

УДК 691.16:625.75

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМОВ ПОВРЕЖДЕНИЯ БИТУМНЫХ КОМПОЗИТОВ В УСЛОВИЯХ ВОЗДЕЙСТВИЯ БИОЛОГИЧЕСКИХ АГРЕССИВНЫХ СРЕД

Ерофеев В.Т., Богатов А.Д., Федорцов А.П., Пронькин С.П.

ФГБОУ ВПО «Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарева»,

Саранск, e-mail: pronkinsp@mail.ru

В работе приведены сведения о составе и структуре битумных вяжущих и композитов на их основе. Показана актуальность исследования биодegradации композитов на основе битумных связующих. Исследования, проведенные в лабораторных и натурных условиях, позволили установить влияние микробиологической коррозии на структуру и свойства композитов. Экспериментальным путем определены изменения основных физико-механических свойств композитов в результате воздействия почвенных микроорганизмов. Установлено, что экспонирование битумных композитов в грунтовых условиях вызывает снижение качественных показателей. С помощью абсорбционного спектрального анализа установлено, что в результате воздействия почвенных микроорганизмов углеводороды битума подвергаются окислению с образованием спиртовых групп. Проведено определение грибоустойчивости групповых компонентов битума. Установлено, что микробиологическое сопротивление углеводородных соединений битума находится в обратной зависимости от их молекулярной массы. На основании полученных данных выявлена зависимость биостойкости битумов от типа дисперсной структуры, определяемой содержанием в битуме групповых составляющих. Битумы со структурой золь обладают большей грибоустойчивостью, со структурой гель – меньшей грибоустойчивостью. Полученные результаты показывают, что механизм биологического повреждения битумных материалов связан со структурными изменениями битума. Асфальтены наименее стойки к биологическому воздействию. При контакте битума с биосферой преимущественно асфальтены используются микроорганизмами в качестве источника питания. В результате этого их количественное содержание снижается более интенсивно, нежели смол и масел. Структура битума в результате воздействия биологически агрессивных сред переходит от близкой к типу золь к близкой к типу голь. Показано, что координату фронта диффузии агрессивного реагента в битумный композит следует рассчитывать с учетом коэффициентов, характеризующих концентрацию веществ, усваиваемых микроорганизмами, и константы скорости взаимодействия веществ с ними.

Ключевые слова: битум, битумные композиты, агрессивная среда, биостойкость, физико-механические свойства, структура битума

INVESTIGATION OF THE MECHANISMS OF DAMAGE OF BITUMEN COMPOSITES EXPOSED TO BIOLOGICAL AGGRESSIVE ENVIRONMENTS

Erofeev V.T., Bogatov A.D., Fedortsov A.P., Pronkin S.P.

Mordovian state university of N.P. Ogarev, Saransk, e-mail: pronkinsp@mail.ru

It gives information about the composition and structure of bituminous binders and composites on their basis. Shows the relevance of the study the biodegradation of composite materials based on bitumen binders. Research conducted in the laboratory and in the field, helped to establish the influence of microbiological corrosion on the structure and properties of bituminous composites. Experimentally determined changes of the basic physical and mechanical properties of bituminous composites as a result of exposure of soil microorganisms. It is established that the exposure of bituminous composites in ground conditions causes a decrease in the quality indicators. Using absorption spectral analysis revealed that the impact of soil microorganisms hydrocarbons bitumen undergo oxidation with the formation of the alcohol groups. Estimation of funginertness group of components of the bitumen. It is established that microbial resistance to hydrocarbon compounds bitumen is in inverse proportion to their molecular weight. On the basis of the obtained data revealed the dependence of the decay resistance of bitumen on the type of dispersion patterns defined by the content in the bitumen group components. The bitumen with the structure of the sol are more funginertness with the structure of the gel is less funginertness. The results show that the mechanism of biological damage of bituminous materials associated with structural changes of bitumen. Asphaltenes are the least resistant to biological attack. Upon contact of the bitumen with the biosphere mainly asphaltenes are used by microorganisms as a food source. As a result of this quantitative concentration decreases faster than the resins and oils. The structure of the bitumen in the feedback biologically aggressive media goes from close to the type of gel to close to the type of sol. Coordinate front diffusion of corrosive reagent in the bituminous composite should be calculated taking into account the coefficients of the concentration of substances assimilated by microorganisms, and the rate constants of the interaction of substances with them.

Keywords: bitumen, bitumen composites, aggressive environment, biological stability, physical and mechanical properties, structure of bitumen

Стойкость композиционных материалов при эксплуатации в агрессивных средах зависит от многих факторов и, в первую очередь, от стойкости их составляющих компонентов. При этом стойкость отдельных компонентов может быть резко различ-

ной, и в этом случае стойкость композита в агрессивной среде в целом, как правило, определяется стойкостью наименее устойчивого компонента.

В битумных композитах при агрессивных воздействиях наиболее уязвимым

компонентом является битум. Битумы – органические вещества, состоящие из смеси сравнительно высокомолекулярных углеводородов и неметаллических производных, т.е. соединений углеводородов с серой, азотом или кислородом [5]. Битумы характеризуются высокой адгезией, водостойкостью, водонепроницаемостью, что делает их наиболее распространенным видом органических вяжущих. В зависимости от области применения различают кровельные, дорожные и строительные битумы.

Битум может использоваться как в чистом виде (битум изоляционный, строительный), так и с различными добавками, наполнителями. Битумные композиты работают в самых разнообразных условиях. Они могут выполнять роль дорожной одежды (асфальтобетон), отмокты (асфальтовый раствор), кровли (битум кровельный, рубероид, пергамин), гидроизоляции (битум изоляционный, мастики), заделочных материалов (мастики, пасты) [7].

Стойкость битума в условиях воздействия различных факторов в значительной степени зависит от его структуры. С этой точки зрения важным является установление того, как изменяются свойства компонентов в структуре битума в результате агрессивного воздействия.

Химический состав, строение и свойства битумов характеризуются рядом особенностей. Битумы представляют собой сложную многокомпонентную систему, стойкость которой зависит от химической природы и соотношений основных ее составляющих: углеводородов, смол, асфальтенов [5]. Групповой состав битумов включает мальтены и асфальтены. Выделяют также асфальтогеновые кислоты и их ангидриды, карбены и карбоиды, парафины.

