ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 665.775

DOI: 10.34708/GSTOU.2019.17.3.006

ОСНОВНЫЕ СПОСОБЫ МОДИФИКАЦИИ БИТУМОВ РАЗЛИЧНЫМИ ДОБАВКАМИ

© Х. Х. Ахмадова, Ж. Т. Хадисова, Л. Ш. Махмудова,
З. А. Абдулмежидова, М. А. Мусаева
ГГНТУ им. акад. М. Д. Миллионщикова, Грозный, Россия

В данном обзоре приведены основные способы модификации нефтяных битумов различными добавками. Установлено, что компаундирование и введение добавок – это универсальный способ регулирования свойств нефтяных битумов и получения полимерно-битумных вяжущих. В обзоре проанализированы различные способы модифицирования нефтяного битума, дана классификация модифицирующих полимерных добавок. Показано преимущество асфальтобетонов на модифицированных полимерах битумах по сравнению с обычными асфальтобетонами в отношении: прочности и, в частности, сдвигоустойчивости; температуры хрупкости и трещиностойкости (при соответствующем содержании полимера); устойчивости в водной среде и, в конечном итоге, долговечности асфальтополимербетонных покрытий.

Ключевые слова: битумы, модифицирующие добавки, термоэластопласты, эластомеры, термопласты, реактопласты, ПАВ, структурирующие добавки.

В настоящее время основной задачей, стоящей перед отечественной нефтеперерабатывающей промышленностью, является повышение эффективности переработки нефти и качества выпускаемых нефтепродуктов.

Нефтяные битумы благодаря своим ценным эксплуатационным свойствам являются наиболее широко используемыми в строительной отрасли нефтепродуктами. Их применяют в дорожном строительстве для ремонта и строительства дорожных и аэродромных покрытий, стабилизации грунтов, защиты от коррозии металла и бетона, защиты от радиоактивных излучений, изготовления кровельных, гидро-, тепло- и пароизоляционных покрытий и материалов и т. д.

В России производство нефтяных битумов составляет более 9% мировых мощностей, однако качество их весьма удовлетворительное и не соответствует требованиям рынка [26].

Доля нефтяных битумов в общем объеме товарной продукции мировой нефтепереработки составляет 3-4%. Общий спрос на битум сегодня оценивается на уровне 102 млн. т в год, из которых более 85% приходится на дорожную отрасль.

В настоящее время битумы производятся более чем в 70 странах мира. В период с 1992 г. по 2010 г. наблюдался рост производства битума в среднем на 30%. Первое место по производству битума приходится на США. Кроме того, США является и крупным потребителем битума в мире. Значительные объемы битума страна экспортирует из Канады. В Азии крупнейшим потребителем битума является Китай. Несмотря на значительную долю (9,64%) в мировом объеме производства, Китай импортирует более 3 млн. тонн битума в год.

Европа является экспортером битума. Дефицит битума в некоторых европейских стра-

нах покрывают экспортные поставки из соседних стран.

На территории бывшего СССР экспортерами нефтяного битума являются Российская Федерация и Беларусь. Остальные страны бывшего СССР в основном импортируют битум. Россия экспортирует битум преимущественно в Казахстан, Украину и Монголию.

Нефтяные битумы российского и зарубежного производства сильно различаются по качеству, что определяется как нормативными требованиями к этому виду товарной продукции в России и за рубежом, так и сырьевой базой для производства битума.

Мировой опыт и современные научные достижения свидетельствуют о принципиальной возможности и целесообразности регулирования компаундированием дисперсности и, следовательно, качества всех нефтяных битумов.

Свойства битумов определяются их компонентным составом, который определяет их физико-химические и эксплуатационные свойства. Эти свойства зависят от определенного соотношения асфальтенов, смол, масел, ароматических углеводородов и при отсутствии значительного количества твердых парафиновых углеводородов.

Одним из наиболее широко применяемых способов повышения качества получаемых битумов является их модифицирование различными добавками, позволяющими регулировать свойство сырья и битумов с получением товарных битумов улучшенного качества. В производстве битумов применяют добавки различного назначения: активирующие, модифицирующие и интенсифицирующие.

Свойства битумов регулируются подбором рецептуры и активированием исходного сырья, модифицированием свойств получаемого битума и подбором параметров технологического режима [5-20, 25-29, 33-37, 41]. При модифицировании окисленных битумов различными добавками получают битумные композиции с улучшенными низкотемпературными, адгезионными и др. свойствами.

Модифицирующие добавки

При использовании модифицирующих битум добавок в промышленном производстве

асфальтобетонных смесей на основе битумов не всегда удастся создать материал, полностью удовлетворяющий по своим эксплуатационным свойствам потребителей.

В некоторых случаях положительный эффект достигается путем введения в асфальтобетонные смеси нескольких веществ, каждое из которых улучшает определенные показатели. Принцип «взаимобогащения» вторичных материальных ресурсов позволяет подобрать комбинацию таких добавок, которая усилит позитивную задачу в многокомпонентной системе за счет синергетического эффекта. В случае получения композиционных вяжущих такими компонентами могут быть: полимер, растворитель или пластификатор, поверхностно-активные добавки. Достижимый при этом эффект может быть соизмерим с экономическими затратами и технологическими сложностями процесса модифицирования вяжущего.

К настоящему времени в полимерно-битумных композициях испытаны практически все известные полимеры. Однако для практических целей применяются лишь некоторые типы высокомолекулярных соединений. Все имеющиеся высокомолекулярные соединения, применяемые в настоящее время для улучшения свойств битумов, сгруппированы в следующие классы.

Блоксополимеры дивинила и стирола (термоэластопластичные полимеры). Различают три вида блоксополимеров стирола: стирол-бутадиен-стирол (СБС), стирол-изопрен-стирол (СИС), стирол-этилен/бутилен-стирол (СЭ/БС) [10, 11].

С 1966 года в России проводятся теоретические и экспериментальные исследования, направленные на разработку технологии полимерасфальтобетона, изготовленного на основе полимерно-битумного вяжущего на основе СБС [5]. Уже с 1967 года во всех дорожно-климатических зонах изготавливаются опытные участки автомобильных дорог, в которых в качестве дорожной одежды используется полимерасфальтобетон. В 1971 году были подготовлены методические рекомендации по приготовлению и применению ПБВ на основе

ДСТ. В период с 1972 по 1987 годы проводились работы по применению ПБВ при строительстве и ремонте дорожных, мостовых и аэродромных покрытий [25].

На основе данных многолетних исследований и опытного строительства ведущими научно-исследовательскими институтами страны в 1995 году был разработан нормативный документ, в котором предписывалось верхние слои покрытий дорог 1-й и 2-й категорий выполнять только на основе ПБВ с применением полимерных материалов типа СБС.

В 2002 году в СоюзДорНИИ подготовлено к изданию «Руководство по применению комплексных органических вяжущих (КОВ), в том числе ПБВ, на основе блоксополимеров типа СБС в дорожном строительстве». В нем отражены особенности технологии приготовления, применения и подбора составов. В 2004 году утвержден и введен в действие ГОСТ Р 52056-2003 «Вяжущие полимерно-битумные на основе блок-сополимеров типа стирол-бутадиен-стирол».

