

УДК 665.775.4:625,85:678.742.3

ХИМИЧЕСКОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ ДОРОЖНЫХ БИТУМОВ АТАКТИЧЕСКИМ ПОЛИПРОПИЛЕНОМ

© 2017 г. В. П. Нехорошев^{1, *}, С. В. Нехорошев², А. В. Нехорошева², О. И. Тарасова¹¹Сургутский государственный университет, Сургут, Россия²Югорский государственный университет, Ханты-Мансийск, Россия

*E-mail: nvr.atact@mail.ru

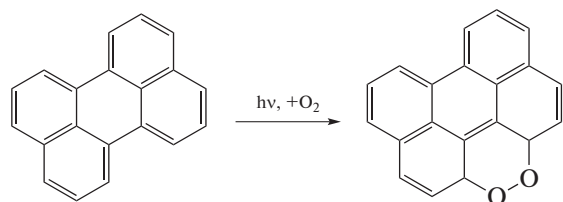
Поступила в редакцию 22.11.2016 г.

Приводятся результаты экспериментальных исследований по химическому модифицированию вязких дорожных битумов атактическим полипропиленом (АПП), полученным полимеризацией пропилена на титанмагниево катализаторе. Показано, что приготовление битумно-полимерного вяжущего (БПВ) в расплаве битума при 140°C сопровождается термоокислительной деструкцией АПП. Приводится схема реакции химического взаимодействия полисопряженных соединений битума с окисленным АПП. БПВ материалы с АПП обладают повышенной стойкостью к термоокислительной деструкции и старению, высокими адгезионными свойствами к минеральным наполнителям, твердостью и теплостойкостью. Разработана одностадийная технология получения БПВ. Асфальтобетонные смеси с АПП обладают меньшим водонасыщением и набуханием в воде, повышенной прочностью при 20 и 50°C, низким коэффициентом термочувствительности и повышенной трещиностойкостью. Экспериментально доказана возможность изготовления щебеночно-мастичного асфальтобетона (ЩМА) без использования специальных добавок стабилизирующих волокнистых материалов.

Ключевые слова: атактический полипропилен, битум, химическое модифицирование, битумно-полимерное вяжущее, асфальтобетон, щебеночно-мастичный асфальтобетон.

DOI: 10.7868/S0028242117040086

Основная масса дорожных битумов производится на отечественных предприятиях путем глубокого окислительного дегидрирования гудронов в пенном режиме избытком кислорода воздуха при 260–280°C. Качество дорожных битумов, полученных по этой технологии, далеко от совершенства, а долговечность асфальтобетонных покрытий автомобильных дорог, построенных с применением таких битумов, явно недостаточна [1]. В составе окисленных битумов, в отличие от остаточных, содержатся полисопряженные парамагнитные молекулы (графитоподобные кристаллиты) с высоким индексом свободной валентности: антрацен, дибензантрацен, тетрацен, пирен, пентафен, перилен, бензантрен и их гетероциклические аналоги, которые содержат электроны проводимости, обнаруживаемые в спектрах ЭПР (линия Дайсона) [2]. При облучении УФ-светом полисопряженные молекулы поглощают квант света, переходят в триплетное состояние с повышенной реакционной способностью ($E = 47–49$ ккал/моль) и реагируют с кислородом воздуха образуя, внутрициклические пероксиды, которые затем окисляют соседние слои битумно-вяжущего в асфальтобетоне [3]:



Окисление вяжущего сопровождается ухудшением эксплуатационных свойств асфальтобетона, что приводит к его быстрому растрескиванию. Зарубежные фирмы в качестве вяжущих материалов используют остаточные битумы, модифицированные венесуэльским высокосернистым битумом, дивинилстирольными термоэластопластами (ДСТ-30) и некристаллическими сополимерами пропилена [4, 5]. АПП выделяется в качестве побочного продукта в количестве ок. 1.0 тыс. т на заводе полипропилена ООО «Томскнефтехим», который работает по суспензионной технологии синтеза. В 2011 г. на заводе ПП каталитическая система полимеризации второго поколения на основе микросферического катализатора (МСК-1) $TiCl_3$ + диэтилалюминийхлорид заменена на новую титанмагниевою систему $TiCl_4/MgCl_2$ + триэтилалюминий. Повышенная активность новой