Мальтеновую часть битумов составляют масла и смолы. Содержание масел в битумах составляет от 35 до 60 % (по массе) [20]. Масла – сложная смесь высокомолекулярных углеводородов – ациклических соединений (парафины) и изоциклических соединений (нафтены) алициклического и ароматического рядов [5]. Они оказывают значительное влияние на растворимость асфальтенов и реологические свойства битумов, придают органическим вяжущим подвижность, текучесть [6]. Смолы являются высокомолекулярными углеводородами [20]. Содержание смол в битумах составляет от 20 до 40 % (по массе). Смолы плохо растворяются в этиловом спирте и ацетоне, хорошо растворяются в бензине, бензоле, хлороформе, образуя истинные, а не коллоидные растворы. Смолы служат в известной степени стабилизаторами, предот-

вращающими флоккуляцию асфальтенов; они облегчают растворение асфальтенов в углеводородных растворителях. Присутствие смол обуславливает твердость, пластичность и растяжимость битумов, придает ему эластичность, водоустойчивость, текучесть [6,15]. Высокомолекулярные соединения смол легко изменяются под действием таких факторов, как нагревание или окисление. Под влиянием окислителей и адсорбентов смолы уплотняются с образованием асфальтенов [17].

Асфальтены являются наиболее высокомолекулярными веществами, входящими в состав битумов. Обычно в битумах содержится от 10 до 40 % (по массе) асфальтенов. Это – твердые неплавкие вещества с плотностью 1,01–1,24 г/см³ [18]. Асфальтены нерастворимы в низкокипящих углеводородах парафинового ряда (н-пентане, н-гексане, изооктане), в легком бензине, который используется для выделения их из битума, но растворимы в хлороформе, сероуглероде, бензоле и четыреххлористом углероде. Асфальтены оказывают весьма существенное влияние на структурообразование в битуме. Содержание асфальтенов определяет температурную устойчивость, вязкость и твердость вяжущих материалов [6, 15].

Карбены и карбоиды встречаются в битумах в небольшом количестве (1–2 %) [6]. Карбены мало отличаются от асфальтенов. По составу и свойствам они близки к ним, но содержат больше углерода и имеют большую плотность. Карбены растворяются в тех же растворителях, в которых растворяются и асфальтены (в сероуглероде, например), за исключением бензола и четыреххлористого углерода, в которых карбены не растворяются [17]. Карбоиды – твердые вещества типа сажи. Это специфическая группа, не растворимая ни в одном из существующих растворителей, кроме бензола и четыреххлористого углерода [17]. Наличие в битуме карбенов и карбоидов отрицательно сказывается на некоторых его свойствах: повышается вязкость и хрупкость битума. С увеличением содержания карбенов и карбоидов увеличивается вязкость и хрупкость битумов, снижается растяжимость [18].

Общее содержание асфальтогеновых кислот и их ангидридов в битумах – до 3 % [18]. Асфальтогеновые кислоты и их ангидриды – наиболее полярные компоненты вяжущего, а следовательно, и наиболее поверхностно-активные, их содержание определяет интенсивность прилипания битумов к каменным материалам, в особенности к основным (карбонатным) породам.

Содержание парафинов в битуме может достигать 6...8 %. Они состоят из смеси

воскообразных твердых углеводородов [6]. Парафиновые углеводороды легче всего отделяются от составляющих битума и могут нарушать структуру битума, выделяясь из него, а также при понижении температуры выкристаллизовываться и уменьшать адгезию битума к каменным материалам [11, 18].

В зависимости от содержания и природы асфальтенов, вида углеводородов и содержания смол в битуме образуются различные структуры. По данным В.В. Михайлова и А.С. Колбановской, структура битума представляет собой пространственную дисперсную систему, фазой в которой являются асфальтены, а дисперсной средой – углеводородная часть, в свою очередь структурированная смолами [11]. И.А. Рыбьев полагает, что по внутреннему строению битум представляет собой сложную коллоидную систему, дисперсионной средой в которой является раствор смол в маслах, а дисперсной фазой – асфальтены, карбены и карбониды, коллоидно-растворенные в среде до макромолекул размером 18–20 мкм. В пограничной зоне адсорбированы асфальтогеновые кислоты, плотно удерживаемые на макромолекулах асфальтенов [18].

В зависимости от содержания и природы асфальтенов, вида углеводородов и содержания смол, битумы делят на три типа структур [18].

Структура I типа представляет собой коагуляционную сетку-каркас из асфальтенов, находящихся в слабо структурированной смолами дисперсионной среде, которая состоит из смеси парафинонафтеновых и ароматических углеводородов. При этом асфальтены, составляющие сетку, взаимодействуют друг с другом полярными лиофобными участками через тонкие прослойки дисперсионной среды, а на внешней лиофильной поверхности асфальтенов адсорбируются смолы, которые в тонком пленочном слое имеют повышенные механические свойства. Битумы со структурой первого типа в своем составе содержат асфальтенов более 25%, смол – менее 24 и углеводородов – более 50% (по массе), отношение асфальтенов к мальтенам (масла + смолы) – более 0,35.

Структура II типа характеризуется предельно стабилизированной разбавленной суспензией асфальтенов в сильно структурированной смолами дисперсионной среде. При этом асфальтены не связаны и не взаимодействуют друг с другом. Они адсорбируют смолы, переводя их в пленочное состояние с повышенной вязкостью и прочностью. Битумы рассматриваемой структуры обычно содержат не более 18% асфальтенов, свыше 36 смол и до 48% угле-

водородов. Доля асфальтенов в общей массе асфальтосмолистых веществ составляет 0,34, а по отношению к сумме углеводородов и смол – менее 0,22.

В битумах со структурой III типа отдельные агрегаты или иные вторичные структурные образования асфальтенов находятся в дисперсионной среде, структурированной смолами в значительно большей степени, чем в первом случае, но в меньшей степени, чем среда битумов II структурного типа. В этой структурной системе асфальтены уже могут взаимодействовать своими лиофобными участками поверхности, образуя агрегаты и зародыши коагуляционной структуры. Но этих зародышей недостаточно для создания сплошного структурного каркаса. Битумы этого типа содержат асфальтенов в пределах 21–23%, смол 30–34 и углеводородов 45–49%. Асфальтены составляют 39–44% массы асфальто-смолистых веществ, а отношение их массы к массе углеводородов и смол равно 0,25–0,3.

Структурно-механические и, в первую очередь, деформационные свойства битума зависят от типа структуры [6, 15]. Так, битумы со структурой первого типа обладают высокой теплоустойчивостью, а при отрицательных температурах – высокой упругостью и хрупкостью. При +20 °C когезия этих битумов невелика. Битумы со структурой второго типа имеют невысокую теплоустойчивость и хорошую когезию, а имеющие структуру третьего типа, характеризуются достаточно высокой теплоустойчивостью и когезией.