В настоящее время наибольшее распространение в России получили бутадиен-стирольные термоэластопласты разветвленной структуры ДСТ-30-Р01 и его импортные аналоги Finaprene A411, Europrene Solt161B и Calprene 411, а также ДСТ-30-01, имеющий неразветвленную структуру. Его импортные аналоги – Cariflex TR-101, Euruprene Solt6302 и Calprene 501 [8].

В 1971 году А. С. Колбановской и Л. М. Гохманом получено авторское свидетельство на использование АПП в качестве модифицирующей добавки дорожных битумов. В дальнейшем Ф. Г. Унгер, А. К. Эфа, Л. В. Цыко и другие исследователи разработали модификатор, являющийся стабилизатором, улучшающий свойства битума. Эти исследования развиваются параллельно модифицированию битумов термоэластопластами и направлены, прежде всего, на улучшение стойкости битумов против старения и повышение его адгезионных свойств [26, 33].

В последнее время активно развивается производство и применение материалов, получаемых смешением каучуков с термопластом (смесевые термоэластопласты). Проблеме

улучшения свойств дорожных битумов добавкой смесевых термоэластопластов посвящены работы Е. В. Мурзиной, Э. Р. Хафизова [23, 34].

Наиболее привлекательными считаются не синтетические, а смесевые термоэластопласты [10, 34], представляющие собой полимерные смеси термопластов с эластомерами, т. к. смесевые термоэластопласты обладают большим потенциалом модифицирования битумов, из-за возможности варьирования составами одним и тем же способом смешения термопластов с эластомерами, что позволяет регулировать свойства получаемых битумополимерных вяжущих. Замена в разнообразных асфальтобетонах обычного битума битумом с добавкой полимера повышает их долговечность; в аспекте обеспечения желаемого уровня качества битумов модифицированных полимерами (БМП) перспективным является непосредственное введение полимеров в битум; выбор компонентов БМП должен учитывать соотношение параметров его качества и стоимости. Учитывая важность вопроса для развития дорожной отрасли, в странах ЕС (2005 г.), в России (2003 г.) и в Украине (2007 г.) разработаны государственные стандарты на эти вяжущие. Более чем 10% битумов, что используются в индустриально развитых государствах, содержат полимерные добавки.

По объемам применения полимеры размещаются в таком порядке: термоэластопласты типа стирол-бутадиен-стирола (СБС); термопласты типа этилен-винил-ацетата, полиизобутилен, полипропилен, разнообразные блоксополимеры; полимерные латексы; терполимеры типа этиленглицидилакрилата. Термоэластопласты, благодаря своему составу и структуре, при других равных условиях отличаются высокой эластичностью (способностью к большим обратимым деформациям после прекращения деформирования или после снятия нагрузки). Содержание таких полимеров в БМП может достигать 3-10%. Термопласты обладают подобными свойствами, но им присуща низкая эластичность, а также меньшее усиливающее действие и деформативность при низких температурах (их расход в БМП 5-12%); латексы являются водными дисперсиями каучуков (содержат около 30% воды), технологично они

более приемлемы для изготовления битумополимерных эмульсий (их содержание в эмульсиях около 3%); термополимеры отличаются способностью вступать в реакцию с компонентами битумов (асфальтосмолистыми веществами), за счет чего приемлемые технические свойства БМП достигаются при меньшем их расходе (около 1,5-2,2%). Принципиальный механизм регулирования свойств битума разными полимерами одинаковый. Он состоит в создании более-менее развитой сетки полимера в битуме, в который он добавляется. Результаты модификации в каждом отдельном случае зависят от совместимости полимера и битума, их количественного соотношения, температурных режимов приготовления.

Для модификации дорожных битумов применяют блоксополимеры стирола типа СБС. Примером является группа полимеров: Кратон Д1101, Кратон Д1184, Кратон Д1186 фирмы «Шелл»; Финопрен 411 фирмы «Петрофина»; Европрен Сол Т 161 фирмы «Эникем», Калпрен 411 фирмы «Репсол»; отечественные термоэластопласты ДСТ 30-01, ДСТ 30Р-01 Воронежского завода СК. Термоэластопласты сохраняют способность к высокоэластическим деформациям в диапазоне температур от +80°C до -80°C. Температура деструкции термоэластопластов 190-210°C. Это класс полимеров, который сочетает в себе высокую прочность, присущую пластмассам, и эластичность, свойственную эластомерам.

Термоэластопласты бутадиена и стирола типа СБС отличаются способностью к высокоэластическим деформациям за счет работы пространственной структурной сетки, образованной благодаря физическим связям между блоками макромолекул бутадиена и стирола. Блоки полистирола трехблочных молекул термоэластопласта типа СБС расположены по краям и имеют очень прочные связи между макромолекулами при температуре до -80°C. Это придает пространственной сетке, образующейся в битуме при растворении в нем блоксополимера, высокую прочность, а следовательно, получаемое вяжущее более теплостойкое в сравнении с исходным битумом. Стеклоподобные блоки полистирола в трехблочных макромолекулах чередуются с

эластомерными блоками полибутадиена, поэтому блоксополимеры типа СБС сочетают в себе высокую прочность, присущую пластмассам, и очень низкую температуру стеклования, свойственную каучукам. Последнее свойство, как и при применении эластомеров, позволяет обеспечить требуемую температуру хрупкости вяжущего.

Блоксополимеры бутадиена и стирола типа СБС хорошо совмещаются с битумами, т. к. полистирол и полибутадиен хорошо набухают в парафино-нафтенных и нафтенно-ароматических углеводородах битума и частично растворяются в них при температуре 150°C. Для улучшения растворения полимера в битуме применяют пластификаторы: промышленные масла марок И-20А, И30-А, И-40А, И-50А и нефтяные гудроны. Применение пластификатора позволяет значительно улучшить растворимость полимера в битуме, но при этом несколько снижает адгезионные свойства получаемого вяжущего в сравнении с исходным битумом.

Для битумов с добавками полимеров типа СБС присуще новое свойство, не характерное битумам, – эластичность, которое характеризует способность вяжущего к обратимым, эластическим деформациям. Для того чтобы регламентировать получение вяжущего с оптимальной структурой и обеспечить контроль его качества, используется показатель – эластичность, который определяется с помощью дуктилометра, одновременно при определении растяжимости вяжущего при температуре 25 и 0°C. Эластичность при 25°C характеризует наличие в вяжущем пространственной структурной сетки полимера, соответственно, при 0°C характеризует работоспособность этой сетки при низких температурах, что необходимо для повышения деформативности битумно-полимерного вяжущего при низких температурах [3, 18, 36].

Для достижения высокого качества асфальтобетонных смесей и асфальтобетонных покрытий битум должен обладать повышенной эластичностью, высоким значением энергии когезии самого материала и хорошей адгезией к минеральным компонентам асфальтобетона. Из литературных источников известно,

что применение эластомеров улучшает свойства полимербитумного вяжущего: расширяет интервал пластичности, снижая температуру хрупкости и повышая температуру размягчения, увеличивает прочностные характеристики асфальтобетона, его трещиностойкость и сдвигоустойчивость. Кроме этого, как указывается авторами работ [3, 14, 18, 36], адгезионная способность полимербитумного вяжущего превышает аналогичную исходных битумов.