каталитической системы позволяет удалять остатки катализатора из изотактического ПП добавлением рапсового масла, которое после отгонки гептана – растворителя остается в товарном АПП. Совершенствование технологии производства ПП привело к изменению свойств АПП: существенно повысились средневязкостная ММ, вязкость расплава при 180°C и температура начала размягчения, увеличилось содержание примесей изотактической и стереоблочной фракции [6]. В 2005–2011 гг. в Томской области приготовление БПВ материала для изготовления асфальтобетона осуществляли в две стадии [7, 8]. На первой стадии расплав АПП окисляли кислородом воздуха при 180–200°C в установке с реакторами барботажного типа, а затем на второй стадии окисленный АПП растворяли в расплаве битума при 140°C в реакторе с рамной мешалкой. Полученный БПВ материал использовали на асфальтобетонных заводах для приготовления горячих асфальтобетонных смесей, которые применяли при изготовлении верхнего слоя автомобильных дорог. Окисленный АПП длительное время использовала ООО “Фирма ГБЦ” (г. Екатеринбург) для производства специального стабилизатора, используемого при приготовлении ЩМА по патентованной технологии [9]. Опытные участки асфальтобетонных покрытий автомобильных дорог, на основе БПВ с окисленным АПП, изготавливали в ХМАО (2009 г.) на дороге Сургут – Нижневартовск. Результаты испытаний положительны, т.к. покрытие обеспечивает хорошее сцепление шин с дорожным покрытием и высокое сопротивление образованию колеи.

Настоящая работа посвящена разработке упрощенной технологии приготовления БПВ путем химического модифицирования дорожных битумов АПП и исследованию свойств асфальтобетонов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали дорожный битум марки БНД 90/130, соответствующий по качеству ГОСТ 22245-90, производства ООО “Лукойл-Пермнефтеоргсинтез” с характеристиками: глубина проникновения иглы (0.1 мм) при температуре: 25°C – 128; 0°C – 71; температура размягчения по КиШ, °C – 46; изменение температуры размягчения по КиШ после прогрева, °C – 5.0; растяжимость при температуре, см: 25°C – 89; 0°C – 45; температура хрупкости, °C – минус 18; температура вспышки, °C – 262. Испытания битума, БПВ материалов и асфальтобетонов проводили в центральной строительной лаборатории ОАО “Ханты-Мансийскдорстрой” (г. Сургут). Физико-механические свойства БПВ определяли стандартными методами по ГОСТ 22245-90, стойкость БПВ к термоокислительному старению оценива-

ли по изменению температуры размягчения вяжущего после прогрева в термокамере слоя его расплава толщиной 2 мм в течение 5 и 10 ч. Теплостойкость БПВ оценивали по их температуре размягчения, которая соответствует верхнему пределу температуры эксплуатации. Адгезионную прочность БПВ к бетону при нормальном отрыве определяли методом “грибков” при толщине клеевого слоя 30–45 мкм. Предел прочности при разрыве грибков определяли на разрывной машине Instron 1122 при скорости движения зажима 10 мм мин⁻¹.