Существует также деление по типам дисперсных структур, образующихся в битуме и придающих ему различные реологические свойства. Их три: золь, гель и золь-гель [18]. Структура золь характерна для битумов с повышенным количеством смол и масел, которых достаточно для образования наружных оболочек из адсорбционных смол на поверхности предельно пептизированных асфальтеновых ядер. При этом мицеллы не создают прочной и упругой структуры и могут свободно перемещаться в зависимости от вязкости среды. Эта структура характерна для жидких дорожных битумов при нормальной температуре и вязких битумов, нагретых до температуры, когда они переходят в жидкое состояние. Жидкие битумы, имеющие структуру типа золь, ведут себя как жидкости, течение которых подчиняется закону Ньютона [11]. При относительно большей концентрации асфальтенов в битуме может образовываться структура гель, в которой асфальтеновые ядра укрупняются, мицеллы сближаются между собой и взаимодействуют друг

с другом, образуя при этом пространственную структурную решетку, которая придает упругие свойства материалу. Эта структура характерна для твердых (упругих) битумов при нормальной температуре. Промежуточная структура золь-гель характерна для вязких битумов при нормальной температуре, у которых одновременно проявляются вязкие и упруго-пластические свойства.

Под воздействием различных факторов структура битума может меняться. С течением времени в процессе эксплуатации битумы стареют. Старение – процесс медленного изменения структуры, состава и свойств битума, сопровождающийся повышением хрупкости и снижением гидрофобности. Оно ускоряется под действием солнечного света и кислорода воздуха вследствие возрастания количества твердых хрупких составляющих за счет уменьшения содержания смолистых веществ и масел. Изучению долговечности композитов на основе битумных связующих посвящены работы Гезенцевой Л.Б., Горелышева Н.В., Золотарева В.А., Королева И.В., Ладыгина Б.И., Рыбьева И.А., Печеного Б.Г., Ярцева В.П., Куринова Б.С., Калгина Ю.И. и других отечественных и зарубежных исследователей [4, 6, 8, 10, 12, 13, 15, 18].

На долговечность битумных композитов влияют сцепляющие свойства битума с наполнителями (адгезия), а также внутримолекулярные связи в самом битуме (когезия).

Важнейшим свойством асфальтобетона, предопределяющим его долговечность, является устойчивость его структуры в условиях воздействия различных агрессивных сред, изменяющегося влажностного и температурного режимов. Коррозионные разрушения асфальтобетонных покрытий обычно проявляются в виде усиленного выкрашивания асфальтобетона или минеральных частиц, приводящего к большому износу покрытия и к образованию значительного количества отдельных разрушенных участков [2, 6, 10]. Опыт эксплуатации асфальтобетонных покрытий показывает, что они особенно интенсивно разрушаются от атмосферной коррозии в период длительного увлажнения, а также во время оттепелей, которым предшествовало значительное количество знакопеременных колебаний температур.

Одной из основных областей применения битумных композитов является изготовление материалов и конструкций, используемых для устройства гидроизоляционных слоев, дорожных покрытий и т.д. В этом случае на битумные композиты воздействуют различные агрессивные факто-

ры: влага, химическая среда, почвенные микроорганизмы. Поведение битумных композитов при выдерживании в воде и химически агрессивных средах исследовано достаточно широко, изучен механизм работы, причины и закономерности деструкции, разработаны способы повышения стойкости материалов в данных средах, продления их срока службы. Способность покрытий на основе битумов противостоять действию агрессивных сред во многом зависит от структуры битума. Чем меньше непрочных связей в макромолекуле битума, тем он химически более стоек [21]. При наличии в битумах большого количества твердых парафинов снижается его адгезия к минеральному материалу и устойчивость к окислению, а под воздействием агрессивных сред разрушается структура битума, сопровождающаяся резким падением вязкости, что указывает на слабую деформационную устойчивость материала. Объясняется это наличием внутренних напряжений в кристаллической фазе, образованной парафинами, приводящих к ослаблению валентных связей [17].

В работе [12] установлено, что наиболее агрессивное воздействие на битумы оказывают щелочные и кислотные растворы. Далее по агрессивности идут морские воды, минерализованная грунтовая и простая воды. Агрессивность кислот зависит от их природы, наличия окислительных свойств, концентрации водных растворов [16]. Наиболее агрессивными из растворов кислот показали себя растворы серной кислоты. Асфальтобетон, выдержанный в этих растворах, наиболее интенсивно теряет прочность, особенно при температурах 0 и + 50 °С. Образцы после длительного контакта с данной средой изменяли цвет, при этом наблюдалось разрушение поверхности образцов (выкрашивание) [12]. Под воздействием растворов соляной кислоты асфальтобетонные образцы также теряют прочность при положительных и отрицательных температурах, изменяют цвет, но в меньшей степени, чем в растворах серной кислоты.

Под воздействием едкого натрия на битум образуется натриевое мыло, которое является гидрофильным эмульгатором [12]. Эмульгированный битум вымывается водой, при этом ухудшаются такие ценные свойства битума, как его деформативность, при отрицательных температурах – адгезионные свойства, а при уменьшении общего количества битума в смеси ухудшается стойкость его к образованию микротрещин.

В настоящее время такое важное свойство битумных композитов, как биологическая стойкость остается недостаточно

изученным. В литературе практически нет данных о стойкости тех или иных материалов на основе битумных связующих в условиях агрессивного воздействия микроорганизмов, однако можно сделать вывод о том, что битумы подвержены вредному воздействию со стороны микробиологических объектов, поскольку являются производными нефти, которая как известно, при соответствующих условиях достаточно интенсивно подвергается биодegradации [1, 3, 14, 19, 22]. Повреждение топлив, смазочно-охлаждающих жидкостей под воздействием микроорганизмов проявляется в изменении их качественных показателей. Микроорганизмы, потребляя непосредственно углеводород и воздействуя продуктами метаболизма, изменяют состав топлив, масел и смазочных материалов, ухудшая их физико-химические и эксплуатационные свойства [1, 19, 21]. Кроме того, иногда наблюдается значительное уменьшение количества самих нефтепродуктов. Наиболее интенсивно под воздействием микроорганизмов разрушаются твердые парафины, менее интенсивно – газообразные и жидкие. Изоалканы разрушаются еще медленнее. Присутствие ароматических углеводородов в нефтепродуктах повышает их биостойкость. Постепенное удаление ароматических углеводородов в процессе очистки приводит к снижению биостойкости продукта [13].