Таким образом, накопленный до этого времени научный и производственный опыт свидетельствует о преимуществах асфальтобетонных на модифицированных полимерами битумах по сравнению с обычными асфальтобетонами в отношении: прочности и, в частности, сдвигоустойчивости; температуры хрупкости и трещиностойкости (при соответствующем содержании полимера); устойчивости в водной среде и, в конечном итоге, долговечности асфальтополимербетонных покрытий. В то же время обеспечение этих преимуществ требует усложнения технологической подготовки вяжущих, приводит к удорожанию вяжущего из-за высокой стоимости полимеров. При этом неизбежен значительный дополнительный расход энергоресурсов, необходимых для проведения всех технологических процессов при температурах на 15-25°C выше, чем в случае традиционных битумов и асфальтобетонных. Компенсация этих затрат может быть обеспечена за счет удлинения межремонтных сроков асфальтополимербетонного покрытия и уменьшения объемов его ремонта.

Широкое распространение получил резиновый термоэластопласт РТЭП в виде гранул темного цвета бутадиенового (дивинилового) каучука, наполненного карбонатом кальция (6-10%) и серой (3-6%). Добавка бутадиенового каучука (РТЭП) в асфальтовяжущем повышает его теплостойкость, не увеличивая прочность на сжатие при 0°C, т. е. не изменяет температуру трещинообразования при пониженных температурах [24].

Эластомеры

Доказано положительное влияние на эластичность и адгезионно-когезионное взаимодействие битума дивинилстирольных и бута-

диен-акрилонитрильных эластомеров при различных способах введения их в вяжущее.

К эластомерам относят каучуки и каучукоподобные полимеры [4]. Каучук в битум можно вводить несколькими способами: либо непосредственным сплавлением, либо подбором пластификатора. Каучук сообщает композиции новое для битума свойство – эластичность, присущую каучукам в широкой области температур. Появление нового реологического состояния обеспечивает деформативную способность композиции при низких температурах, несмотря на отсутствие пластических свойств у битума. Синтетические каучуки – продукты цепной полимеризации различных углеводородных мономеров: изопрена, дивинила (бутадиена) и др. В отличие от других полимеров, эластомеры при их растяжении могут удлиняться до 10 раз больше первоначальной длины, а при снятии нагрузки восстанавливать первоначальные размеры. Способность к эластичным деформациям объясняется спиралевидным строением их макромолекул, сильными внутримолекулярными связями и слабым взаимодействием между макромолекулами.

Примером полимеров – эластомеров, наиболее пригодных для модификации битумов, являются синтетические каучуки общего назначения (изопреновые СКИ, дивиниловые СКД, дивинил-стирольные СКС, дивинил-метиловые СКМС, этиленпропиленовые сополимеры СКЭПТ), изготавливаемые заводами синтетического каучука – Волжским, Воронежским, Нижнекамским, Стерлитамакским и другими. Указанные каучуки выпускаются в виде брикетированного твердого эластичного продукта и служат основой для получения резины путем вулканизации (сшивки макромолекул) каучука. Имеют большую молекулярную массу от 150 тыс. до миллиона, среднюю плотность 0,9-0,95 г/см³, температуру стеклования не менее 50°C.

Синтетические каучуки общего назначения, в силу своего специфического строения, обладают широким интервалом пластичности от +190 – +210°C (температура начала термодеструкции) до (– 70) – (– 105) °C (температура стеклования), что вызывает увеличение интервала пластичности битумов при введении в

них каучука с 50-65 °С до 80-90°С [4, 32]. Высокая эластичность каучуков в большом диапазоне отрицательных температур представляет определенный интерес с позиции возможности повышения деформативности битума при низких температурах.

Положительное влияние синтетических каучуков общего назначения на свойства битумов объясняется способностью каучуков к большим эластическим деформациям. Под действием внешних воздействий огромные макромолекулы каучуков разворачиваются, а при снятии нагрузки – возвращают свою первоначальную конфигурацию. Введение синтетического каучука в нефтяной битум способствует снижению его теплочувствительности, возрастанию наибольшей вязкости; практически не разрушенной структуры при высоких температурах и снижению при низких. Присутствие каучука в составе асфальтобетона повышает его деформативную способность при низких и деформационную устойчивость при высоких температурах, приводит к возрастанию устойчивой долговечности асфальтобетонных покрытий.

Выбор типа каучука для приготовления модифицированного битума определяется техническими требованиями к физико-механическим свойствам вяжущего, т.к. каждый из перечисленных типов каучуков специфичен и передает всей битумно-полимерной системе только присущие ему качества. Синтетические каучуки из-за больших размеров макромолекул плохо растворяются, но хорошо набухают в органических растворителях. Примером широко применяемых модификаторов, приготовленных на основе эластомеров, является раствор каучука СКС в керосине и сланцевом масле [20, 22]. В указанном модификаторе керосин является растворителем для первоначального набухания и разрушения межмолекулярных связей, а сланцевое масло для получения раствора каучука необходимой концентрации при последующей термомеханической деструкции эластомера.

Для более узких целей (улучшения отдельных свойств битумов) находят применение каучукоподобные полимеры, например полиизобутилен.

Термопласты

Термопластичными называются полимеры, способные многократно размягчаться при нагревании и приобретать твердость при охлаждении, что в основном определяется линейным строением их молекул. Термопласты не только набухают, но отлично испаряются, а после испарения растворителя способны возвращаться в твердое состояние. Широкое применение термопласты находят в лаках, клеях, жидких мастиках.

Примерами термопластов являются полипропилен, полиэтилен, полистирол, поливинилхлорид, поливинилацетат. Указанные полимеры не оказывают комплексного влияния на свойства нефтяного битума. К недостаткам термопластов относится низкая термоустойчивость. Но некоторые полимеры этой группы, например полистирол, являются очень прочными (прочность на растяжение полистирола более 20 МПа), что позволяет придать вяжущему высокую теплостойкость, но при этом не улучшаются его деформативные свойства, что не исключает его применения для улучшения свойств битума в комплексных полимерных композициях. Некоторые полимеры этой группы, например, полиэтилен склонен к старению под воздействием солнечного света. Однако не следует отрицать возможность широкого применения полимеров-термопластов для получения битумных композиций различного назначения [31, 34].

Реактопласты

Примером реактопластов являются эпоксидные, карбамидные, полиэфирные и др. синтетические смолы. Указанные полимеры для образования пространственной структуры нуждаются в отвердителе и после реакции становятся чрезвычайно прочными (до 100-150 МПа), но недостаточно деформативными материалами, что ограничивает их применение в конструкциях дорожных одежд. Более эффективным является путь применения битумов в качестве модифицирующих добавок с целью повышения деформативных характеристик полимерных композитов на основе эпоксидных и других термореактивных смол [29].