Использовали товарный АПП производства завода ПП ООО “Томскнефтехим”, полученный гомополимеризацией пропилена на титанмагниевого каталитической системе. Присутствие остатков рапсового масла окрашивает АПП в желтый цвет. АПП имел следующие показатели: $\bar{M}_n \times 10^{-3} = 42.0$; коэффициент вязкости расплава при 180°C – 14.0 Па с; температура начала размягчения 132.0°C; глубина проникновения иглы при 25°C и нагрузке 100 г, (0.1 мм) – 36.0; массовая доля золы – 0.32%; количество примесей, мас. %: изотактической фракции – 20.0; стереоблочной фракции – 17.0; иодное число, г I₂/100 г – 1.32; температура вспышки – 280°C; температура хрупкости по Фраасу – минус 30°C. Средневязкостную молекулярную массу АПП вычисляли по величинам характеристической вязкости, измеренной в бензоле при 23°C с помощью вискозиметра Уббелюде, по формуле: $[\eta] = 2.7 \times 10^{-4} \bar{M}_n^{0.71}$.

Динамическую вязкость расплава полимера определяли с использованием программируемого вискозиметра Брукфилда. Количество примесей изотактической фракции, нерастворимой в кипящем гептане, определяли экстрагированием товарного АПП в аппарате Сокстрата в течение 8 ч. АПП очищали экстракцией гептаном при 20°C с последующим переосаждением его спиртом. Определение количества двойных связей проводили методом Кауфмана–Балтеса [10], в котором количество двойных связей в АПП рассчитывали по иодному числу. ИК-спектры АПП снимали на ИК-Фурье спектрометре Imract 410 Nicolet методом многократного нарушенного полного внутреннего отражения (МНПВО) на кристалле селенида цинка [11]. Бензольные растворы БПВ наносили на кристалл, который выдерживали в эксикаторе под вакуумом 48 ч до полного испарения растворителя, композиции-расплавы наносили на кристалл в виде пленки при 20°C, затем выдерживали 48 ч при комнатной температуре. Условия съемки ИК-спектров: количество сканирования – 36, разрешение – 4 см⁻¹, усиление – 4, частота сканирования – 0.6329, апретура – 35, детектор – DTGS KBr, диапазон сканирования – 4000–650 см⁻¹. Относительную интенсивность

Таблица 1. Относительная интенсивность (I) полос поглощения в ИК-спектрах БПВ

Полимер-модификатор битума	Содержание полимера в БПВ, мас. %	I, отн. ед., при положении максимума полосы, см ⁻¹		
		3280	1696	1600
АПП	2.0	0.02	0.62	0.84
	4.0	0.05	0.53	0.63
	6.0	0.08	0.45	0.48
	7.0	0.09	0.30	0.40

полос поглощения в ИК-спектрах определяли из отношения интегральных интенсивностей этих полос к интенсивности полосы симметричных деформационных колебаний С–Н-связей метильной группы при 1375 см⁻¹. Композиции битумов с полимерами готовили в металлическом обогреваемом реакторе с мешалкой и терморегулятором. Полимер вводили в расплав битума при 140°С, затем перемешивали при этой температуре 60 мин. АПП полностью растворялся в битуме. БПВ, содержащие 1.0–7.0% полимера, использовали для приготовления плотной горячей асфальтобетонной смеси (тип Б, марка 1) следующего состава (мас. %): щебень (фракция 10–15 мм) – 50.0; щебень (фракция 5–10 мм) – 17.0; песок из отсева дробления (фракция 0–5 мм) – 19.8; ультрадисперсный минеральный порошок МП-1 – 7.6; БПВ – 5.6. Горячие асфальтобетонные смеси и щебечно-мастичный асфальтобетон (ЩМА) изготавливали в лабораторном минисмесителе. Уплотнение образцов проводили прессованием в формах на гидравлическом прессе под давлением 40.0 МПа.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В ИК-спектрах БПВ, по сравнению с битумом, появляются две полосы с максимумами поглощения при 3280 и 1696 см⁻¹ (табл. 1), что свидетельствует о протекании реакции термоокислительной деструкции АПП при приготовлении БПВ. Относительная интенсивность широкой полосы в области 3280 см⁻¹ повышается с увеличением концентрации полимера, что подтверждает накопление гидроксильных групп в БПВ с образованием водородных связей между гидроксильной группой окисленного АПП и карбонильной груп-

пой кетонов. Полоса валентных колебаний карбонильной группы полимера в области 1696 см⁻¹, сопряженной с олефиновой двойной связью, наблюдается в БПВ содержащих АПП, что свидетельствует об окислении полимера в процессе приготовления композиции на воздухе.

