

УДК 691.1

© А. А. Хомяков, аспирант
© А. Ю. Фомин, канд. техн. наук, доцент
(Казанский государственный архитектурно-
строительный университет,
Казань, Россия)

E-mail: khoma_aa@mail.ru, fomin-al.78@mail.ru

© А. Е. Вандюков, канд. хим. наук, ст. научн. сотрудник

© А. Р. Хаматгалимов, д-р хим. наук, профессор
(ИОФХ им. А. Е. Арбузова — обособленное
структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН,
Казань, Россия)

E-mail: sasha@iopc.ru, ayrat_kh@iopc.ru

DOI 10.23968/1999-5571-2026-23-1-75-85

© А. А. *Khomyakov*, post-graduate student

© А. Ю. *Fomin*, PhD in Sci. Tech., Associate Professor
(Kazan State University
of Architecture and Engineering,
Kazan, Russia)

E-mail: khoma_aa@mail.ru, fomin-al.78@mail.ru

© А. Е. *Vandyukov*, PhD. in Sci. Chem., senior research worker

© А. Р. *Khamatgalimov*, Dr. Sci. Chem., Professor
(Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry,
FRC Kazan Scientific Center,
Russian Academy of Sciences, Kazan, Russia)

E-mail: sasha@iopc.ru, ayrat_kh@iopc.ru

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛИСУЛЬФИДОВ И БИТУМПОЛИСУЛЬФИДНЫХ ВЯЖУЩИХ НА ИХ ОСНОВЕ

INVESTIGATION OF STRUCTURE AND PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES OF ORGANIC POLYSULFIDES AND BITUMEN POLYSULFIDE BINDERS BASED THEREON

Исследованы продукты взаимодействия серы со смесью высших жирных кислот и полиэтиленполи-
аминами. Установлено, что полученные материалы проявляют свойства эластомеров при нормальных
условиях и термопластов при нагревании до 100–140 °С. Микроструктура новых веществ имеет аморфно-
кристаллический характер, а химический состав содержит соединения с полисульфидными фрагментами
и неидентифицированные кристаллические и аморфные вещества. Введение продуктов взаимодействия
в нефтяной битум в количестве 5 мас.% позволяет получить новые серосодержащие вяжущие для дорож-
ных асфальтобетонов, обладающие большей термостабильностью при высоких положительных темпера-
турах в сравнении с известными «серобитумными» вяжущими или чистым битумом.

Ключевые слова: сера, битум, серобитум, полисульфиды, асфальтобетон.

The article presents the results of study of reaction products of sulfur with a mixture of higher fatty acids and
polyethylenopolyamines. It was found that the resulting materials exhibit elastomeric properties under normal
conditions and thermoplastic properties when heated to 100–140 °C. The microstructure of the new substances is amorphous-
crystalline, and the chemical composition contains compounds with polysulfide fragments and unidentified crystalline
and amorphous substances. Using the reaction products into petroleum bitumen at a rate of 5 % by weight allows for the
production of new sulfur-containing binders for road asphalt concrete, which exhibit greater thermal stability at high
positive temperatures compared to known «sulfur-bitumen» binders or pure bitumen.

Keywords: sulfur, bitumen, serobitumen, polysulfides, asphalt concrete.

Введение

Наиболее распространенным материалом
покрытия автомобильных дорог является
асфальтобетон, что связано с его высокой
прочностью, технологичностью переработ-
ки и ремонтпригодностью [1–3].

Однако асфальтобетон не лишен недос-
татков. Он имеет ограниченную стой-

кость к пластическим деформациям, скло-
нен к окислительному старению, чувстви-
телен к температурной сегрегации при пере-
возке и укладке, что может снижать качество
асфальтобетонных покрытий [4, 5].

Модификация асфальтобетонов раз-
личными добавками полимеров, синтети-
ческих восков, ПАВ и их комбинациями

способствует сдерживанию указанных недостатков [6].

Кроме того, известны серосодержащие асфальтобетоны, обладающие сравнительно высокой стойкостью к пластическим деформациям [7], динамическим воздействиям, большей прочностью [8], стойкостью к колееобразованию [9], химической стойкостью и усталостной прочностью [10, 11]. Ввиду меньшей вязкости серобитумного вяжущего сероасфальтобетонные смеси более технологичны и легкоуплотняемы [12]. Однако сероасфальтобетон также не лишен недостатков.

Так, введение в битум 15–20 % серы образует в его среде дисперсную фазу в виде капель серы [13–17], что способствует пластификации сероасфальтобетона и улучшению его удобоукладываемости. Однако данный эффект временный, и в процессе остывания и твердения сероасфальтобетона в его структуре формируются кристаллические образования, снижающие пластические свойства и увеличивающие хрупкость [18, 19]. Кроме того, введение серы ухудшает адгезию вяжущего к минеральному заполнителю [12]. Технологические процессы по укладке и уплотнению сероасфальтобетона необходимо выдерживать в строгом температурном интервале 130–140 °С для предотвращения выделения токсичного сероводорода [20].

Наиболее эффективным является применение в составе сероасфальтобетона продуктов взаимодействия серы с органическими соединениями (сополимерная или модифицированная сера, полисульфиды). Так, в отличие от кристаллической серы, сополимерные продукты на ее основе являются термопластичными эластомерами и позволяют получить вяжущие и асфальтобетоны с более широким интервалом температурной работоспособности. Например, известны продукты синтеза серы со смесью высших жирных кислот (ВЖК), а их совмещение с битумом позволяет получить эффективные

битумполисульфидные вяжущие (БПВ) для асфальтобетона [21, 22].

Однако в данном случае максимально высокие технологические свойства БПВ достигаются только при совмещении достаточно большого количества полисульфидов в битуме — 30–40 мас.%, что, вероятно, связано с их небольшой молекулярной массой [21, 23–24].

Замещение 30–40 % битума в асфальтобетонах новым продуктом органического синтеза экономически нецелесообразно и требует дооснащения асфальтобетонных заводов дополнительными узлами подготовки и переработки полисульфидов.

Поэтому объектом научного поиска и исследований в данной работе являются продукты химического взаимодействия серы с ненасыщенными углеводородами нового состава, содержащие полисульфидные связи.