Получаемые на основе модифицированных синтетических смол композиционные материалы обладают более высокими физико-механическими свойствами и коррозионной стойкостью в сравнении с битумоминеральными материалами, однако в силу высокой стоимости пока имеют применение для устройства полов высокой износ- и химической стойкости, изготовления строительных клеев, антикоррозионной защиты строительных конструкций.

Одновременно со стремлением улучшить свойства битума и расширить диапазон температур его эксплуатации уделяется внимание проблеме повышения прочности сцепления битумного вяжущего с минеральными материалами. Для увеличения смачиваемости и адгезии битума к каменным поверхностям в различных странах были предложены и применены добавки анион- и катионактивных поверхностно-активных веществ (ПАВ) [1, 15, 19]. Выбирая оптимальный вариант совместного использования полимера и ПАВ в качестве модификаторов битума, можно регулировать водные свойства получаемого битумополимерного вяжущего, а также асфальтополимербетона на его основе. При содержании минимально допустимого количества каждого полимера, из условий обеспечения пенетрации, теплостойкости и трещиностойкости вяжущего, введение в битум 0,7% ПАВ обеспечивает показатель сцепления равный 99-100%.

В середине 20-го столетия во Франции широкое применение при модификации жидких и разжиженных битумов получили диамины и полиамины. В Англии и Швеции используют катионактивные ПАВ на основе пальмитиновой, масляной, стеариновой кислот. В США и Канаде выпускаются добавки типа аминов и солей аммония. В период 1959-1970 гг. в СССР построено свыше 15000 км дорог с применением добавок как анионного, так и катионного типов. В последнее 20 лет получили широкое распространение неионогенные ПАВ, которые наиболее чувствительны к щелочным и кислым минеральным материалам [21, 38, 39, 40].

В настоящее время в России для улучшения адгезионных свойств битума к минеральной части асфальтобетона применяют анионактивные ПАВ: госсиполовая кислота, окис-

ленный петролатум, синтетические жирные кислоты (СЖК), кубовые остатки СЖК, железистые соли высших карбоновых кислот и др. Используются также катионные ПАВ (октадециламин, амины, диамины). Из неионогенных ПАВ наиболее эффективными являются камид, эфиры полиоксиэтиленовых алкифенолов ОП-7 и ОП-10.

Широкое распространение получил МАК-битум (Multigrade Asphalt Cement) – новый материал для российских дорожников [40]. Он получается путем растворения в битуме МАК-порошка сложной композиции, содержащей в том числе полимеры. МАК-порошок фракции песка коричневого цвета с истинной плотностью 1,11 и насыпной плотностью ~0,6 г/см³, обладает заметной гигроскопичностью и слеживаемостью. Битум, модифицированный МАК-порошком, имеет повышенную вязкость и температуру размягчения по КиШ, достигающей иногда до 90°C. Вяжущее с такими свойствами позволяет получать щебеночно-мастичные смеси без применения целлюлозных добавок. МАК-битум разжиженный, например дизельным топливом, делает холодные асфальтобетонные смеси более стабильными и удобоукладываемыми.

Одним из вариантов решения проблемы улучшения свойств битума является введение в битум парафиновых восков, FT-парафинов (структурирующих добавок, по терминологии [18]), назначение которых – улучшать механические характеристики битумов в области умеренных эксплуатационных температур и понижать вязкость вяжущего при высоких технологических температурах. В качестве таких добавок предлагаются специально синтезированные парафиновые углеводороды, которые имеют температуру плавления в пределах 100-1400°C. Выше этих температур они переходят в маловязкие жидкости (вязкость около 10 мПа·с при 1500°C), которые разжижают расплавленный при высокой технологической температуре битум. При снижении температуры их вязкость повышается, они кристаллизуются и выполняют роль либо тонкодисперсного наполнителя битума, либо создают собственную структурную сетку. И то, и другое повышает вязкость битума.

Условия эксплуатации нефтяных битумов в дорожных покрытиях, а также многочисленные исследования позволили сформулировать следующие требования к высокомолекулярным соединениям, предназначенным для модификации битумов:

- полимер должен быстро и полностью растворяться до молекулярного уровня в дисперсионной среде нефтяного битума;

- макромолекулы полимера должны обладать склонностью к ассоциации и при определенном содержании в битуме образовывать пространственную структурную сетку;

- полимер должен образовывать в битуме такую структурную сетку, которая была бы устойчива к деструкции при технологических воздействиях в процессе приготовления асфальтобетонных смесей и дальнейшей эксплуатации асфальтобетона в покрытии;

- способ модификации битума, определяемый индивидуальными особенностями конкретного класса полимера, должен отвечать всем критериям технико-экономической эффективности.

Для решения вопроса о целесообразности широкого применения конкретного модификатора и технологического процесса для получения модифицированного битума необходима оценка следующих критериев эффективности:

- техническая эффективность определяется тем, в какой степени конкретный модификатор обеспечивает улучшение необходимых показателей физико-механических свойств битума;

- технологическая эффективность определяется соответствием предлагаемого способа получения модифицированного битума реальным техническим возможностям производства, необходимостью использования дорогостоящего технологического оборудования, дополнительных операций и др.;

- экономическая эффективность определяется тем, в какой мере удорожание получаемого модифицированного битума оправдано улучшением его физико-механических свойств и возможностью продления сроков службы асфальтобетонных покрытий. Повышение качества битума и асфальтобетона, связанное с незначительным удорожанием получаемого

вязящего, может значительно ограничить применение какого-либо способа модификации битума;

- экологическая безопасность способа модификации определяется степенью опасности технологического процесса применяемых материалов и возможными затратами на устранение возможных отрицательных последствий для окружающей среды и здоровья человека.

При производстве модифицированных битумов и асфальтобетонных смесей на их основе в атмосферу выбрасываются различные газообразные загрязняющие вещества, относящиеся к категории опасных для человека. Исходные вязкие нефтяные битумы являются горючими веществами с минимальной температурой вспышки не ниже 220°C. Предельно допустимая концентрация паров углеводородов, входящих в состав битума в воздухе рабочей зоны, составляет 300 мг/м³. Битумы по степени воздействия на организм человека являются малоопасными веществами, относящимися к 4-му классу опасности. Степень отрицательного экологического воздействия технологического процесса производства модифицированных вяжущих в основном зависит от применяемых компонентов, например пластификаторов и растворителей. К числу компонентов, наиболее опасных для здоровья человека, относятся сланцевое масло и ряд других растворителей и разжижителей.

Общая классификация модифицирующих добавок по функциональному назначению предложена А.Б. Соломенцевым [29]. Введение разжижающих добавок бензина, лигроина, керосина, дизельного топлива в битум в количестве 2-50% приводит к снижению вязкости. Введение в битум пластифицирующих добавок антраценового масла, индустриального масла, сырья для производства битумов (гудрона) в количестве 2-40% приводит к уменьшению хрупкости, улучшению пластичности битума и материалов на его основе. Введение структурирующе-пластифицирующих добавок ДСТ-30, «Финапрен», «Кратон» с расходом 1,5-3,0 совместно с 0,5-1,5% масла индустриального, а также дробленой резины, добавки РТЭП в количестве 5-6% увеличивает вязкость, снижает хрупкость, улучшает пластичность.