Относительная интенсивность полосы колебаний сопряженной карбонильной группы 1696 см⁻¹ постоянно уменьшается во всех образцах, так как с увеличением количества полимера в БПВ, после приготовления композиции, появляется новая полоса несопряженной карбонильной группы в области 1712 см⁻¹, что экспериментально подтверждает химическое взаимодействие полисопряженных соединений битума с окисленным АПП. Снижение интенсивности характеристической полосы поглощения с максимумом при 1600 см⁻¹ обусловлено уменьшением цепи сопряжения с участием ароматических структур. Например, молекула перилена реагирует в реакции Дильса–Альдера в качестве диена на первой стадии, а на второй стадии она взаимодействует с антраценом как диенофил. В полученном аддукте цепь сопряжения в конденсированных ароматических фрагментах значительно уменьшилась. АПП склонен к термоокислительной деструкции благодаря повышенной подвижности атомов водорода при третичном атоме углерода [12]. Окисленный АПП содержит гидроксильные и карбонильные группы, сопряженные с олефиновой двойной связью основной цепи. Приготовление БПВ сопровождается реакцией химического модифицирования битума окисленным АПП по схеме реакции диенового синтеза (Р-полимерный радикал):

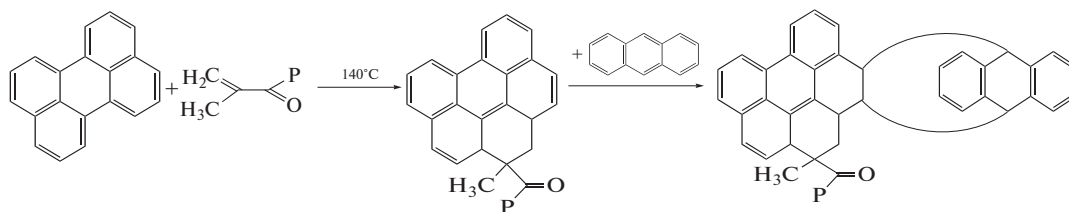


Таблица 2. Состав и свойства БПВ материалов

Наименование показателей	Количество АПП, мас. % от веса битума						
	1	2	3	4	5	6	7
Глубина проникновения иглы, 0.1 мм:							
при 25°C	126	121	118	109	95	94	92
при 0°C	70	65	63	62	61	63	62
Температура размягчения по КиШ, °C	51	58	61	62	64	66	71
Растяжимость, см:							
при 25°C	87	86	84	80	79	61	59
при 0°C	42	38	49	43	50	48	51
Температура вспышки, °C	260	262	265	252	242	256	240
Температура хрупкости, °C	-25	-30	-31	-35	-35	-33	-34
Изменение температуры размягчения после прогрева, °C	3.5	3.1	2.5	2.1	2.0	2.1	2.0