Целью данных исследований является определение влияния микробиологической коррозии на структуру и свойства битумных композитов, установление механизмов повреждения битумных композитов в условиях воздействия биологически агрессивных сред. Биохимическая стойкость исследовалась в натурных и лабораторных условиях.

Материалы и методы исследования

Исследования в натурных условиях производились на образцах битумных материалов при экспонировании в течение 12 месяцев в различных почвах на глубине 0,5 м; 1,0 м и 2,0 м от поверхности. Исследования были проведены на выщелоченных черноземах тяжелосуглинистого гранулометрического состава, сформированных на древних аллювиально-делювиальных отложениях; на серых лесных почвах глинистого гранулометрического состава, образованных на делювиальных карбонатных глинах; на серых лесных почвах, сформированных на элювиоделювиальных суглинках с включением гальки и гравия опок.

Для выявления изменения химической структуры битума вследствие микробиологической коррозии нами использовался абсорбционный спектральный анализ. При облучении образца инфракрасным светом с непрерывно меняющейся частотой определенные участки спектра излучения поглощаются молекулой, вызывая растяжение или изгиб соответствующих связей. Регистрируя интенсивность прошедшего из-

лучения в зависимости от волновых чисел, получают инфракрасный спектр – кривую, на которой видны полосы поглощения. Каждой связи в молекуле соответствует определенная частота, называемая характеристической, на которой наблюдаются пики поглощения. Сопоставляя спектр вещества с известными характеристическими частотами отдельных химических соединений, можно судить о составе исследуемого вещества.

С целью установления взаимосвязи между био-воздействием и изменением свойств битумных композитов были проведены исследования изменения свойств битума и асфальтобетона.

При проведении исследований образцы битума были выдержаны в разных типах почвы на разных глубинах в течение 12 месяцев, после чего были определены значения пенетрации и температуры размягчения.

При проведении исследований асфальтобетона образцы были выдержаны в разных типах почвы на разных глубинах в течение 12 месяцев, после чего была определена его прочность при различных температурах.

В ходе исследований было проведено выделение из состава битума отдельных групповых компонентов и их испытание на грибостойкость. Групповое разделение производили с помощью метода, основанного на растворимости составляющих битума в различных растворителях. Известно, что асфальтены в отличие от мальтенов плохо растворяются в бензоле. Растворив битум в смеси бензола и петролейного эфира в соотношении 1:3 и профильтровав полученный раствор через бумажный фильтр, были отделены асфальтены. Из прошедшего сквозь фильтр раствора отогнали петролейный эфир и бензол – получили мальтены (смесь смол и масел). Для отделения масел использовали плохую растворимость смол в петролейном эфире. Добавив к мальтенам эфир фракции 40–70, получили раствор, который затем был пропущен через фильтрационный слой Al_2O_3 . Первыми сквозь «фильтр» прошли легкие фракции (масла), затем более тяжелые (смолы). Собрав полученные растворы в отдельные колбы и затем выпарив растворитель, получили масла, смесь масел и смол и непосредственно смолы. Полученные вещества были испытаны на грибостойкость по методу 1 ГОСТ 9.049 – 91 «Методы лабораторных испытаний на стойкость к воздействию плесневых грибов».

Результаты исследования и их обсуждение

Результаты абсорбционного спектрального анализа образцов битума, экспонированных в разных условиях, представлены на рис. 1.

Анализируя спектрограмму образца контрольного битума, можно отметить следующие особенности. Спектрограмма характеризуется наличием 10–11 ярко выраженных полос поглощения оптической плотности. Наиболее информативными из них являются полосы в области $1350\text{--}3500\text{ см}^{-1}$.

Диапазон $2850\text{--}3000\text{ см}^{-1}$ содержит полосы поглощения (максимумы: $2960, 2891\text{--}2895\text{ см}^{-1}$ соответствуют $-\text{CH}_3$ группе; $2851, 2925\text{ см}^{-1}$ – группе $-\text{CH}_2-$), характеризующие

валентные колебания группы $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2$. Кроме того, наличие групп $-\text{CH}_2$ и $-\text{CH}_3$ подтверждают полосы поглощения при 1375 и 1456 см^{-1} (1375 и 1460 см^{-1} – деформационные колебания связей $\text{C}-\text{H}$ в группе $-\text{CH}_3$; 1456 см^{-1} – деформационные колебания связей $\text{C}-\text{H}$ в группе $-\text{CH}_2$). Наличие этих групп характеризует соединения парафинистого характера, присутствие которых снижает пластичность битума, особенно при пониженных температурах. В интервале 1650 – 1750 см^{-1} наблюдается поглощение с максимумом при 1699 см^{-1} , которое связано с валентными колебаниями карбонильной группы в карбоновых кислотах, их производных, альдегидах и кетонах. Эти соединения показывают высокую степень окисленности материала.

Исследования образцов после выдерживания в атмосферных условиях показали увеличение карбонильных соединений в материале, что четко видно по увеличению интенсивности поглощения в области 1700 – 1720 см^{-1} (рис. 2).

Изменения химической структуры битума при его выдерживании в почвенных условиях проявляются иначе. При сравнении спектров образцов, экспонированных в разных типах почв на определенных глу-

бинах, основные различия обнаруживаются в диапазоне 1025 – 1040 см^{-1} (рис. 3.). Поглощение ИК-излучения в этой области связывают с валентными колебаниями связи $\text{C}-\text{O}$ в первичных спиртах. Подтверждением присутствия спиртовых групп является наличие пиков на частоте 1305 – 1310 см^{-1} . Поглощение в этой области появляется в результате деформационных колебаний связи $\text{O}-\text{H}$. Группа $-\text{OH}$ является именно спиртовой, а не водной, поскольку в последнем случае наблюдались бы пики поглощения в диапазоне 1615 – 1640 см^{-1} , соответствующие деформационным колебаниям связей $\text{O}-\text{H}$ водных групп.

Как видно из рис. 2, пики поглощения в указанном интервале отсутствуют. Интенсивность поглощения в области 1025 – 1040 см^{-1} напрямую связана с количеством спиртовых $-\text{OH}$ групп, поэтому видно, что при выдерживании в почвенных условиях содержание спиртов увеличивается. Объяснением этого, по нашему мнению, является монотерминальное окисление метильных групп углеводородов битума микроорганизмами.

Этот процесс характеризуется окислением концевого атома углерода цепи n -алкана. В результате образуется первичный спирт.