Из обзора литературы известно, что ВЖК способны вступать в химическое взаимодействие с органическими производными аммиака, или аминами, с получением амидов карбоновых кислот [25–27]. Поэтому мы полагаем, что путем сополимеризации серы, ВЖК и полиэтиленполиаминов (ПЭПА) можно получить новые продукты взаимодействия с полисульфидными связями и большей молекулярной массой, модифицирующий эффект которых в битуме будет проявляться при малых дозировках — до 5 мас.%.

Последнее нашло косвенное подтверждение в наших исследованиях. Были получены продукты взаимодействия серы, ВЖК и ПЭПА, введение которых в битум до 5 мас.% позволило получить новые вяжущие с физико-механическими свойствами, сопоставимыми по численным показателям с вяжущими, полученными путем совмещения битума с продуктами сополимеризации серы и ВЖК, описанными выше [22, 28].

Однако для установления механизма и причин модифицирующего эффекта новых продуктов взаимодействия необходимы эмпирические доказательства сополимери-

зации серы, ВЖК и ПЭПА в вещества нового состава. Для этого необходимо исследовать структуру и физико-химические свойства новых веществ, что и является целью настоящей работы. Кроме того, присутствие в составе новых продуктов веществ, содержащих амиды карбоновых кислот, вероятно, будет способствовать проявлению высоких адгезионных свойств вяжущих на их основе к минеральному заполнителю в асфальтобетонной смеси.

Методы

Продукты взаимодействия серы и ВЖК (ПСФГ), а также серы, ВЖК и ПЭПА (ПЭПАПС) и модифицированные ими битумные вяжущие (БПВ) исследованы методами ИК-спектроскопии, термогравиметрического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии, рентгенофазового анализа (РФА) и электронной микроскопии. Для проведения исследования выбраны два состава модифицированных битумных вяжущих с 40 мас.% содержания в составе продуктов взаимодействия серы и ВЖК, а также с 5 мас.% содержания в составе продуктов взаимодействия серы, ВЖК и ПЭПА. Им присвоены соответствующие марки: БПВ-40 и БПВ-5. Для сравнительных исследований структуры и свойств битумполисульфидных вяжущих применяли состав «серобитума», содержащий 30 мас.% серы и 70 мас.% нефтяного дорожного битума.

ИК-спектры продуктов взаимодействия серы, ВЖК и полиэтиленполиаминов проводили на ИК-Фурье-спектрометре Tensor-27 (Bruker, Германия) в диапазоне длин волн $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$ с таблетками KBr. Разрешение этого спектрометра составляло 4 см^{-1} .

Термогравиметрический анализ и дифференциальная сканирующая калориметрия (ТГ/ДСК) проводились на ТГА/ДСК-анализаторе STA449-F3 (Netzsch, Германия). Исследуемые образцы (15–29 мг) помещались в алюминиевые тигли с перфорированной крышкой и нагревались до $300\text{ }^\circ\text{C}$.

Измерения ТГ/ДСК проводились при скорости нагрева 10 К/мин в потоке аргона 50 мл/мин .

Рентгенофазовый анализ выполнен на рентгеновском порошковом дифрактометре DX-2700BH (Dandong Haoyuan Instrument, Китай) с излучением Cu, $K_\alpha = 1,5418\text{ \AA}$ (Ni-фильтр), режим работы рентгеновской трубки 40 кВ и 30 мА , при комнатной температуре в геометрии $\theta\text{--}\theta$ с плоским образцом. Дифрактограммы регистрировались в диапазоне углов рассеяния $2\theta\text{ }3\text{--}80^\circ$, шаг $0,02^\circ$, время набора спектра в точке $0,1\text{--}1,0\text{ с}$. Обработка рентгенограмм выполнена с использованием EVA и TOPAS — компонентов программного пакета DIFFRACplus.

Электронная микроскопия выполнена на автоэмиссионном высокоразрешающем сканирующем электронном микроскопе Merlin (Carl Zeiss, Германия) с использованием спектрометра энергетической дисперсии AZtec X-Max (Oxford instruments, Великобритания). Съемка морфологии поверхности выполнена при ускоряющем напряжении первичных электронов 5 кВ и зондовом токе 300 пА .

Определение у продуктов взаимодействия серы, ВЖК и ПЭПА температуры размягчения и глубины проникания иглы проведено в соответствии с ГОСТ 33142–2014 и ГОСТ 33136–2014.

Результаты

Синтез продуктов взаимодействия серы, ВЖК и ПЭПА проводился путем термической сополимеризации в массе, при равномерном перемешивании исходных компонентов, при температуре $140\text{ }^\circ\text{C}$. В составах, содержащих серу и ВЖК (ПСФГ), сначала разогревали кислоты, затем их совмещали с расплавом серы и перемешивали в течение 4 ч . В составах, содержащих серу, ВЖК и ПЭПА (ПЭПАПС), сначала в течение 1 ч проводили перемешивание ПЭПА и ВЖК, затем в смесь добавляли расплав серы и перемешивали 4 ч [28]. Составы продуктов

взаимодействия серы, ВЖК и ПЭПА представлены в табл. 1.

В результате взаимодействий образовались каучукоподобные эластичные вещества, которые при нагревании до температуры 100–140 °С проявляют пластические свойства (рис. 1). В табл. 2 приведены их некоторые физико-механические характеристики.

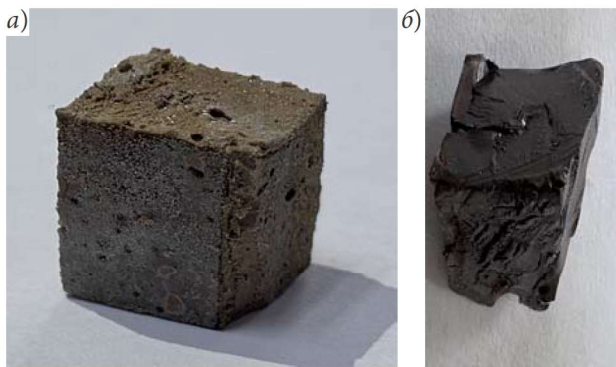


Рис. 1. Продукт взаимодействия: а — серы и ВЖК; б — серы, ВЖК и ПЭПА

На ИК-спектрах кривых продуктов взаимодействия серы с ВЖК и полиэтиленполиаминами (рис. 2) в области 3500 см⁻¹ на-