С учетом высокой эффективности окисленного АПП в реакциях с полисопряженными системами возможно продолжение реакции Дильса–Альдера. Аддукт перилена с окисленным АПП содержит три диенофильные двойные связи, не входящие в ароматическую систему, которые способны вступать в реакцию типа “домино” с линейными полициклическими соединениями (антрацен) между поверхностными слоями коллоидных частиц битума, содержащих электроны проводимости, и приводящую к разрушению полисопряженных структур фрагментов системы. Нарушение цепи сопряжения сопровождается исчезновением сигналов электронов проводимости в спектрах ЭПР, что экспериментально показано в работе [13]. Предложенный механизм химического взаимодействия, несмотря на его дискуссионность, позволяет объяснить модифицирующее действие АПП в битумах, полученных по технологии окисления гудрона. Окисленный АПП является стабилизатором коллоидной структуры битумов и одновременно ингибитором, замедляющим старение БПВ. Термоокислительное старение битумов и АПП на стадиях приготовления БПВ, асфальтобетонной смеси и в условиях эксплуатации композиций происходит в противоположных направлениях. Химическое превращение в битумах сводится к образованию более конденсированных молекул и низкомолекулярных веществ, а макромолекулы АПП в этих условиях постепенно окисляются и претерпевают деструкцию с образованием полифункциональных макромолекул меньшей молекулярной массы, реагирующих с полисопряженными структурами битума. Предлагаемый механизм сшивания БПВ хорошо объясняет два экспериментальных результата: изменения происходящие в ИК-спектрах и исчезновение электронов проводимости в БПВ (по сравнению с исходным битумом). Альтернативный механизм сшивания БПВ отсутствует. Увеличение концен-

трации полимера повышает адгезионные свойства БПВ к бетону, которые достигают максимального значения в интервале 3.0–4.0 мас. % полимера от веса битума. Предел прочности при отрыве “грибков” повышается с 0.2 МПа (исходный битум) до 0.5 МПа для БПВ содержащего 4.0 мас. % АПП. Полярные карбонильные группы окисленного АПП обеспечивают высокую адгезионную прочность БПВ к поверхности минеральных наполнителей (8.2×10^{-3} Дж/м²) на основе оксидов кремния и алюминия (гранит), а гидроксильные группы полимера могут реагировать с поверхностными гидроксильными группами наполнителей с отщеплением молекул воды и образованием эфирных связей. Аппретирование поверхности наполнителей БПВ снижает их водопоглощение на 98% [14]. Структурирование БПВ сопровождается повышением их прочностных свойств, твердости и вязкости расплавов, растяжимость БПВ уменьшается (табл. 2). Низкая плотность сшивания БПВ обеспечивается небольшим количеством двойных связей в полимере. Расчет по иодному числу показывает, что в одной макромолекуле АПП содержится в среднем одна олефиновая связь.

Температура размягчения БПВ значительно отклоняется от аддитивной величины, рассчитанной по составу композиций без учета химического взаимодействия окисленного АПП с компонентами битума. Повышение значения температуры размягчения БПВ свидетельствует об их высокой теплостойкости, что особенно важно для композиций асфальтобетонов, так как в летнее время они нагреваются выше температуры размягчения битума. Температура хрупкости характеризует нижний предел эксплуатации БПВ материалов, поэтому низкие значения этого показателя (табл. 2) расширяют интервал пластичности БПВ по сравнению с исходным битумом на

Таблица 3. Состав и свойства горячих асфальтобетонных смесей¹

Показатель	Содержание АПП в БПВ, %						Битум марки БНД 90/130
	1	2	3	4	5	6	
Предел прочности при сжатии, МПа, при температуре, °С:							
50	1.50	1.60	1.72	1.75	1.82	1.65	1.59
20	4.58	4.61	4.82	4.92	4.69	4.65	4.58
20 (после водонасыщения)	4.49	4.47	4.63	4.72	4.36	4.56	4.06
0	7.95	7.76	7.19	8.30	8.30	7.09	9.82
Коэффициент температурочувствительности	5.30	4.85	4.18	4.74	4.56	4.30	6.18
Коэффициент водостойкости	0.98	0.97	0.96	0.96	0.93	0.98	0.89

¹Все образцы выдерживают сцепление вяжущего с минеральной частью, средняя плотность смеси – 3.09 г см⁻³, пористость минеральной части – 15.06 об. %, остаточная пористость – 0.97 об. %.

