-0-415-55854-9
5. Behnood A., Gharehveran M.M. Morphology, rheology, and physical properties of polymer-modified asphalt binders. *Eur. Polym. J.* 2019;112:766-791. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2018.10.049>
6. Nikolskii V.G., Dudareva T.V., Krasotkina I.A., Zvereva U.G., Bekeshev V.G., Rochev V.Ya., Kaplan A.M., Chekunaev N.I., Vnukova L.V., Styrikovich N.M., Gordeeva I.V. Development and properties of new nanomodifiers for road coating. *Khimicheskaya Fizika*. 2014;33(7):87-93 (in Russ.). <https://doi.org/10.7868/s0207401x14070073>
7. Schaur A., Unterberger S., Lackner R. Impact of molecular structure of SBS on thermomechanical properties of polymer modified bitumen. *Eur. Polym. J.* 2017;96:256-265. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2017.09.017>
8. Loderer C., Partl M.N., Poulikakos L.D. Effect of crumb rubber production technology on performance of modified bitumen. *Constr. Build. Mater.* 2018;191:1159-1171. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.10.046>
9. Biro S., Fazekas B. Asphalt rubber versus other modified bitumens. *Road Mater. Pavement*. 2012. Available from: http://www.ra-foundation.org/wp-content/uploads/2013/02/020-PAP_017.pdf
10. Greene J., Chun S., Nash T., Choubane B. Evaluation and Implementation of PG 76-22 Asphalt Rubber Binder in Florida. *Transport. Res. Rec.* 2015;2524(1);3-10. <https://doi.org/10.3141/2524-01>
11. Iliopolov S.K., Martirosova I.V., Shcheglov G.A., Chubenko E.N., Cherskov R.M., Haddad L.N. Rubber-polymer bitumen modifier. Patent RF No. 2266934. Bul. No. 36. 27.12.2005 (in Russ.).
12. Frolov I. N., Yusupova T. N., Ganeeva Yu. M., Barskaya E. E., Romanov G. V. Physical and chemical features of modification of commodity bitumen by mixed olefin thermoplastics. *Neftegazovoe delo*. 2008(2). Available from: http://ogbus.ru/authors/Frolov/Frolov_1.pdf (in Russ.).
13. Senise S., Carrera V., Navarro F.J., Partal P. Thermomechanical and microstructural evaluation of hybrid rubberised bitumen containing a thermoplastic polymer. *Construct. Build. Mater.* 2017;157:873-884. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.09.126>
14. Gordeeva I.V., Nikolskii V.G., Naumova Yu.A. Hybrid modifier on the basis of crushed vulcanizate obtained by the method of high-temperature shear grinding. Collection of papers of the XX Anniversary Scientific-Practical Conference "Rubber Industry: Raw Stocks, Materials, Technologies" Moscow: NIISHP; 2015:217-220 (in Russ.).

15. Зверева У.Г. Резинобитумные композиты на основе дорожного битума и активного резинового порошка (АПДДР): получение, структура, реологические свойства, применение. Дисс. кан. хим. наук: 02.00.06. М.: 2016. 149 с.
16. Берлин А.А., Дударева Т.В., Красоткина И.А., Никольский В.Г. Утилизация отходов шинной резины и активный порошок дискретно девулканизированной резины. *Все материалы. Энциклопедический справочник*. 2018;2:27-35.
17. Zhu C., Zhanga H., Xua G., Wub C. Investigation of the aging behaviors of multi-dimensional nanomaterials modified different bitumens by Fourier transform infrared spectroscopy. *Construct. Build. Mater.* 2018;167:536-542. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.02.056>
18. Weigel S., Stephan D. The prediction of bitumen properties based on FTIR and multivariate analysis methods. *Fuel*. 2017;208(15):655-661. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.07.048>
19. Yao H., Dai Q., You Zh. Fourier Transform Infrared Spectroscopy characterization of aging-related properties of original and nano-modified asphalt binders. *Construct. Build. Mater.* 2015;101:1078-1087. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.10.085>
20. Nivitha M.R., Prasad E., Krishnan J.M. Transitions in unmodified and modified bitumen using FTIR spectroscopy. *Mater. Struct.* 2019;52(7):1-11. <https://doi.org/10.1617/s11527-018-1308-7>
21. Макаров Д.Б., Ягунд Э.М., Аюпов Д.А., Мурафа А.В., Фасхутдинов К.А., Хозин В.Г., Яхин Р.Г. Изучение битумно-полимерных вяжущих, модифицированных смесевыми термоэластопластами, методом ИК-спектроскопии. *Известия КГАСУ*. 2015;4(34):280-286.
22. Bellamy L.J. The Infra-red Spectra of Complex Molecules. Dordrecht: Springer; 1975. <https://doi.org/10.1007/978-94-011-6017-9>
23. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. М.: Издательство «Мир»; 1966. 411 с.
24. Tang N., Huang W., Xiao F. Chemical and rheological investigation of high-cured crumb rubber-modified asphalt. *Construct. Build. Mater.* 2016;123:847-854. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.07.131>
25. Zhang F., Hu C. The research for structural characteristics and modification mechanism of crumb rubber compound modified asphalts. *Construct. Build. Mater.* 2015;76(1):330-342. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.12.013>
15. Zvereva U.G. Rubber-bitumen composites on the basis of bitumen and active rubber powder (APDDR): preparation, structure, rheological properties, application. Diss. of Cand. of Chem. Sci.: 02.00.06. Moscow: 2016. 149 p. (in Russ.).
16. Berlin A.A., Dudareva T.V., Krasotkina I.A., Nikolskii V.G. Disposal of waste tire rubber and active powder of discretely devulcanized rubber. *All materials. Encyclopedic reference book*. 2018;2:27-35 (in Russ.).
17. Zhu C., Zhanga H., Xua G., Wub C. Investigation of the aging behaviors of multi-dimensional nanomaterials modified different bitumens by Fourier transform infrared spectroscopy. *Construct. Build. Mater.* 2018;167:536-542. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.02.056>
18. Weigel S., Stephan D. The prediction of bitumen properties based on FTIR and multivariate analysis methods. *Fuel*. 2017;208(15):655-661. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.07.048>
19. Yao H., Dai Q., You Zh. Fourier Transform Infrared Spectroscopy characterization of aging-related properties of original and nano-modified asphalt binders. *Construct. Build. Mater.* 2015;101:1078-1087. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.10.085>
20. Nivitha M.R., Prasad E., Krishnan J.M. Transitions in unmodified and modified bitumen using FTIR spectroscopy. *Mater. Struct.* 2019;52(7):1-11. <https://doi.org/10.1617/s11527-018-1308-7>
21. Makarov D.B., Agung E.M., Ayupov D.A., Murafa A.V., Faskhutdinov K.A., Khozin V.G., Yakhin R.G. Study of bitumen-polymer binders, modified by mixed thermoplastic elastomer by the method of IR-spectroscopy. *Izvestiya KGASU = News of the KSUAE*. 2015;4(34):280-286. (in Russ.).
22. Bellamy L.J. The Infra-red Spectra of Complex Molecules. Dordrecht: Springer; 1975. <https://doi.org/10.1007/978-94-011-6017-9>
23. Nakamoto K. Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. New York: John Wiley & Sons, Inc.; 1963.
24. Tang N., Huang W., Xiao F. Chemical and rheological investigation of high-cured crumb rubber-modified asphalt. *Construct. Build. Mater.* 2016;123:847-854. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.07.131>
25. Zhang F., Hu C. The research for structural characteristics and modification mechanism of crumb rubber compound modified asphalts. *Construct. Build. Mater.* 2015;76(1):330-342. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.12.013>