Таблица 1

Соотношения компонентов в составах продуктов взаимодействия серы, ВЖК и ПЭПА

Наименование компонента	Содержание, мас.%	
	ПСФГ	ПЭПАПС
Сера	50	45
Высшие жирные кислоты (ВЖК)	50	33
Полиэтиленполиамины (ПЭПА)	–	22

Таблица 2

Физико-механические характеристики продуктов взаимодействия серы, ВЖК и ПЭПА

Наименование показателя	Характеристика	
	ПСФГ	ПЭПАПС
Температура размягчения по КиШ, °С	75	86
Глубина проникания иглы при 25 °С, 0,1 мм	24	19

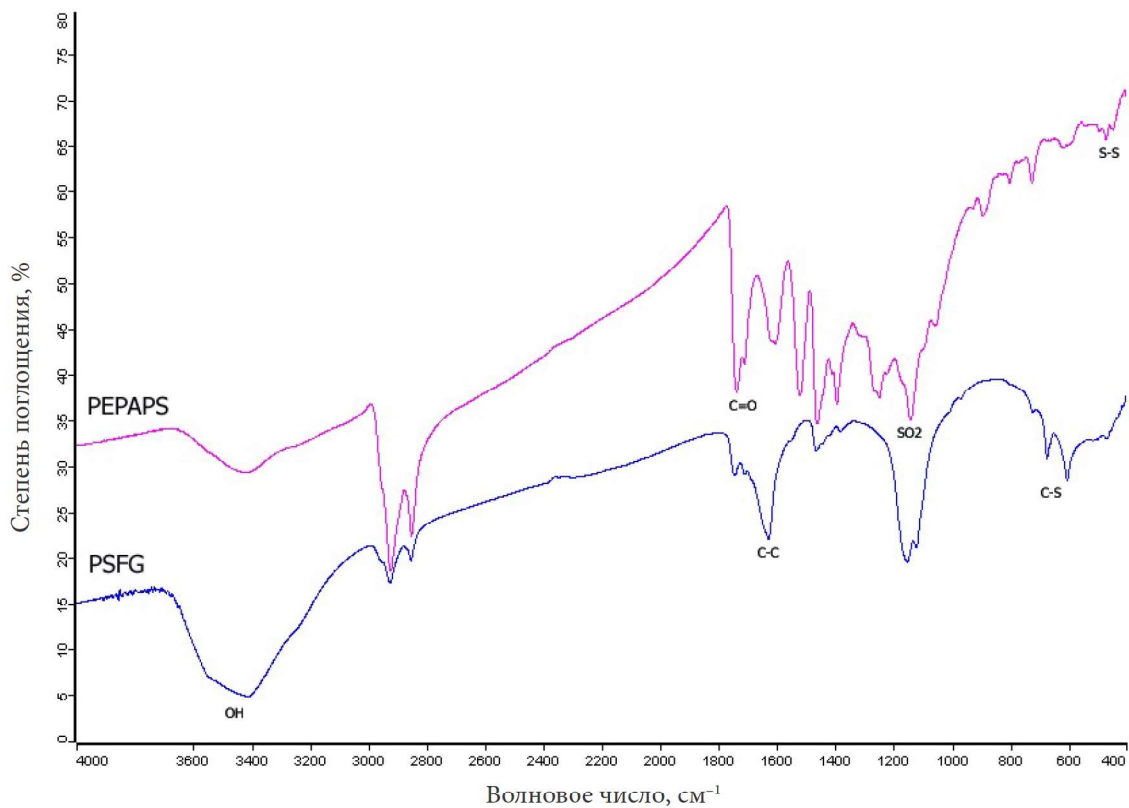


Рис. 2. ИК-спектры продуктов взаимодействия серы, ВЖК и полиэтиленполиаминов

блюдается широкая полоса поглощения, характерная для олеиновой кислоты и ПЭПА¹. При этом наиболее важным результатом является обнаружение в структуре образцов сульфидной группы S–S, характерной для полисульфидных образований, что характеризуется присутствием соответствующих полос поглощения в диапазоне 400–500 см⁻¹ и подтверждает наличие химического взаимодействия серы, ВЖК и ПЭПА. Последнее позволяет идентифицировать полученные продукты взаимодействия как органические полисульфиды.

Следует отметить, что образование полисульфидных цепей возможно и в отсутствие органических непредельных продуктов и стабилизаторов серы. Однако при данных условиях полисульфидные цепи быстро реверсируют в более термодинамически стабильные состояния в виде циклических молекул серы S₃–S₂₂ с преобразованием в более стабильную α-модификацию серы S₈ [29]. Данные явления для полученных образцов, наблюдаемых до достижения ими возраста 30 сут, выявлены не были, что также подтверждает образование веществ нового состава.

Сравнительные исследования термического поведения полисульфидов, битумполисульфидных вяжущих (БПВ), нефтяного дорожного битума, РГ-вяжущего (табл. 3, рис. 3 и 4) показали отсутствие эндотермических пиков, характерных для кристаллических модификаций серы. При этом на кривой «серобитума» в точке 119 °С имеется характерный эндотермический пик, соответствующий моноклинной β-модификации серы, температура плавления которой составляет 119,3 °С [30]. Полученные данные отражают несовместимость серы и битума, отсутствие их химического взаимодействия и взаимной растворимости.

Полисульфиды ПСФГ и ПЭПАПС имеют схожий характер термического поведения (см. рис. 3, верхние кривые — красная и зеленая). На кривых наблюдаются два эндотермических пика в областях температур 110–125 °С и 216–222 °С, первый из которых, вероятно, соответствует процессу плавления кристаллических новообразований в структурах новых продуктов, а второй — началу процесса разложения образцов. При этом остаточная масса ПЭПАПС, образовавшаяся по завершении исследования, сравнительно выше и составляет 65,6 %, что отражает большую термостабильность полисульфида ПЭПАПС в сравнении с ПСФГ.

Следует отметить, что компонентный состав ПСФГ и ПЭПАПС содержит 50 и 45 мас.% серы соответственно. При этом на кривых ДСК ПСФГ и ПЭПАПС эндотермические пики в точках температур 112 или 119 °С, характерных для кристаллов серы, отсутствуют. Вместе с тем имеются пики в области 110, 116,4 и 125 °С, что, вероятно, отражает процесс плавления новообразований неизвестного состава, что также косвенно подтверждает образование новых продуктов химического взаимодействия серы, ВЖК и ПЭПА.