Введение адгезионных катионактивных добавок в количестве 0,5-2% улучшает его сцепление с каменными материалами. Адгезионно-структурирующие и структурирующе-адгезионные модифицирующие добавки Техпрогресс-Т, МорЛайф 3300, ПэйвБондЛайт, АСД-БР/П, ПМД-П/БР при введении в битум в количестве 0,3-2% увеличивают вязкость и улучшают сцепление с каменными материалами.

Структурирующие с армирующим эффектом добавки – асбестовые, полимерные, целлюлозные волокна – при введении в битум в количестве 5-10% увеличивают вязкость, упрочняют структуру. Структурирующие добавки с противогололедным эффектом в процессе эксплуатации материалов на основе би-

тума позволяют предотвратить образование на их поверхности слоя льда. Применение извести и цемента как активаторов-раскислителей в битум в количестве 5-10% приводит к раскислению битума, улучшению сцепления с каменными материалами, появлению в структуре битума элементов и участков кристаллической структуры. Эмульгаторы «Амдор-ЭМ», «Белэм-Б», добавки фирмы «СЕКА» на основе азотсодержащих катионактивных ПАВ обеспечивают процесс эмульгирования битума.

Таким образом, на текущий момент существует достаточно большое количество модифицирующих добавок для битума, позволяющих значительно повысить его технологические и эксплуатационные свойства.

ЛИТЕРАТУРА

1. Айгуль А. И. Модифицирование битумов добавками класса ПАВ / А. И. Айгуль, И. К. Линар // В мире научных открытий. 2010. № 6.1. (12). С. 236-237.
2. Ахмадова Х. Х., Ибрагимов А. А., Хадисова Ж. Т., Идрисова Э. У. Модифицирование битумов различными добавками – как способ улучшения качества дорожных битумов / Х. Х. Ахмадова, А. А. Ибрагимов, Ж. Т. Хадисова, Э. У. Идрисова // Актуальные теории, концепции, прикладной характер современных научных исследований: сборник научных статей по итогам Международной научно-практической конференции. СПб.: Изд-во СПб-ГЭУ, 2019. С. 104-109.
3. Балабанов В. Б. Применение органоминеральных смесей на основе катионных битумных эмульсий и эмульсий на основе модифицированных битумов / В. Б. Балабанов, Д. А. Милицын // Вестник Иркутского государственного технического университета. 2011. Т. 52. № 5. С. 78-83.
4. Гохман Л. М. Влияние вязкости битумов на свойства полимерно-битумных вяжущих / Л. М. Гохман, К. И. Давыдова // Тр. СоюздорНИИ. 1. М., 1977. Вып. 100. 250 с.
5. Грызина Е. В. Использование тяжелого гудрона висбрекинга в производстве окисленных нефтяных дорожных битумов / Е. В. Грызина, Н. Г. Евдокимова // Материалы Международной научно-практической конференции «Нефтегазопереработка – 2010». Уфа: Изд-во ГУП ИНХП, 2010. С. 152-153.
6. Грудников И. Б. Компаундированные дорожные битумы улучшенного качества / И. Б. Грудников, А. А. Пранович и др. // Нефтепереработка и нефтехимия. 2001. № 4. С. 34-36.
7. Гуреев А. А. Полиэтиленгудроновые вяжущие – инновационный материал для дорожного строительства / М. В. Самсонов, Д. И. Оверин, В. А. Зайченко // Мир нефтепродуктов. 2014. № 12. С. 33-35.
8. Данильян Е. А. Разработка составов битумов на основе асфальтов деасфальтизации / Е. А. Данильян, Б. Г. Печеный / Материалы XXXVII науч.-техн. конф. Том 1. Естественные и точные науки. Ставрополь: СевКавГТУ, 2008. 236 с.
9. Дорожные битумы с модифицирующими добавками / С. В. Котов, Г. В. Тимофеева, С. В. Ливанова и др. // Химия и технология топлив и масел. 2003. № 3. С. 52-53.
10. Евдокимова Н. Г. Разработка научно-технологических основ производства современных битумных материалов как нефтяных дисперсных систем. Дис. ... докт. техн. наук. Москва, 2015. 417с.

11. Ефремов А.В. Исследование процесса компаундирования при получении дорожных битумов на битумной установке / А.В. Ефремов, М.И. Басыров, Н.Н. Никифоров, Н.Г. Евдокимова, А.А. Сайфуллина, М.Ю. Козлова // Нефтепереработка и нефтехимия. 2008. №45. С. 70-73.
12. Золотарев В.А. Технические свойства вязких дорожных битумов с добавками парафиновых восков / В.А. Золотарев, Я.И. Пыриг, А.В. Галкин // Сборник материалов конференции. 2009. №1 (75). С. 10-19.
13. Золотарев В.А. Битумы модифицированные полимерами и асфальтобетоны / В.А. Золотарев // Дорожная техника. №1. 2009. С. 16-23.
14. Изучение взаимодействия дивинилстирольного термоэластопласта с битумом / В.П. Киселев, И.С. Рубайло, Г.В. Васильевская // Изв. вузов. Строительство. 1997. №7. С. 51-54.
15. Исламутдинова А.А. Модифицирование битумов добавками класса ПАВ [Текст] / А.А. Исламутдинова, Л.И. Калимуллин // В мире научных открытий. 2010. №6-1. С. 236-237.
16. Кемалов А.Ф. Создание полифункциональных модификаторов для производства битумов и битумных материалов с высокими эксплуатационными свойствами / А.Ф. Кемалов // Промышленный Казахстан. Путеводитель по рынку технологий и оборудования. 2010. №3. С. 51.
17. Кемалов А.Ф. Влияние активирующих добавок на получение окисленных битумов / А.Ф. Кемалов // Химия и технология топлив и масел. 2003. №1-2. С. 64-67.
18. Соломенцев А.Б. Классификация и номенклатура модифицирующих добавок для битума / А.Б. Соломенцев // Наука и техника в дорожной отрасли. 2008. №1. С. 14-16.
19. Киселев В.П. Использование продуктов совместной переработки каменных и бурых углей, нефтяных остатков и синтетических полимеров для получения высококачественных дорожных вяжущих / В.П. Киселев и др. // Известия высших учебных заведений. Строительство. 2008. №9. С. 17-22.
20. Кудрявцева С.В. Влияние вида полимера и поверхностно-активных веществ на сцепление битума с минеральной подложкой / С.В. Кудрявцева // Вестник Харьковского национального автомобильно-дорожного университета. 2008. №40. С. 36-39.
21. Лукша О.В. Модифицирование окисленного битума стирол-бутадиен-стирольными сополимерами различного строения / О.В. Лукша, О.Н. Опанасенко, Н.П. Крутько, Ю.В. Лобода // Журнал прикладной химии. 2006. Т. 79. №6. С. 1030-1034.
22. Морозов А.И. Адгезионная добавка из отходов химической промышленности / А.И. Морозов, В.И. Шухов // Автомобильные дороги. 1992. №4. С. 8-9.
23. Муллахметов Н.Р. Модификация дорожных битумов каучуком / Н.Р. Муллахметов, А.Ф. Кемалов, Р.А. Кемалов, Р.Н. Костромин // Вестник Казанского технологического университета. 2010. №7. С. 467-468.
24. Мурзина Е.В. Битум-полимерные композиции кровельного назначения: автореф. ... дис. канд. техн. наук: защищена 12.23.2000: утв. 24.06.2001 / Мурзина Е.В. Казань: КазГАСА, 2000. 23 с.
25. ОДМ 218.3.001-2006 Методические рекомендации по применению полимерно-дисперсного армирования асфальтобетонов с использованием резинового термоэластопласта (РТЭП). М.: Росавтодор, 2006. 30 с.
26. Проблемы производства нефтяных битумов и композиций на их основе. Аналитический обзор. М.: ЦНИИТЭнефтехим, 2002. 185 с.
27. Производство битумов в России: проблемы и задачи / Новые химические технологии // Аналитический портал химической промышленности [Электронный ресурс] Режим доступа: <http://www.newchemistry.ru/index.php>.
28. Руденский А.В. Пути улучшения качества битума / А.В. Руденский // Автомобильные дороги. 1993. №4. С. 15-16.
29. Самсонов М.В. Возможности модифицирования свойств дорожных битумов полиэтиленом и пластификаторами / М.В. Самсонов, А.А. Гуреев // Химия и технология топлив и масел. 2013. №5. С. 34-37.