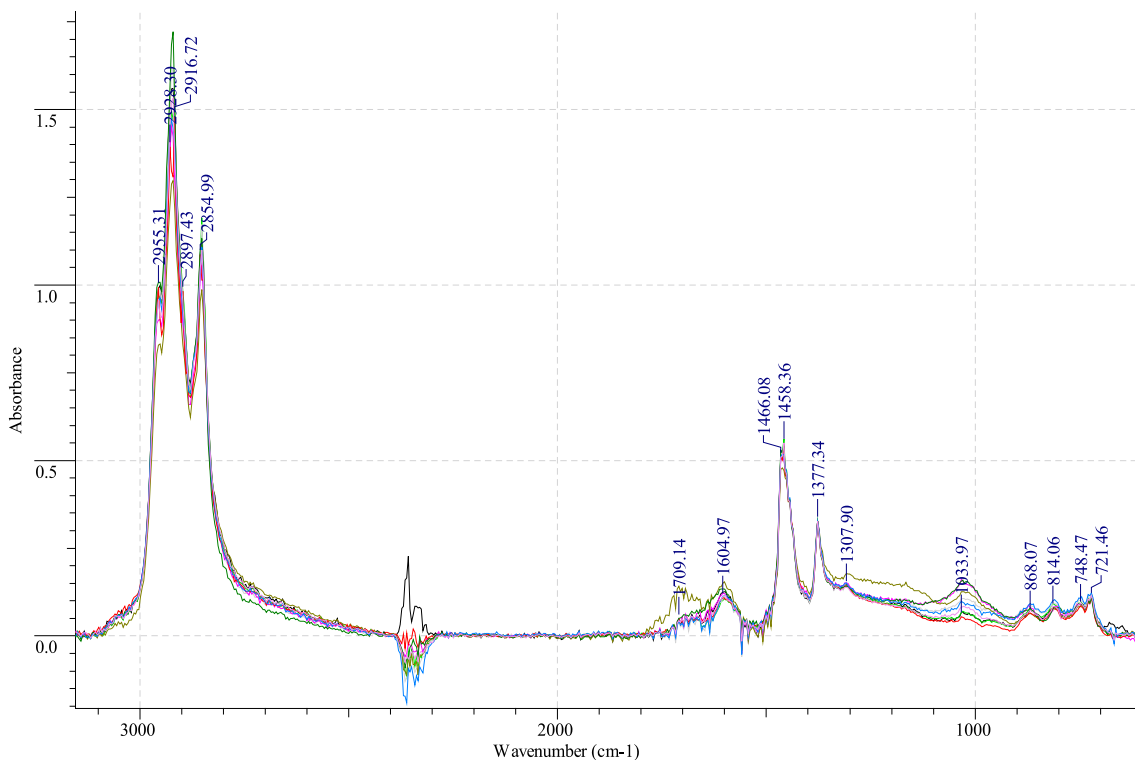


Рис. 1. ИК-спектры поглощения исследуемых битумов

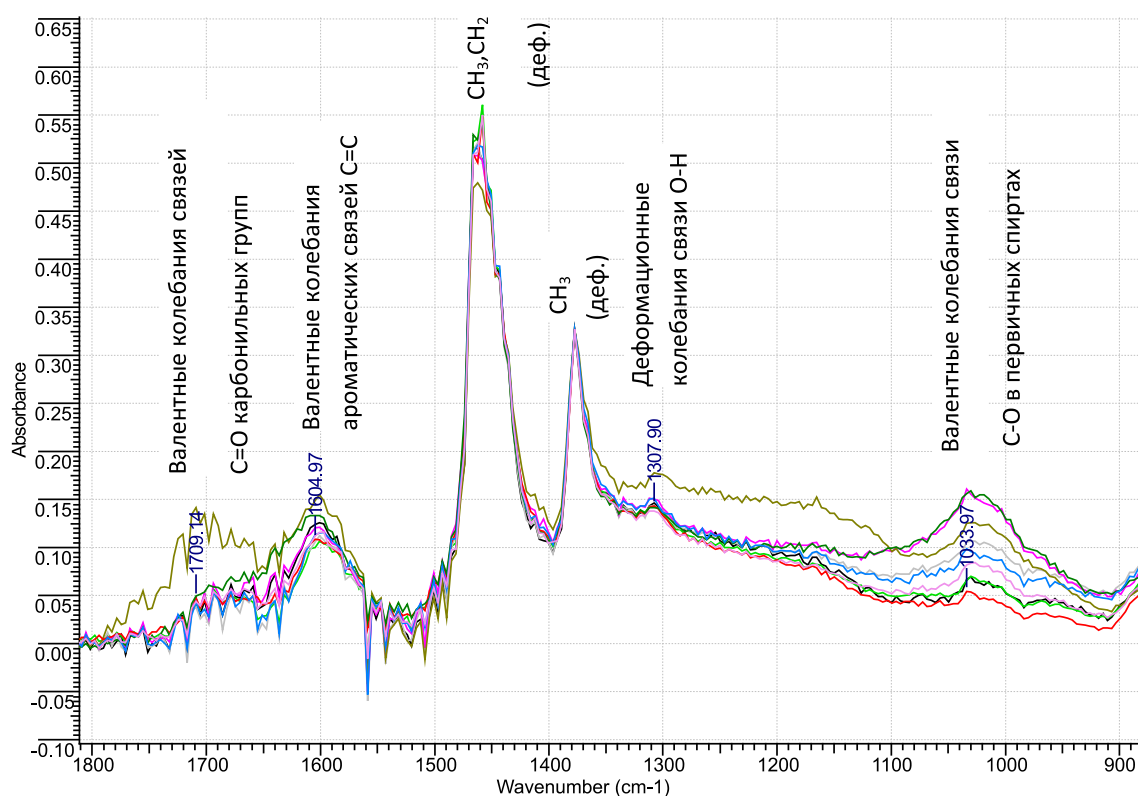


Рис. 2. Полосы поглощения битумов в области 900-1800 см⁻¹

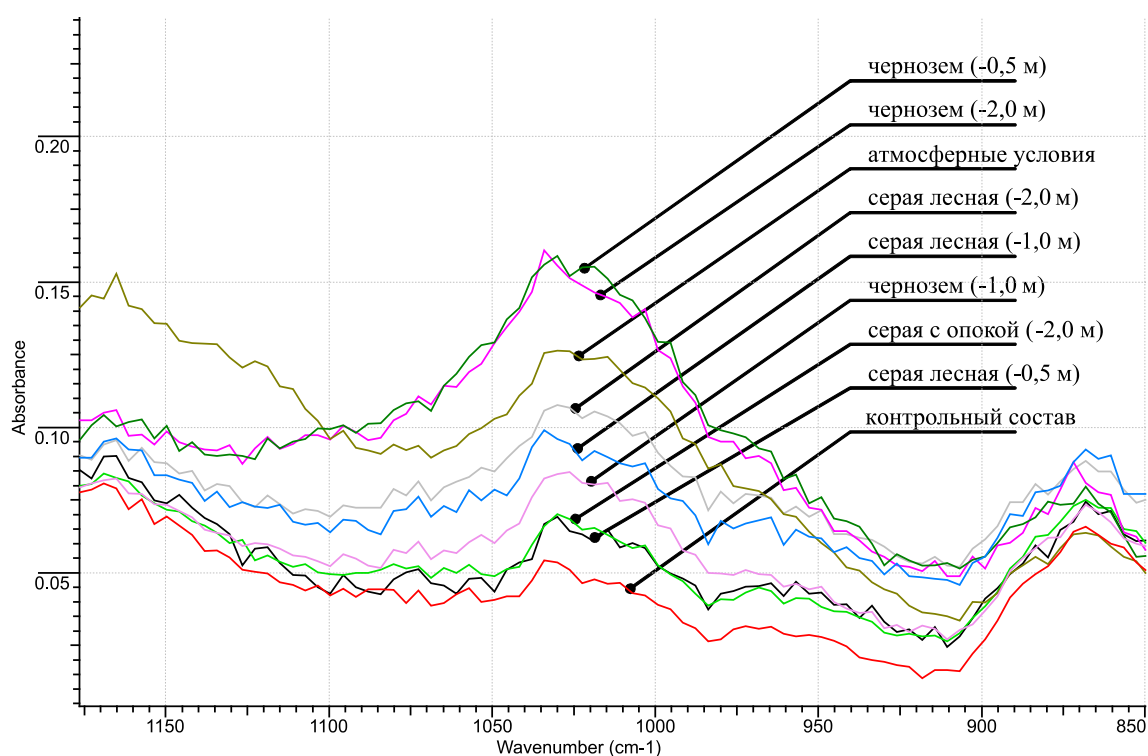


Рис. 3. Фрагмент ИК-спектров образцов битума, выдержанных в разных условиях

Образец битума, выдержанный в атмосферных условиях под открытым небом в течение того же срока, претерпел более существенные изменения. В битуме образовались карбонильные группы, о чем свидетельствуют интенсивное поглощение в диапазоне $1700\text{--}1720\text{ см}^{-1}$. Пики в этой области характеризуют валентные колебания связей $\text{C}=\text{O}$ кетонов и карбоновых кислот. По-видимому, они образовались в результате двух этапов окисления углеводородов кислородом воздуха: метильные группы $\rightarrow$