Кривые битумполисульфидных вяжущих имеют спрямленный характер, эндотермических пиков в областях температуры 110–125 °С не наблюдается, что, вероятно, связано с влиянием битума на общее термическое поведение вяжущих как среды с большим объемом в составе.

Битумполисульфидные вяжущие имеют более высокую термостабильность, чем битум. Так, если остаточная масса исходного битума составляет 98,8 %, то вяжущие БПВ-5 и БПВ-40 обладают массой 97,9 и 85,3 % соответственно (см. рис. 4). При этом термостабильность вяжущего БПВ-5 сопоставима с промышленно выпускаемым вяжущим РГ 70-28 — 98,4 %, что отражает устойчивость вяжущего БПВ-5 к старению на всем цикле производства и укладки асфальтобе-

¹ Spectral Database for Organic Compounds. URL: <https://sdb.db.aist.go.jp>. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST, Japan).

Таблица 3

Данные анализов ТГ/ДСК образцов модификаторов и битумов

	ДСК		ТГ	
	1-й пик, °С	2-й пик, °С	ДТГ, °С	Остаточная масса, %
Модификаторы				
ПЭПАПС	116,4	222,0	243,3	65,64
ПСФГ	110,4 125,4	216,2	244,4	45,10
Битумы				
БНД 70/100	92,7	–	–	98,84
PG70-28	99,8	–	–	98,42
БПВ5	83,4	235,9	233,3	97,97
БПВ40	91,7	229,2	252,0	85,26
Серобитум	119,0	249,8	263,4	82,11

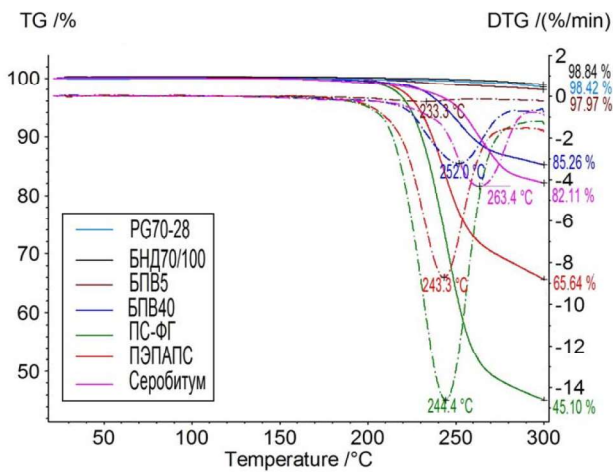


Рис. 3. Данные ДСК образцов модификаторов и битумов

тонной смеси. Наличие веществ нового состава в вяжущих косвенно подтверждается эндотермическими пиками в области температур 229–236 °С, что предположительно отражает процесс их разложения, поскольку на кривых разложения битума и битумного вяжущего марки PG 70-28 схожих пиков в данной области не наблюдается.

Следует отметить, что остаточная масса серобитума является наименьшей и составляет 82,11 %, что свидетельствует о том, что битумполисульфидные вяжущие более термостабильны и устойчивы к технологическим температурам производства и укладки асфальтобетона.

Поскольку на графиках ДСК были получены эндотермические пики, подтверждающие наличие кристаллических неидентифицированных новообразований, интерес представляло их дальнейшее исследование методами РФА и электронной микроскопии.

Так, на дифрактограммах (рис. 5) наблюдаются уширенные пики, соответствующие аморфной фазе, с максимумами в области углов дифракции 2θ 19–21°, а также серия хорошо выраженных интерференционных пиков, соответствующих кристаллической фазе. Как видно на рис. 5, положения пиков

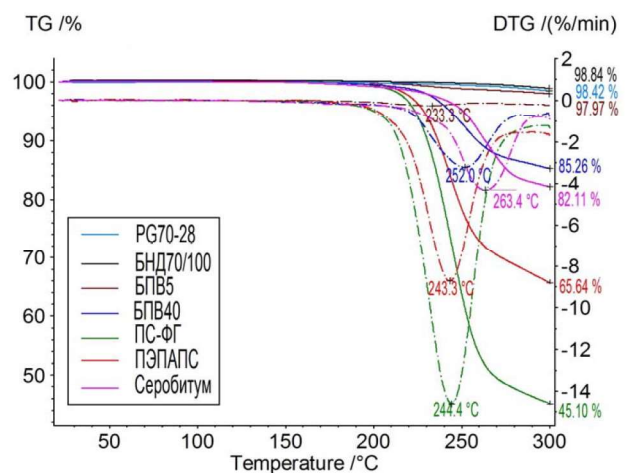


Рис. 4. ТГ-данные образцов модификаторов и битумов: ТГ — сплошные линии, ДТГ (первая производная от ТГ) — пунктирные линии

кристаллообразований и их относительная интенсивность совпадают для двух составов полисульфидов, что может свидетельствовать об их идентичности.

С учетом имеющихся данных идентификации рентгеновских дифрактограмм было установлено наличие на кривых ПЭПАПС и ПСФГ характерных дифракционных пиков, соответствующих поликристаллической сере (α -S) и показанных на рис. 5 в виде вертикальных штрихов красного цвета. Аморфная же фаза, вероятно, представляет собой продукты химического взаимодействия нового состава, но не подлежит идентификации данным методом.

Следует отметить, что наличие кристаллов серы, вероятно, связано с неполной ее конверсией в соединения нового состава. Данный факт является предметом дальнейших исследований с вероятной рецептурной и тех-

нологической корректировкой процесса синтеза веществ с полисульфидными связями.

Результаты исследований микроструктуры ПЭПАПС и ПСФГ электронной микроскопией и анализ их дифрактограмм в программном компоненте TOPAS также подтверждают наличие кристаллической и аморфной фаз в структуре новых веществ (рис. 6). При этом кристаллические образования в образце ПЭПАПС имеют размеры 53,8–85,0 нм, а в образце ПСФГ — 27,89–40,94 нм.

Средой расположения кристаллических образований, вероятно, является аморфное вещество, что коррелирует с данными рентгенофазового анализа.