Об авторах:

Гордеева Ирина Владимировна, младший научный сотрудник, Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова, Российская академия наук (119991, Россия, Москва, ул. Косыгина, д. 4). E-mail: irinavolchenko90@yandex.ru. Scopus Author ID 39261264400, ResearcherID E-6567-2014, <https://orcid.org/0000-0002-9879-3701>

Мельников Дмитрий Анатольевич, инженер, ООО «Научно-исследовательский институт эластомерных материалов и изделий» (111024, Россия, Москва, Перовский проезд, д. 2, стр. 1). E-mail: d.melnikov@1lab.niemi.com. <https://orcid.org/0000-0001-7126-3391>

Горбатова Виктория Николаевна, инженер, Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова, Российская академия наук (119991, Россия, Москва, ул. Косыгина, д. 4). E-mail: vik21477677@yandex.ru. <https://orcid.org/0000-0003-1592-345X>

Резниченко Дмитрий Сергеевич, кандидат технических наук, генеральный директор, ООО «Научно-исследовательский институт эластомерных материалов и изделий» (111024, Россия, Москва, Перовский проезд, д. 2, стр. 1); старший преподаватель, кафедры физики и химии материалов имени Б.А. Догадкина, Физико-технологический институт, ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119435, Россия, Москва, улица Малая Пироговская, д. 1, стр. 5). ResearcherID B-6738-2016, <https://orcid.org/0000-0001-8326-667X>

Наумова Юлия Анатольевна, доктор химических наук, профессор кафедры химии и технологии переработки эластомеров им. Ф.Ф. Кошелева, Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86). E-mail: naumova_yulia@mail.ru. ResearcherID C-1077-2018, <https://orcid.org/0000-0001-9968-8244>

About the authors:

Irina V. Gordeeva, Junior Research Assistant, N.N. Semenov Federal Research Center of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences (4, ul. Kosygina, Moscow, 119991, Russia). E-mail: irinavolchenko90@yandex.ru, Scopus Author ID 39261264400, ResearcherID E-6567-2014, <https://orcid.org/0000-0002-9879-3701>

Dmitry A. Melnikov, Engineer, Research Institute of Elastomeric Materials and Products (2, b. 1, Perovskii proezd, Moscow, 111024, Russia). E-mail: d.melnikov@1lab.niimi.com. <https://orcid.org/0000-0001-7126-3391>

Victoria N. Gorbatova, Engineer, N.N. Semenov Federal Research Center of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, (4, ul. Kosygina, Moscow, 119991, Russia). E-mail: vik21477677@yandex.ru. <https://orcid.org/0000-0003-1592-345X>

Dmitry S. Reznichenko, Cand. of Sci., General Director, Research Institute of Elastomeric Materials and Products (2, b. 1, Perovskii proezd, Moscow, 111024, Russia); Senior Teacher, B.A. Dogadkin Department of Material Physics and Chemistry, Physico-Technological Institute, MIREA – Russian Technological University (1, b. 5, Malaya Pirogovskaya ul., Moscow, 119435, Russia). ResearcherID B-6738-2016, <https://orcid.org/0000-0001-8326-667X>

Yulia A. Naumova, Dr. of Sci. (Chemistry), Professor, Department of Chemistry and Processing Technology of Elastomers, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow, 119571, Russia). E-mail: naumova_yulia@mail.ru. Researcher ID C-1077-2018, <https://orcid.org/0000-0001-9968-8244>

*Поступила: 01.07.2019; Получена после доработки: 31.01.2020; Принята к опубликованию: 02.04.2020.
Submitted: July 01, 2019; Reviewed: January 31, 2020; Accepted: April 02, 2020.*