спирты $\rightarrow$ кетоны и карбоновые кислоты. Для битума, находящегося в почве, подобные процессы не свойственны из-за весьма ограниченного количества кислорода.

Таким образом, натурные исследования показали, что в результате контакта с биологически агрессивной средой происходят процессы разрушения компонентов битума. С целью установления взаимосвязи между биовоздействием и изменением свойств материала были проведены исследования изменения свойств битума и асфальтобетона.

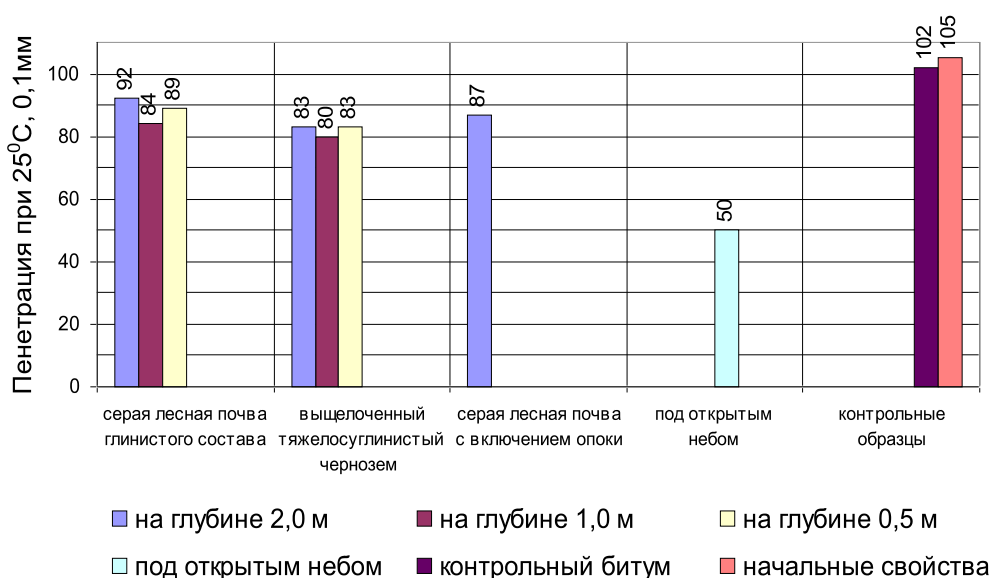


Рис. 4. Зависимость пенетрации битума при 25°C (P_{25}) от среды выдерживания образцов

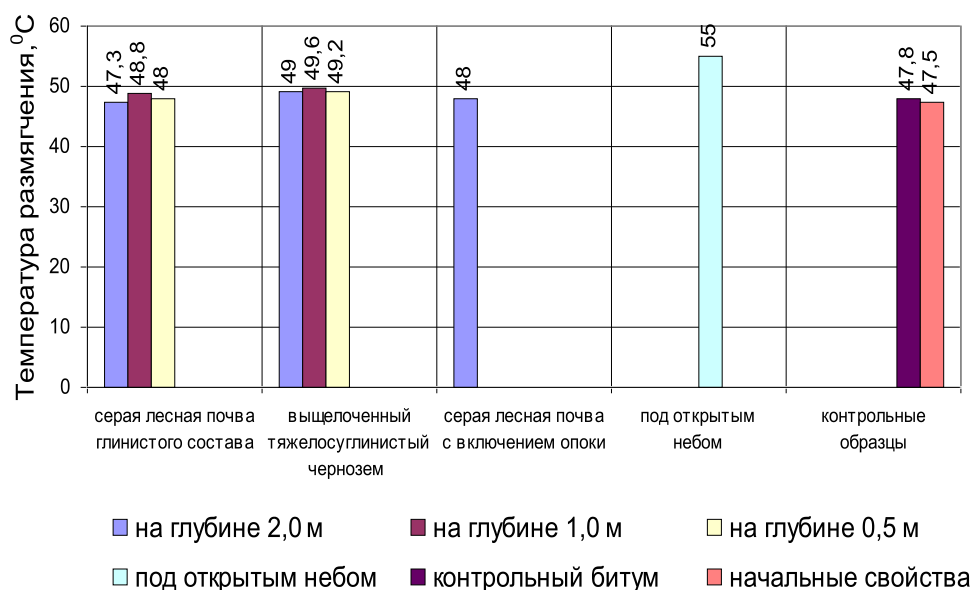


Рис. 5. Зависимость температуры размягчения битума (T_p) от среды выдерживания образцов