30. Соломенцев А. Б. Классификация и номенклатура модифицирующих добавок для битумов / А. Б. Соломенцев // Наука и техника в дорожной отрасли. 2008. № 1. С. 14-16.
31. Тарасов Р. В., Макарова Л. В., Кадомцева А. А. Модификация битумов полимерами // Современные научные исследования и инновации. 2014. № 5. Ч. 1 [Электронный ресурс]. URL: <http://web.snauka.ru/issues/2014/05/34687> (дата обращения: 11.01.2018).
32. Титова Т. С. Полимерные добавки для улучшения качества дорожных битумов / Т. С. Титова // Химия и технология топлив и масел. 1992. № 1. С. 8-9.
33. Томпсон Д. К. Каучуковые модификаторы / Битумные материалы: Асфальты, смолы, пеки / Под ред. А. Дж. Хойберга. М.: Химия, 1974. 1. С. 216-241.
34. Хайрудинов И. Р. Технология производства неокисленных дорожных битумов на ОАО «ТАИФ-НК» / И. Р. Хайрудинов, А. А. Шарифуллин, И. А. Каримов И. А. и др. / Материалы II Конгресса нефтегазопромышленников России. Уфа, 26 апреля 2000 г. Уфа: Изд-во ГУП ИНХП, 2000. С. 89-90.
35. Хафизов Э. Р. Асфальтобетон на битум-полимерных вяжущих. Спец. 05.23.05 – «Строительные материалы и изделия»: дис. ... канд. техн. наук: защищена 10.09.2003 / Э. Р. Хафизов. Казань, 2003. 183 с.
36. Худякова Т. С. Особенности структуры и свойств битумов, модифицированных полимерами / Т. С. Худякова, А. Ф. Масюк, В. В. Калинин // Дорожная техника. 2003. № 7. С. 174-181.
37. Якубов К. М. Получение радиационно-стойкой битумной композиции / К. М. Якубов // Нефтепереработка и нефтехимия. 2004. № 8. С. 22-24.
38. Шарыпов В. И. Получение связующих для дорожного строительства из смесей бурого угля, нефтяных остатков и полимерных отходов / В. И. Шарыпов, Н. Г. Береговцова, С. В. Барышников и др. // Химия в интересах устойчивого развития. 2005. № 13. С. 655-662.
39. Ширкунов А. С. Компаундированные битумы как оптимальная основа для получения качественных полимербитумных вяжущих / А. С. Ширкунов, В. Г. Рябов, А. В. Кудинов и др. // Материалы III Всероссийской научно-производственной конференции по проблемам производства и применения битумных материалов. Пермь, 2007. С. 161-166.
40. А. с. № 2227126 С 04 В 26/26, D 95/00. Композиция поверхностно активных веществ для приготовления битумных эмульсий для дорожных покрытий / Т. Г. Мурзабекова, И. Б. Бабков, А. П. Лупанов, заявл. 11.12.2002. Оpubл. 10.05.2003.
41. А. с. № 2140951 С 09 D 95/00. Битумный состав / В. Н. Долинкин, Ф. Е. Фейгельман, заявл. 11.12.2002. Оpubл. 10.05.2003.
42. А. с. № 2002133510 С 08 L 95/00. Способ получения полимер-битумной композиции / И. Е. Кузора, В. А. Микишев, В. П. Тomin, Ю. П. Кузнецов, В. Н. Денисевич, заявл. 10.12.2002. Оpubл. 10.06.2004.
43. Priyanto S. Measurement of property relationships of nano-structure micelles and coacervates of asphaltene in pure solvent / S. Priyato, G. A. Mansoori, A. Suwono // Chemical Engineering Science. 2001. V. 56. P. 6933-6939.

BASIC BITUMEN MODIFICATION METHODS VARIOUS ADDITIVES

© H. H. Ahmadova, J. T. Hadisova, L. H. Mahmoudova, Z. A. Abdullmezhidova,
M. A. Musayeva

GSTOU named after acad. M. D. Millionshchikov, Grozny, Russia

This review presents the main methods of modification of petroleum bitumen with various additives. It is established that compounding and introduction of additives is a universal way of regulating the properties of petroleum bitumen and obtaining polymer-bitumen binders. The review analyzes various methods of modifying petroleum bitumen, the classification of modifying polymer additives. The advantage of asphalt to polymer-modified bitumens compared to ordinary asphalt concrete in terms of: strength and, in particular, the shear resistance; brittle fracture temperature and fracture toughness (with a corresponding content of the polymer); resistance in the aquatic environment and, ultimately, longevity asphaltobetonnnyh coatings.