42°С, что обеспечивает большую погодоустойчивость покрытий асфальтобетонных дорог в летнее и зимнее время года. С увеличением количества полимера пенетрация (П) БПВ равномерно уменьшается, что означает возрастание вязкости и твердости вяжущего. Значительное повышение вязкости БПВ, наблюдаемое при эксплуатационных температурах ниже 100°С, замедляет старение битумов вследствие снижения скорости диффузионного процесса его синерезиса. Отношение P_0/P_{25} характеризующее температуроустойчивость вяжущего, сначала уменьшается с 0.55 до 0.53, а затем, при введении более 3.0% АПП, начинает быстро увеличиваться до 0.67. Наиболее чувствительным показателем, сильно зависящим от количества введенного полимера в БПВ, является их растяжимость, которая особенно резко уменьшается при 25°С и содержании АПП более 5%. Стойкость к термоокислительной деструкции БПВ, содержащих 3.0–5.0 мас. % АПП, увеличивается по сравнению с исходными битума более чем в 2 раза, что можно объяснить химическим взаимодействием α,β -ненасыщенной сопряженной кетонной группы полимера с парамагнитными полисопряженными структурными фрагментами асфальтенов, карбенов и карбоидов, входящих в состав битума. Температура вспышки БПВ, характеризующая пожароопасность материала, при введении более 5 мас. % АПП уменьшается до 240°С, что соответствует техническим требованиям (не ниже 230°С).

Свойства асфальтобетонных смесей приведены в табл. 3. Асфальтобетонные смеси, полученные с АПП, обладают меньшим водонасыщением и набуханием в воде, повышенной прочностью при 20 и 50°С, высоким коэффициентом водостойкости. Снижение коэффициента температурочувствительности повышает деформационную устойчивость покрытий дорог при сезонных перепадах температуры окружающей среды, а низ-

кий предел прочности при 0°С свидетельствует о повышенной трещиностойкости асфальтобетона при низкой температуре. Комплексное улучшение свойств БПВ, модифицированных АПП, позволяет рекомендовать их к практическому использованию при изготовлении асфальтобетонов.

Повышенные вязкость и адгезионные свойства БПВ материалов к минеральным наполнителям позволяют изготавливать ЩМА без использования специальных стабилизирующих волокнистых материалов. ЩМА обеспечивает водонепроницаемость, сопротивление колееобразованию, шероховатость, сдвиго- и износостойчивость верхнего слоя покрытия автомобильных дорог. Процесс приготовления и укладки ЩМА по аппаратному и технологическому оформлению полностью повторяет технологию приготовления горячих асфальтобетонных смесей. В отличие от асфальтобетонных смесей состав ЩМА характеризуется повышенным содержанием кубовидного щебня определенного размера (до 80 мас. %), битума (до 7.5%), а также минерального порошка с размером зерен до 2.5 мм (8.0–13.0 мас. %). Низкие адгезионные свойства и вязкость битума не обеспечивают удержание на поверхности щебня битумного вяжущего при повышенных температурах (120–140°С), поэтому приготовленный ЩМА быстро расслаивается при хранении, транспортировке и устройстве покрытия (битум стекает со щебня). ЩМА, приготовленный с 6.5 мас. % БПВ (АПП – 5.0% от массы битума) без стабилизирующей добавки, показывает высокую устойчивость к расслаиванию, показатель стекания вяжущего не более 0.1%.

Физико-механические свойства ЩМА (табл. 4), приготовленного с использованием БПВ материала с АПП, полностью удовлетворяют требованиям государственного стандарта для первой дорожной климатической зоны [15].

Таблица 4. Физико-механические свойства щебечно-мастичного асфальтобетона

Наименование показателей	Значение показателей
Остаточная пористость	2.20
Водонасыщение, % по объему образцов	1.67
Предел прочности при сжатии, МПа,	4.90
	при 20°C
при 50°C	
Коэффициент водостойкости	0.95

Таким образом, доказано, что АПП, полученный на каталитической системе $TiCl_4/MgCl_2 + TЭА$, может использоваться для химического модифицирования битумов. Технология приготовления БПВ значительно упрощается. В процессе приготовления БПВ и асфальтобетона полимер частично окисляется кислородом воздуха, что повышает его реакционную способность при взаимодействии с полисопряженными полициклическими соединениями битума. Предложен механизм химического взаимодействия АПП с полисопряженными соединениями. Битумно-полимерные вяжущие, содержащие 2.0–5.0 мас. % АПП, обладают повышенной стойкостью к термоокислительной деструкции и старению, высокими адгезионными свойствами, твердостью и теплостойкостью.