Обсуждение

Проведенные экспериментальные исследования структуры и физико-химических свойств продуктов химического взаимодей-

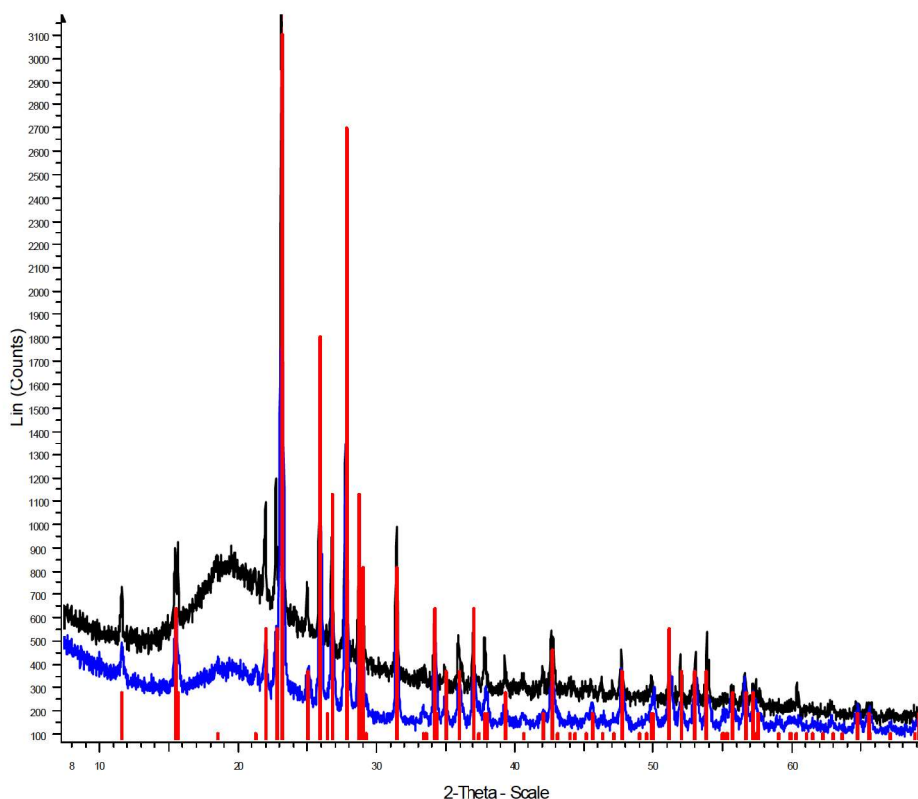


Рис. 5. Экспериментальные дифрактограммы: ПЭПАПС — черная кривая; ПСФГ — синяя кривая. Вертикальными штрихами красного цвета показаны положения интерференционных пиков для поликристаллической серы, Sulfur, syn, α -S, код № 00-008-247

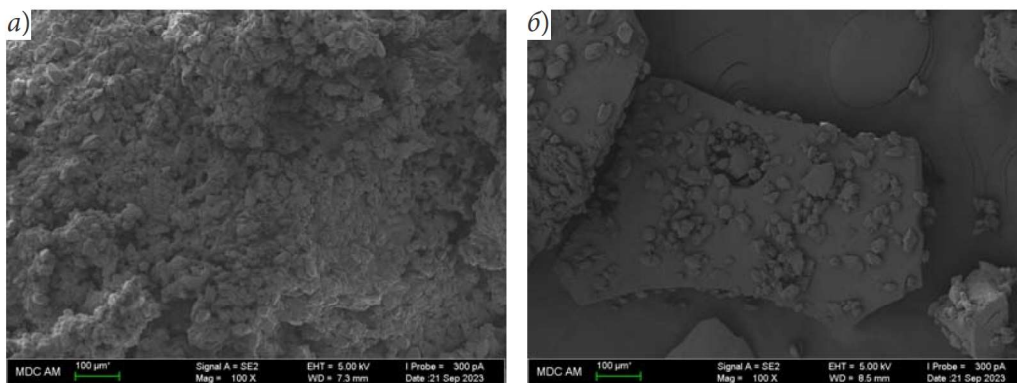


Рис. 6. Микроструктура образцов (увеличение 100×): а — ПСФГ; б — ПЭПАПС

ствия серы, ПЭПА и смеси ВЖК показали, что полученные материалы имеют аморфно-кристаллическую структуру, содержат неидентифицированные аморфные и кристаллические соединения и свободную кристаллическую серу. При этом идентифицированные полисульфидные химические связи, обнаруженные в составе ПЭПАПС и ПСФГ, а также неидентифицированные кристаллические новообразования, имеющие температуры плавления, отличные от температур плавления известных устойчивых кристаллических модификаций серы, являются доказательством химического взаимодействия исходных компонентов.

Вероятным механизмом образования полисульфидных связей является присоединение радикалов серы по месту разрывов двойных связей в молекулах ВЖК, а также к карбоксильной группе, что требует дальнейшей экспериментальной проверки.

Косвенным подтверждением химического взаимодействия исходных компонентов является образование веществ с новыми физическими свойствами, характерными для термопластичных олигомерных или полимерных эластичных материалов. Так, например, у новых продуктов есть температура размягчения, которая у исходных компонентов (серы, ПЭПА и смеси ВЖК) отсутствует.

Практической значимостью исследования является установленная эффективность

модификации нефтяных дорожных битумов продуктами с полисульфидными фрагментами. Так, битумполисульфидные вяжущие сохраняют больший объем вещества при термическом воздействии в сравнении с серобитумом или чистым битумом, что определяет их высокую стойкость к термическому старению в технологических процессах производства асфальтобетонной смеси и ее укладки в покрытие.

Рентгендифракционные исследования образцов выполнены в Отделении рентгеноструктурных исследований Коллективного спектро-аналитического центра физико-химических исследований строения, свойств и состава веществ и материалов (ЦКП-САЦ) на базе Лаборатории дифракционных методов исследования ИОФХ им. А. Е. Арбузова КазНЦ РАН. Синхронный термический анализ был выполнен в рамках государственного задания Федерального исследовательского центра (ФИЦ) КазНЦ РАН. Авторы благодарят ЦКП-САЦ и ФИЦ КазНЦ РАН за техническую поддержку проведенных исследований.

Выводы

1. Исследованы структура и физико-химические свойства продуктов химического взаимодействия серы, ВЖК и ПЭПА.

2. Установлено, что продукты взаимодействия содержат полисульфидные связи, что подтверждается присутствием на кривых

ИК-спектров ПЭПАПС и ПСФГ соответствующих полос поглощения в диапазоне 400–500 см⁻¹.

3. Установлено, что продукты взаимодействия серы, ВЖК и ПЭПА характеризуются большей термостабильностью в сравнении с продуктами взаимодействия серы и ВЖК.