Keywords: bitumen, modifying additives, thermoplastic elastomers, thermoplastics, thermosets, surfactants, structuring additives

REFERENCES

1. Ajgul, A. I. and Linar, I. K. (2010) 'Modificirovanie bitumov dobavkami klassa PAV' // V mire nauchnyh otkrytij [Modifying of bitumens class surfactant additives / Modifying of bitumens class surfactant additives / *In the world of discoveries*]. № 6.1. (12). Pp. 236-237.
2. Akhmadova, H. H., Ibragimov, A. A., Hadisova, Zh. T. and Idrisova E. U. (2019) 'Modificirovanie bitumov razlichnymi dobavkami – kak sposob uluchsheniya kachestva dorozhnyh bitumov' [Modifying of bitumens different additives – as a way of improvement of quality of road bitumens' // *Relevant theories, concepts, the applied nature of modern scientific research: the collection of scientific articles following the results of the International scientific and practical conference*]. SPb. Publishing house of SPSEU. Pp. 104-109.
3. Balabanov, V. B. and Militsyn, D. A. (2011) 'Primenenie organomineral'nyh smesey na osnove kationnyh bitumnyh jemul'sij i jemul'sij na osnove modificirovannyh bitumov' [Application the organomineralnykh of mixes on the basis of cationic bituminous emulsions and emulsions on the basis of the modified bitumens] *Gerald of Irkutsk state technical university*. T. 52. № 5. Pp. 78-83.
4. Gohmann, L. M. and Davydova, K. I. (1977) 'Vliyanie vjazkosti bitumov na svoystva polimerno-bitumnyh vjazhushhih' [Influence of viscosity of bitumens on properties polymeric and bituminous knitting] *Tr. Soyuzdorniya*. I. M the Issue 100. 250 p.
5. Gryzina, E. V. and Evdokimova N. G. (2010) 'Ispol'zovanie tjazhelogo gudrona visbrekinga v proizvodstve oksislennyh neftyanyh dorozhnyh bitumov' [Use of heavy tar of viscosity breaking in production of the oxidized oil road bitumens. *Materials of the International scientific and practical conference "Oil and Gas Processing 2010"*. Ufa: SUE INHP publishing house. Pp 152-153.
6. Grudkov, I. B., Pranovich, A. A. and others. (2001) 'Kompaundirovannye dorozhnye bitumy uluchshennogo kachestva' [Compacted road bitums of improved quality] *Oil refining and petrochemicals*. № 4. Pp. 34-36.
7. Gureev, A. A., Samson, M. V., Overin, D. I., and Zaychenko, V. A. (2014) Polijetilengudronovye vjazhushhie – innovacionnyj material dlja dorozhnogo stroitel'stva [Polyethylene binding materials – innovative material for road construction] *World of petroleum products*. № 12. Pp. 33-35.
8. Danilyan, E. A. and Pechenij, B. G. / (2008) 'Razrabotka sostavov bitumov na osnove asfal'tov deasfal'tizacii' [Development of bitumen compositions based on deasphalting asphalt], *Materials XXXVII scientific-technology conf. Volume 1. Natural and exact sciences*. Stavropol: SevKavGTU. 236 p.

9. Kotov, S. V., Timothy, G. V., Livanov, S. V. and etc. (2003) 'Dorozhnye bitумы s modificirujushimi dobavkami' [Road bitums with modifying additives] *Chemistry and technology of fuels and oils*. No. 3. Pp. 52-53.
10. Evdokimov, N. G. (2015) Razrabotka nauchno-tehnologicheskikh osnov proizvodstva sovremennykh bitumnykh materialov kak neftnykh dispersnykh sistem [Development of scientific and technological bases of production of modern bitumen materials as oil dispersed system]. Thesis of Phd in Engineering. Moscow. 417 p.
11. Efremov, A. V., Basyrov, M. I., Nikiforov, N. N., Evdokimov, N. G., Sayfullin, A. A. and Kozlov, M. U. (2008) 'Issledovanie processa kompaundirovaniya pri poluchenii dorozhnykh bitumov na bitumnoj ustanovke' [Study of compounding process in obtaining road bitumen at bitumen plant] *Oil refining and petrochemicals*. №45. Pp. 70-73.
12. Zolotarev, V.A. Pyrig, Y. I. and Galkin A. V. (2009). Tehnicheskie svoystva vjazki dorozhnykh bitumov s dobavkami parafinovykh voskov [Technical Properties of Viscous Road Bitumen with Paraffin Wax Additives]. *Conference Materials Collection*. Issue. No. 1 (75). Page 10-19.
13. Zolotarev, V. A. (2009) 'Bitумы modifitsirovannye polimerami i asfal'tobetony' [Bitums modified with polymers and asphalt concrete] *Road equipment*. №1. Pp. 16-23.
14. Kiselyov, V. P., Rubaylo, I. S., Vasilovskaya, G. V. 'Izuchenie vzaimodeystviya divinilstirol'nogo termoelastoplasta s bitumom' // *Izvestiya vuzov. Stroitel'stvo*. [Studying of interaction of the divinylstyrene thermoelastoplast with bitumen. University news. Construction]. 1997. No. 7. Pp. 51-54.
15. Islamutdinova, A. A. and Kalimullin, L. I. (2010) Modifitsirovanie bitumov dobavkami klassa PAV Modifying of bitumens additives of class surfactant //In the world of discoveries. No. 6-1. Page 236-237.
16. Kemalov, A. F. (2010) Sozdaniya polifunktsional'nykh modifikatorov dlya proizvodstva bitumov i bitumnykh materialov s vysokimi ekspluatatsionnymi svoystvam. Promyshlennyyi Kazakhstan. Putevoditel' po rynku tekhnologii i oborudovaniya. [Creations of multifunctional modifiers for production of bitumens and bituminous materials with high operational properties. Industrial Kazakhstan. Guide to the market of technologies and equipment]. No. 3. P. 51.
17. Kemalov, A. F. (2003) 'Vliyanie aktiviruyushchikh dobavok na poluchenie oksilennykh bitumov. *Khimiya i tekhnologiya topliv i masel*' [Influence of the activating additives on receiving the oxidized bitumens. Chemistry and technology of fuels and oils]. No. 1-2. Pp. 64-67.
18. Solomentsev, A. B. (2008) 'Klassifikatsiya i nomenklatura modifitsiruyushchikh dobavok dlya bituma. *Nauka i tekhnika v dorozhnoi otrasli*' [Classification and the nomenclature of the modifying additives for bitumen. Science and technology in the road industry]. No. 1. Page 14-16.
19. Kiselyov, V. P. (2008) 'Ispol'zovanie produktov sovmestnoi pererabotki kamennykh i burykh uglei, neftnykh ostatkov i sinteticheskikh polimerov dlya polucheniya vysokokachestvennykh dorozhnykh vyazhushchikh'. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedenii. Stroitel'stvo*. [Use of products of joint processing of stone and brown coals, oil residues and synthetic polymers for receiving high-quality road knitting. News of higher educational institutions. Construction]. №9. Pp. 17-22.
20. Kudryavtseva, S. V. (2008) Influence of type of polymer and surfactants on clutch of bitumen with mineral substrate / Messenger of the Kharkiv national automobile and road university. №40. Page 36-39.
21. Luksha, O. V., Opanasenko O. N., Krutko N. P. and Loboda Yu. V. (2006) 'Vliyanie vida polimera i poverkhnostno-aktivnykh veshchestv na stseplenie bituma s mineral'noi podlozhkoi'. Vestnik Khar'kovskogo natsional'nogo avtomobil'no-dorozhnogo universiteta' 'Modifying of the oxidized bitumen styrene-butadien-styrene copolymers of various building. Journal of applied chemistry]. T. 79. No. 6. Pp. 1030-1034.
22. Morozov, A. I. and Shukhov, V. I. (1992) 'Adgezionnaya dobavka iz otkhodov khimicheskoi promyshlennosti' Avtomobil'nye dorogi. [Adhesive additive from waste of chemical industry. Highways]. №4. Page 8-9.
23. Mullakhmetov, N. R. Kemalov, A. F., Kemalov, R. A. and Kostromin, R. N. (2010) 'Modifikatsiya dorozhnykh bitumov kauchukom. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta*'