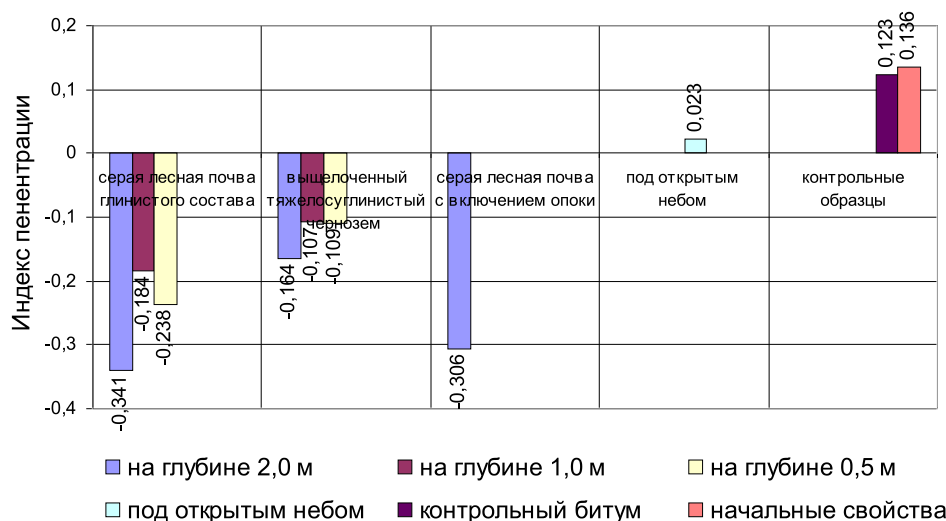


Рис. 6. Зависимость индекса пенетрации битума (ИП) от среды выдерживания образцов

При проведении исследований образцы битума были выдержаны в разных типах почвы на разных глубинах в течение 12 месяцев. Результаты исследований приведены на рис. 4 и 5.

Из рис. 4 и 5 следует, что в результате биовоздействия происходит заметное падение пенетрации битума в сочетании со сравнительно небольшим повышением температуры размягчения. Эти два показателя связаны друг с другом индексом пенетрации (ИП), по которому можно сделать выводы о степени изменения структуры битума.

Индекс пенетрации характеризует степень коллоидности битума или отклонение его состояния от чисто вязкостного. Битумы с меньшим индексом пенетрации характеризуются повышенной чувствительностью к изменению температуры, не имеют дисперсную фазу или содержат сильно пептизированные асфальтены. Они соответствуют коллоидной структуре золь. Битумы с индексом пенетрации около 0 менее чувствительны к изменению температуры, менее хрупки, так как при низких температурах у них сохраняются вязкоупругие свойства. Они относятся к промежуточной структуре золь-гель. При высоком индексе пенетрации битумы имеют значительную эластичность и резко выраженные коллоидные свойства гелей. Они характеризуются высокой теплоустойчивостью.

Из представленной на рис.6 гистограммы видно, что индекс пенетрации битума, эксплуатирующегося в почвенных условиях, заметно меняется. Если начальное значение ИП равно +0,136, а значение ИП контрольного образца +0,123, то после вы-

держивания в грунте индекс пенетрации битума изменяется, переходя в зону отрицательных значений. Наибольшее отклонение зафиксировано у образца, экспонированного в серой лесной почве, на глубине 2,0 м. Значение ИП здесь составляет –0,341. Это подтверждает ранее высказанное предположение о том, что в данном случае имеют место наибольшие изменения в структуре битума, поскольку при меньшем индексе пенетрации (–0,341) битум имеет структуру, близкую к типу золь, тогда как начальное значение ИП было выше и составляло +0,136, что свойственно битумам со структурой, близкой к типу гель.

Анализируя данные, можно отметить, что на глубине 2,0 м независимо от типа почвы происходят наибольшие изменения. На глубине 1,0 м наоборот – наименьшие. У образцов, выдержанных в серой лесной почве, снижение индекса пенетрации наибольшее. Значения колеблются от –0,184 до –0,341. У битума, извлеченного из серой лесной почвы с включением опоки с глубины 2,0 м, ИП также снизился значительно – до –0,306. Битум, экспонированный в выщелоченных черноземах тяжелосуглинистого гранулометрического состава, сформированных на древних аллювиально-делювиальных отложениях, претерпел меньшие изменения. Здесь значения показателя ИП составляют от 0,107 до 0,164 (рис. 6).

Итак, структура битума после выдерживания в почвенных условиях в той или иной степени изменилась, перейдя от близкой к типу гель к близкой к типу золь. При этом структура контрольного битума осталась практически неизменной. Индекс пе-

нетрации битума, экспонированного под открытым небом, претерпел также незначительные изменения, установившись после 14 мес. на отметке $+0,023$. Это в очередной раз доказывает, что даже в сравнении с солнечным излучением, свободным доступом кислорода, воздействием воды и другими атмосферными факторами, вместе взятыми, почвенная среда является более агрессивной в отношении битумных вяжущих. По-видимому, основным разрушающим фактором оказывается микробиологическое воздействие со стороны почвенных грибов и бактерий, использующих битум в качестве источника питания.

При проведении исследований асфальтобетона образцы были выдержаны в разных типах почвы на разных глубинах в течение 12 месяцев, после чего была определена его прочность при различных температурах (рис. 7).

При рассмотрении кривых, описывающих зависимость прочности от температуры, видно, что кривая у образца контрольного асфальтобетона имеет большую кривизну (рис. 7). Таким образом, в диапазоне низких температур материал проявляет большую чувствительность к перепадам температуры, а при высоких ее значениях термочувствительность снижается. Это важное свойство, определяющее стойкость асфальтобетона при работе в летний период, после биовоздействия теряется. Как видно, кривые прочности образцов, экспонированных в почвенных условиях, стано-

вятся более пологими, что говорит о снижении теплоустойчивости.

Выявленные изменения физико-механических свойств битума и материалов на его основе позволяют предположить, что в результате биологического воздействия в составе вяжущего уменьшается общее количество асфальтенов, которые, как было отмечено выше, придают битуму свойства прочности и вязкости. Данное предположение нашло подтверждение в результатах определения грибостойкости групповых компонентов битума в лабораторных условиях.