4. Битумполисульфидные вяжущие, модифицированные добавкой ПЭПАПС в количестве 5 мас.%, характеризуются термостабильностью, сопоставимой с промышленно выпускаемыми битумными вяжущими и значительно большей в сравнении с серобитумом.

5. Методом РФА установлено наличие в структурах ПЭПАПС и ПСФГ новых неидентифицированных аморфных веществ, что подтверждается уширенным пиком на соответствующих дифрактограммах в области углов дифракции 2θ 19–21°.

6. Установлено, что ПЭПАПС и ПСФГ имеют аморфно-кристаллическую структуру с размером кристаллов 27,89–40,94 и 53,8–85,0 нм соответственно.

Библиографический список

1. Хафизов Э. Р. Исследование асфальтобетонных смесей, запроектированных разными методами // Автомобильные дороги и транспортная инфраструктура. 2024. № 3 (7). С. 56–64.
2. Хафизов Э. Р. Исследование влияния температуры уплотнения асфальтобетонной смеси SMA-16 на ее физические и эксплуатационные показатели // Автомобильные дороги и транспортная инфраструктура. 2024. № 3 (7). С. 84–92.
3. Хафизов Э. Р. Исследование физико-механических показателей асфальтобетонной смеси ШМА-11, приготовленной по технологии переработанного асфальтобетона // Автомобильные дороги и транспортная инфраструктура. 2024. № 1 (5). С. 63–72.
4. Файзиев Р. И., Смирнов Д. С. Оценка возможности применения отходов металлургических производств в материалах дорожного покрытия // Известия КГАСУ. 2024. № 3(69). С. 68–76. DOI 10.48612/NewsKSUAE/69.7.
5. Вдовин Е. А., Буланов П. Е., Строганов В. Ф. Проектирование дорожных одежд со слоями из модифицированных кремнийорганическими соединениями цементогрунтов // Известия КГАСУ. 2024. № 1(67). С. 207–216. DOI 10.48612/NewsKSUAE/67.20.
6. Аюпов Д. А. Стабилизация битумполимерных дисперсий поверхностно-активными веществами // Известия КГАСУ. 2023. № 2 (64). С. 17–26. DOI 10.52409/20731523_2023_2_17.
7. Nurmukhanov A., Tastanova L. Physico-chemical and mechanical properties of sulfur asphalt concrete // Интернаука. 2024. № 2–3 (319). С. 51–52.
8. Фомин А. Ю., Аскарлова Р. Н., Хозин В. Г. Высокопрочный сероцебень из карбонатных пород для устройства оснований в конструкциях дорожных одежд // Известия Казанского гос. архит.-строит. ун-та. 2022. № 1 (59). С. 54–63. DOI 10.52409/20731523_2022_1_54.
9. Ле Х. Т., Ву Н. Т., Герман В. В. Стойкость ашпретированных сероасфальтобетонов каучуком к образованию колеи // Вестник ГГНТУ. Технические науки. 2022. Т. 18, № 4 (30). С. 49–59.
10. Васильев Ю. Э., Воейко О. А., Царьков Д. С. Исследование коррозионной устойчивости сероасфальтобетона // Науковедение. 2014. № 5 (24). С. 22.
11. Булай Т. В., Кузьменков М. И., Шалухо Н. М. Композиционный материал на основе серы и серосодержащих отходов // Наука и инновационные технологии. 2020. № 3 (16). С. 37–41. DOI 10.33942/sit1607.
12. Ле Хью Т. Физико-механические свойства серобитумных вяжущих и сероасфальтобетонов // Инженерный вестник Дона. 2022. № 6 (90). С. 646–664.
13. Галдина В. Д. Физико-химические и реологические свойства серобитумных вяжущих // Архитектура, строительство, транспорт: материалы Междунар. науч.-практ. конф. (к 85-летию ФГБОУ ВПО «СибАДИ»). Омск, 2–3 декабря 2015 г. Омск: СибАДИ, 2015. С. 482–489.
14. Гладких В. А., Королёв Е. В., Альбакасов А. И. Исследование вязкости серобитумных вяжущих // Промышленное и гражданское строительство. 2017. № 11. С. 72–76.
15. Shi K., Ma F., Fu Z., Lou B., Barbieri D. M., Li J., Song R., Yuan D. Comprehensive evaluation of sulfur content and curing duration effects on the rheological performance of sulfur-extended bitumen // Fuel. 2025. Vol. 393. 134979. URL: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2025.134979>
16. Beskopylny A. N., Stelmakh S. A., Shcherban' E. M., Mailyan L. R., Meskhi B., Chernil'nik A., El'shaeva D., Karalar M., Özkılıç Y. O., Aksoylu C., Ananova O. Structure formation, rheology and properties of sulfur concrete mixtures and sulfur concrete modified with bitumen and stone flour // Case Studies in Construction Materials. 2024. Vol. 20. e02917. URL: <https://doi.org/10.1016/j.cscm.2024.e02917>
17. Галдина В. Д. Серобитумные вяжущие. Омск: СибАДИ, 2011. 123 с.
18. Гладких В. А., Королев Е. В., Хусид Д. Л. Структурообразование сероасфальтобетона: механизм взаи-

модействия серы с битумом // Региональная архитектура и строительство. 2015. № 4 (25). С. 4–11.

19. Росилов М. С. Изучение физико-химических свойств серобитума // Universum: технические науки. 2024. № 3 (120). С. 27–29.

20. Василовская Г. В., Назиров Д. Р. Сероасфальтобетон // Журнал СФУ. Техника и технологии. 2011. Т. 4, № 6. С. 696–703.

21. Fomin A. Yu., Khomyakov A. A. Asphalt concrete based on bituminous polysulfide binder, designed according to the volumetric method // Construction of Unique Buildings and Structures. 2022. Vol. 105. 10512.

22. Хомяков А. А., Фомин А. Ю., Студенцов Е. С. Структура и свойства битумполисульфидных вяжущих нового состава // Известия Казанского гос. архит.-строит. ун-та. 2025. № 1 (71). С. 112–121. DOI 10.48612/NewsKSUAE/71.10.

23. Пат. 2255066С1, Российская Федерация, МПК С04В 12/00. Способ получения серобитумного вяжущего / В. Г. Хозин, А. Ю. Фомин, Р. Т. Порфирьева. № 2004114014/03, заявл. 29.04.2004, опубл. 27.06.2005.