Таким образом, использование АПП при получении БПВ материалов для приготовления асфальтобетонных имеет существенные преимущества по сравнению с ДСТ-30:

1. стоимость АПП в 3–4 раза ниже, чем ДСТ-30; при хранении БПВ с АПП происходит его окисление, а ДСТ-30 при температуре выше 160°C деполимеризуется с выделением стирола и бутадиена;

2. БПВ с АПП имеют низкую плотность шивки, а с ДСТ-30 – высокую из-за повышенного содержания олефиновых связей в каучуке, причем заменой части ДСТ-30 на АПП можно регулировать плотность шивки БПВ, что имеет большое значение при транспортировке вяжущего на большие расстояния;

3. АПП хорошо смешивается с битумом в реакторе с рамной мешалкой, а для приготовления

БПВ с ДСТ-30 требуется дорогостоящий реактор со спиралевидной мешалкой планетарного типа;

4. адгезионные свойства БПВ с АПП к минеральным наполнителям выше, чем у БПВ с неполярным ДСТ-30.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Золотарёв В.А., Губарев В.В. // Авт. дороги. 2011. № 1. С. 68.
2. Унгер Ф.Г., Андреева Л.Н. Фундаментальные аспекты химии нефти. Природа смол и асфальтенов. Новосибирск: Наука, 1995. С. 192.
3. Марч Дж. Органическая химия. М.: Мир, 1987. Т. 3. С. 459.
4. Нехорошев В.П., Нехорошева А.В., Попков Е.А., Госсен Л.П. // Журн. прикл. химии. 2001. Т. 74. Вып. 8. С. 1332.
5. Нехорошев В.П., Ушакова Н.С., Нехорошева А.В., Рубан С.В. // Журн. прикл. химии. 2005. Т. 78. Вып. 6. С. 952.
6. Дахновская Е.В., Нехорошева А.В., Нехорошев В.П. // Пласт. массы. 2013. № 7. С. 3.
7. Нехорошев В.П., Туров Ю.П., Нехорошева А.В., Огородников В.Д., Гаевой К.Н. // Журн. прикл. химии. 2006. Т. 79. Вып. 3. С. 493.
8. Акулов А.П., Нехорошев В.П., Эфа А.К., Нехорошева А.В., Гаевой К.Н. // Новости в дорожном деле. 2006. № 1. С. 113.
9. Киселев М.А., Воронин А.Н., Веник В.Н., Эфа А.К., Базуев В.П. // Патент РФ 2348662 / Б.И. 2010. № 14. С. 36.
10. Губен-Вейль. Методы органической химии. Т. 2. М.: Химия, 1967. С. 291.
11. Смит А. Прикладная ИК-спектроскопия. М.: Мир, 1982. С. 306
12. Нехорошев В.П., Регнер В.И., Нехорошева А.В., Гаевой К.Н. // Патент РФ 2301812/ Б.И. 2007. № 18. С. 25.
13. Эфа А.К., Цыро Л.В., Андреева Л.Н., Александрова С.Я., Нехорошев В.П., Унгер Ф.Г. // Химия и технология топлив и масел. 2002. № 4. С. 5.
14. Debelova N.N., Gorlenko N.P., Nekhoroshev V.P., Sarkisov Yu.S., Zavyalova E.N., Zavyalov P.B. // Bulletin of the Tomsk polytechnic university. 2013. V. 322. № 3. P. 91
15. ГОСТ 31015-2002. Смеси асфальтобетонные и асфальтобетон щебечно-мастичный. Технические условия.