- [Version of road bitumens rubber. Gerald of the Kazan technological university]. No. 7. Pp. 467-468.
24. Murzina, E. V. (2000) Bitum-polimernye kompozitsii krovel'nogo naznacheniya: [Bitumen-polymeric compositions of roofing appointment: Abstract of Ph. D. in Engineering dissertation: 12.23. Kazan: KazGASA, 23 pages.
 25. ODM 218.3.001 (2006) Metodicheskie rekomendatsii po primeneniyu polimerno-dispersnogo armirovaniya asfal'tobetonov s ispol'zovaniem rezinovo termoelastoplasta (RTEP) [Guidelines for the use of polymer-dispersed reinforcement of asphalt concrete using rubber thermoplastic elastomer (RTEP)]. M.: Rosavtodor, 30 p.
 26. (2002) Problemy proizvodstva neftyanykh bitumov i kompozitsii na ikh osnove. Analiticheskii obzor [Problems of production of oil bitumens and compositions on their basis. State-of-the-art review.] M.: Tsiiteneftneftekhim. 185 p.
 27. Proizvodstvo bitumov v Rossii: problemy i zadachi. Novye himicheskie tehnologii. Analiticheskij portal himicheskoy promyshlennosti [Production of bitumens in Russia: problems and tasks. New chemical technologies. Analytical portal of chemical industry]. Available at: <http://www.newchemistry.ru/index.php>.
 28. Rudensky, A. V. (1993) 'Puti uluchsheniya kachestva bituma'. *Avtomobil'nye dorogi*. [Ways of improvement of quality of bitumen. Highways]. No. 4. Pp. 15-16.
 29. Samsonov, M. V. and Gureev, A. A. (2013) 'Vozmozhnosti modifitsirovaniya svoystv dorozhnykh bitumov polijetilenom i plastifikatorami'. *Himija i tehnologija topliv i masel*. [Possibilities of modifying of properties of road bitumens polyethylene and softeners. *Chemistry and technology of fuels and oils*]. No. 5. Pp. 34-37.
 30. Solomentsev, A. B. (2008) 'Klassifikacija i nomenklatura modifizirujushhih dobavok dlja bitumov'. *Nauka i tehnika v dorozhnoj otrasli*. [Classification and the nomenclature of the modifying additives for bitumens Science and technology in the road industry]. № 1. Pp. 14-16.
 31. Tarasov, R. V., Makarova, L. V. and Kadomtseva, A. A. (2014) Modifikacija bitumov polimerami/ *Sovremennye nauchnye issledovanija i innovacii*. [Version of bitumens polymers. Modern scientific research and innovations]. No. 5. Part 1. Available at: <http://web.snauka.ru/issues/2014/05/34687> (date of the address: 11.01.2018).
 32. Titova, T. S. (1992) 'Polimernye dobavki dlya uluchsheniya kachestva dorozhnykh bitumov'. *Khimiya i tekhnologiya topliv i masel* [Polymeric additives for improvement of quality of road bitumens. Chemistry and technology of fuels and oils]. No. 1. Pp. 8-9.
 33. Thompson, D. K. (1974) Rubber modifiers. Bituminous materials: Asfalta, pitches, pitches, under the editorship of A.J. Hoyberg. M.: Chemistry, pp. 216-241.
 34. Hayrudinov, I. R., Sharifullin, A. A. and Karimov, I. A. (2000) 'Tehnologija proizvodstva neokislennykh dorozhnykh bitumov na OAO «TAIF-NK»' The production technology of unoxidized road bitumens on JSC TAIF-NK. *Materials II of the Congress of oil and gas producers of Russia*. Ufa, on April 26, Ufa: SUE INHP publishing house. Pp. 89-90.
 35. Hafizov, E. R. (2003) Asfal'tobeton na bitum-polimernykh vyazhushchikh [Asphalt concrete on bitumen – polymeric knitting. "Construction materials and products"]. Thesis of PhD in Engineering: 05.23.05. Kazan, 183 p.
 36. Khudyakova, T. S., Masyuk, A. F. and Kalinin, V. V. (2003) 'Osobennosti struktury i svoystv bitumov, modifitsirovannykh polimerami'. *Dorozhnaya tekhnika*. [Features of structure and properties of the bitumens modified by polymers. Road equipment]. No. 7. Pp. 174-181.
 37. Yakubov, K. M. (2004) 'Poluchenie radiatsionno-stoikoi bitumnoi kompozitsii. *Neftepererabotka i neftekhimiya*' [Receiving radiation resistant bituminous composition. Oil processing and petrochemistry]. No. 8. Pp. 22-24.
 38. Sharypov, V. I., Beregovtsova, N. G. and Baryshnikov, S. V. (2005) 'Poluchenie svyazuyushchikh dlya dorozhnogo stroitel'stva iz smesei burogo uglya, neftyanykh ostatkov i polimernykh otkhodov' *Khimiya v interesakh ustoichivogo razvitiya*. [Receiving binding for road construction from mixes of brown coal, oil residues and polymeric waste. Chemistry for the benefit of sustainable development]. № 13. Pp. 655-662.
 39. Shirkunov, A. S., Ryabov, V. G., Murzabekova, T. G. and Kudinov, A. V. (2007) 'Kompaundirovannye bitumy kak optimal'naya osnova dlya polucheniya kachestvennykh

- polimerbitumnykh vyazhushchikh'. *Materialy III Vserossiiskoi nauchno-proizvodstvennoi konferentsii po problemam proizvodstva i primeneniya bitumnykh materialov*. [The compounded bitumens as an optimum basis for receiving qualitative the polimerbitumnykh of knitting. Materials of the III All-Russian research and production conference on problems of production and use of bituminous materials. Perm. Pp 161-166.
40. Babkov, I. B. and Lupanov A.P. (2003) *Kompozitsiya poverkhnostno aktivnykh veshchestv dlya prigotovleniya bitumnykh emul'sii dlya dorozhnykh pokrytii* [Composition of superficially active agents for preparation of bituminous emulsions for pavings]. Pat. No. 2227126 C 04 B 26/26, D 95/00.
41. Dolinkin V.N. and Feygelman F.E., (2003) *Bitumnyi sostav* [Bituminous structure]. Pat. No. 2140951 C 09 D 95/00.
42. Kuzora, E., Mikishev, V. A., Tomin, V. P., Kuznetsov, Yu. P. and Denisevich, V. N. (2004) *Sposob polucheniya polimer-bitumnoi kompozitsii* [A way of receiving polymer – bituminous composition (s)]. Pat. No. 2002133510 C 08 L 95/00.).
43. Priyanto, S., Mansoori, G. A. and Suwono, A. (2001) Measurement of property relationships of nano-structure micelles and coacervates of asphaltene in pure solvent Chemical Engineering Science. V. 56. Pp. 6933-6939.