24. Фомин А. Ю. Битумполисульфидные вяжущие для дорожных асфальтобетонов: дис. ... канд. техн. наук. Казань, 2004. 199 с.

25. Пат. 2374280С2, Российская Федерация, МПК С08L 95/00, С04В 26/26. Катионактивная адгезионная присадка к битумам и способ ее получения / Т. Ф. Ганиева, А. Ф. Кемалов, Р. З. Фахрутдинов, Р. А. Кемалов, И. Н. Дияров, Р. Г. Надыршин, А. Н. Ахметова. № 2007143424/04, заявл. 23.11.2007, опубл. 27.11.2009.

26. Пат. 2723843С1, Российская Федерация, МПК С08L 95/00, С04В 26/26, С07С 231/00. Способ получения адгезионной добавки для дорожного битума / Д. Ш. Гарифуллин, К. В. Белоногов, А. Г. Тарантаев. № 2019142769, заявл. 20.12.2019, опубл. 17.06.2020.

27. Пат. 2326144С1, Российская Федерация, МПК С08L 95/00, С04В 26/26, С07С 231/00. Способ получения адгезионной битумной присадки / Г. Н. Викторова, Ю. А. Кутын, А. Ф. Мавлютов, А. П. Скарлыкина, Т. В. Галеев. № 2006141569/04, заявл. 14.11.2006, опубл. 10.06.2008.

28. Хомяков А. А., Фомин А. Ю., Низамов Р. К. Битумное вяжущее, модифицированное полисульфидом на основе смеси алифатических аминов и высших жирных кислот // Известия Казанского гос. архит.-строит. ун-та. 2023. № 4 (66). С. 267–274. DOI 10.52409/20731523_2023_4_267.

29. Воронков М. Г., Вязанкин Н. С., Дерягина Э. Н., Нахманович А. С., Усов В. А. Реакции серы с органическими соединениями / под общ. ред. М. Г. Воронкова. Новосибирск: Наука. Сиб. отделение, 1979. 367 с.

30. Акмаева Т. А., Кожина Л. Ф. Сера и ее соединения. Саратов: Изд-во СГУ, 2016. 60 с.

References

1. Khafizov E. R. *Issledovanie asfal'tobetonnyh smesey, zaproektirovannyh raznymi metodami* [Study of asphalt concrete mixtures designed using different methods]. *Avtomobil'nye dorogi i transportnaya infrastruktura – Automobile Roads and Transport Infrastructure*, 2024, no. 3 (7), pp. 56–64.

2. Khafizov E. R. *Issledovanie vliyaniya temperatury uplotneniya asfal'tobetonnoj smesi SMA-16 na ee fizicheskie i ekspluatatsionnye pokazateli* [Study of the compaction temperature effect of asphalt concrete mixture SChMA-16 on its physical and operational parameters]. *Avtomobil'nye dorogi i transportnaya infrastruktura – Automobile Roads and Transport Infrastructure*, 2024, no. 3 (7), pp. 84–92.

3. Khafizov E. R. *Issledovanie fiziko-mekhanicheskikh pokazatelej asfal'tobetonnoj smesi ShchMA-11, prigotovlennoj po tekhnologii pererabotannogo asfal'tobetona* [Study of physical and mechanical parameters of SChMA-11 asphalt concrete mixture prepared using recycled asphalt concrete technology]. *Avtomobil'nye dorogi i transportnaya infrastruktura – Automobile Roads and Transport Infrastructure*, 2024, no. 1 (5), pp. 63–72.

4. Fayziev R. I., Smirnov D. S. *Otsenka vozmozhnosti primeneniya otkhodov metallurgicheskikh proizvodstv v materialakh dorozhnogo pokrytiya* [Assessment of the possibility of using metallurgical waste in road surface materials]. *Izvestiya KGASU – Bulletin of KGASU*, 2024, no. 3(69), pp. 68–76. DOI 10.48612/NewsKSUAE/69.7.

5. Vdovin E. A., Bulanov P. E., Stroganov V. F. *Proektirovanie dorozhnykh odezhd so sloyami iz modifitsirovannykh kremniyorganicheskimi soedineniyami tsementogruntov* [Design of road pavements with layers of cement soils modified with silicone compounds]. *Izvestiya KGASU – Bulletin of KGASU*, 2024, no. 1(67), pp. 207–216. DOI 10.48612/NewsKSUAE/67.20.

6. Ayupov D. A. *Stabilizatsiya bitumpolimernykh dispersiy poverkhnostno-aktivnymi veshchestvami* [Stabilization of bitumen polymer dispersions with surfactants]. *Izvestiya KGASU – Bulletin of KGASU*, 2023, no. 2 (64), pp. 17–26. DOI 10.52409/20731523_2023_2_17.

7. Nurmukhanov A., Tastanova L. *Physico-chemical and mechanical properties of sulfur asphalt concrete* [Physico-chemical and mechanical properties of sulfur asphalt concrete]. *Internauka – Interscience*, 2024, no. 2–3 (319), pp. 51–52.

8. Fomin A. Yu., Askarova R. N., Hozin V. G. *Vysokoprochnyj seroshcheben' iz karbonatnyh porod dlya ustrojstva osnovanij v konstrukciyah dorozhnykh odezhd* [High-strength sulphur crushed stone from carbonate rocks for arrangement of bases in road pavement structures]. *Izvestiya Kazanskogo gos. arhit.-stroit. un-ta – Bulletin of Kazan State University of Architecture*

and Construction, 2022, no. 1 (59), pp. 54–63. DOI 10.52409/20731523_2022_1_54.

9. Le H. T., Vu N. T., German V. V. *Stojkost' appretirovannykh seroasfal'tobetonov kauchukom k obrazovaniyu kolei* [Resistance of stripped sulfur-asphalt concretes with rubber to the formation of road rut]. *Vestnik GGNTU. Tekhnicheskie nauki – Bulletin of GGNTU. Technical Sciences*, 2022, vol. 18, no. 4 (30), pp. 49–59.

10. Vasil'ev Yu. E., Voejko O. A., Car'kov D. S. *Issledovanie korrozionnoj ustojchivosti seroasfal'tobetona* [Study of corrosion resistance of sulfur-asphalt concrete]. *Naukovedenie – Science of Science*, 2014, no. 5 (24), p. 22.

11. Bulay T. V., Kuz'menkov M. I., Shaluhu N. M. *Kompozitsionnyj material na osnove sery i serosoderzhashchih othodov* [Composite material based on sulfur and sulfur-containing waste]. *Nauka i innovatsionnye tekhnologii – Science and Innovative Technologies*, 2020, no. 3 (16), pp. 37–41. DOI 10.33942/sit1607.

12. Le Hyu T. *Fiziko-mekhanicheskie svoystva serobitumnykh vyazhushchih i seroasfal'tobetonov* [Physical and mechanical properties of sulphur-bitumen binders and sulphur-asphalt concrete]. *Inzhenernyy vestnik Dona – Don Engineering Bulletin*, 2022, no. 6 (90), pp. 646–664.

13. Galdina V. D. *Fiziko-himicheskie i reologicheskie svoystva serobitumnykh vyazhushchih* [Physicochemical and rheological properties of sulfur-bitumen binders]. *Arhitektura, stroitel'stvo, transport: mat-ly Mezhdunar. nauch.-prakt. konf. (k 85-letiyu FGBOU VPO «SibADI»)*, Omsk, December 2-3, 2015 [Architecture, construction, transport. Proceedings of the International scientific-practical conf. (devoted to the 85-th anniversary of the SibADI), Omsk, December 2-3, 2015]. Omsk, SibADI Publ., 2015, pp. 482–489.

14. Gladkikh V. A., Korolyov E. V., Al'bakasov A. I. *Issledovanie vyazkosti serobitumnykh vyazhushchih* [Study of viscosity of sulfur-bitumen binders]. *Promyshlennoe i grazhdanskoe stroitel'stvo – Industrial and Civil Engineering*, 2017, no. 11, pp. 72–76.

15. Shi K., Ma F., Fu Z., Lou B., Barbieri D. M., Li J., Song R., Yuan D. Comprehensive evaluation of sulfur content and curing duration effects on the rheological performance of sulfur-extended bitumen. *Fuel*, 2025, vol. 393, 134979. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2025.134979>

16. Beskopylny A. N., et al. Structure formation, rheology and properties of sulfur concrete mixtures and sulfur concrete modified with bitumen and stone flour. *Case Studies in Construction Materials*, 2024, vol. 20, e02917. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.cscm.2024.e02917>

17. Galdina V. D. *Serobitumnye vyazhushchie* [Serum bitumen binders]. Omsk, SibADI Publ., 2011, 123 p.

18. Gladkikh V. A., Korolev E. V., Husid D. L. *Strukturoobrazovanie seroasfal'tobetona: mekhanizm vzaimodejstviya sery s bitumom* [Structure formation of sulfur-asphalt concrete: mechanism of interaction of sulfur with

bitumen]. *Regional'naya arhitektura i stroitel'stvo – Regional Architecture and Construction*, 2015, no. 4 (25), pp. 4–11.

19. Rosilov M. S. *Izuchenie fiziko-himicheskikh svoystv serobituma* [Study of physical and chemical properties of sulfur bitumen]. *Universum: tekhnicheskie nauki – Universum: Technical Sciences*, 2024, no. 3 (120), pp. 27–29.

20. Vasilovskaya G. V., Nazirov D. R. *Seroasfal'tobeton* [Sulfur-asphalt-concrete]. *Zhurnal SFU. Tekhnikaitekhologii – SFU Journal. Engineering and Technologies*, 2011, vol. 4, no. 6, pp. 696–703.

21. Fomin A. Yu., Khomyakov A. A. Asphalt concrete based on bituminous polysulfide binder, designed according to the volumetric method. *Construction of Unique Buildings and Structures*, 2022, vol. 105, 10512.

22. Khomyakov A. A., Fomin A. Yu., Studencov E. S. *Struktura i svoystva bitumpolisul'fidnykh vyazhushchih novogo sostava* [Structure and properties of bitumen polysulfide binders of the new composition]. *Izvestiya Kazanskogo gos. arhit.-stroit. un-ta – Bulletin of Kazan State University of Architecture and Construction*, 2025, no. 1 (71), pp. 112–121. DOI 10.48612/NewsKSUAE/71.10.

23. Khozin V. G., Fomin A. Yu., Porfir'eva R. T. *Sposob polucheniya serobitumnogo vyazhushchego* [Method of obtaining sulphur-bitumen binder]. Patent RF, no. 2255066S1, 2005.

24. Fomin A. Yu. *Bitumpolisul'fidnye vyazhushchie dlya dorozhnykh asfal'tobetonov*. Diss. kand. tekhn. nauk [Bitumpolysulfide binders for road asphalt concrete. PhD in Sci. Tech. diss.]. Kazan', 2004, 199 p.

25. Ganieva T. F., et al. *Kationaktivnaya adgezionnaya prisadka k bitumam i sposob ee polucheniya* [Cationic bitumen adhesion additive and method for production thereof]. Patent RF, no. 2007143424/04, 2009.

26. Garifullin D. Sh., Belonogov K. V., Tarantaev A. G. *Sposob polucheniya adgezionnoj dobavki dlya dorozhnogo bituma* [Method for producing an adhesive additive for road bitumen]. Patent RF, no. 2019142769, 2020.

27. Viktorova G. N., et al. *Sposob polucheniya adgezionnoj bitumnoj prisadki* [Method of producing adhesion bitumen additive]. Patent RF, no. 2326144C1, 2008.

28. Khomyakov A. A., Fomin A. Yu., Nizamov R. K. *Bitumnoe vyazhushchee, modifitsirovannoe polisul'fidom na osnove smesi alifaticheskikh aminov i vysshikh zhirnykh kislot* [Bitumen binder modified with polysulfide based on a mixture of aliphatic amines and higher fatty acids]. *Izvestiya Kazanskogo gos. arhit.-stroit. un-ta – Bulletin of Kazan State University of Architecture and Construction*, 2023, no. 4 (66), pp. 267–274. DOI 10.52409/20731523_2023_4_267.

29. Voronkov M. G., Vyazankin N. S., Deryagina E. N., Nahmanovich A. S., Usov V. A. *Reaktsii sery s organicheskimi soedineniyami* [Reactions of sulfur with organic compounds]. Ed. by Voronkov M. G. Novosibirsk, Nauka. Sib. Otdelenie Publ., 1979, 367 p.

30. Akmaeva T. A., Kozhina L. F. *Sera i ee soedineniya* [Sulfur and its compounds]. Saratov, SSU Publ., 2016, 60 p.