В ходе исследований было проведено выделение из состава битума отдельных групповых компонентов и их испытание на грибостойкость. Полученные данные представлены на рис. 8.

Результаты эксперимента показывают, что показатель обрастаемости масел оказался наименьшим среди всех испытанных фракций и составил 2 балла (рис. 8), т.е. масла, выделенные из битума, являются грибостойким веществом. Грибостойкость составляющих битума падает с повышением молекулярной массы. Обрастание грибами образцов смол оценивается в 3 балла. Асфальтены оказались наименее стойкими в условиях воздействия микроскопических грибов. Степень роста грибов на них равна 4 баллам. Таким образом, для битума характерна следующая закономерность: с повышением молекулярной массы углеводородных соединений падает их микробиологическое сопротивление.

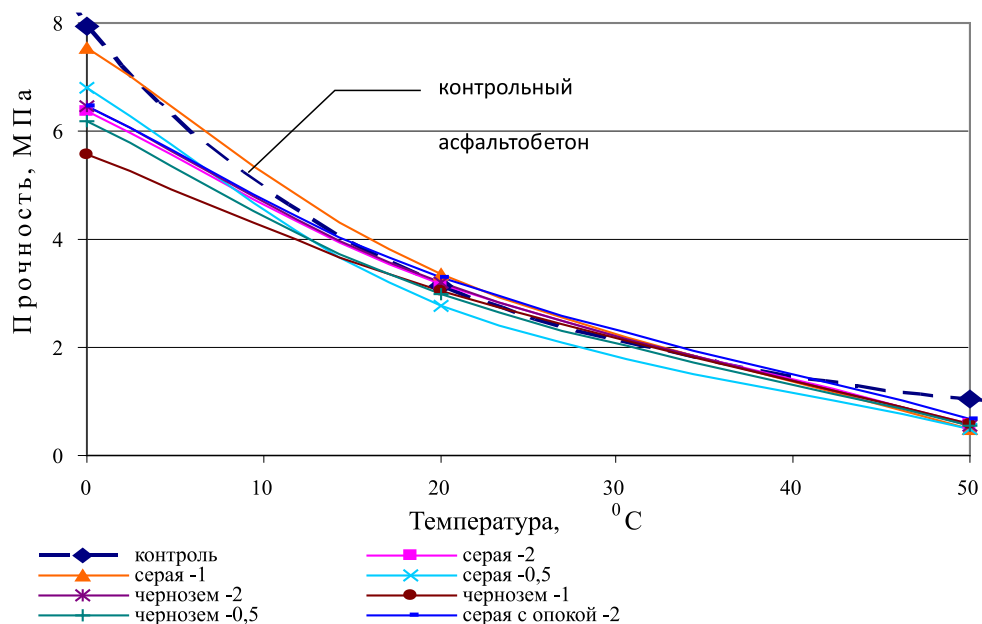


Рис. 7. Зависимость прочности асфальтобетона от температуры

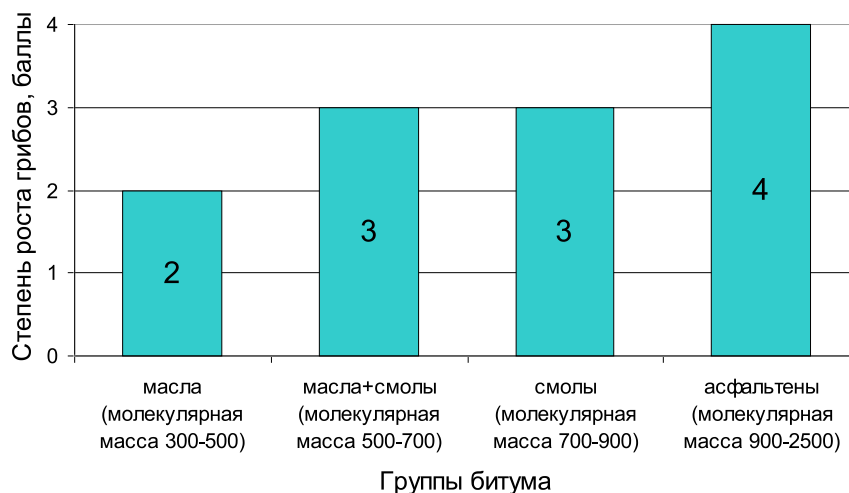


Рис. 8. Грибостойкость групповых составляющих битума

Грибостойкость и фунгицидность строительного и дорожного битумов

№ п/п	Характеристика битума	Марка битума	Степень роста грибов в баллах при испытаниях	
			по методу 1	по методу 3
1	Битум строительный твердый	БН 90/10	4	5
2	Битум дорожный вязкий	БНД 90/130	3	5

На основании вышеизложенного можно сделать вывод, что биостойкость битума тем выше, чем больше соотношение масла/асфальтены. Следовательно, дорожные битумы со структурой I типа, имеющие в своем составе более 25 % асфальтенов и около 50 % углеводородов (соотношение [масла/асфальтены] < 2), будут обладать меньшей грибостойкостью, чем битумы II типа, содержащие не более 18 % асфальтенов, и до 48 % углеводородов (соотношение [масла/асфальтены] > 2,6). Показатель грибостойкости битумов со структурой III типа (соотношение [масла/асфальтены] ≈ 2,2) будет иметь промежуточное значение.

Аналогично можно спрогнозировать биостойкость битумов в зависимости от типа дисперсной структуры. Структура золь характерна для жидких битумов, отличающихся повышенным количеством смол и масел. Очевидно, эти битумы будут обладать большей грибостойкостью. При относительно высокой концентрации асфальтенов в битуме образовывается структура геля, характерная для твердых (упругих) битумов при нормальной температуре. Соответственно грибостойкость твердых битумов будет самой низкой. Вязкие битумы,

характеризующиеся промежуточной структурой золь-гель, будут иметь среднее значение стойкости против воздействия микробиологических сред.

Данное предположение подтверждается испытаниями на фунгицидность и грибостойкость строительного и дорожного битумов (таблица).

Твердый строительный битум имеет в своем составе меньше масел, нежели вязкий дорожный битум. Поэтому закономерно, что сопротивление строительного битума обрастанию грибами оказалось ниже – 4 балла. Грибостойкость дорожного битума оценивается 3 баллами. Но даже 3 балла не позволяют говорить о том, что материал является грибостойким.

Из полученных результатов следует, что биокоррозия асфальтобетонов протекает подобно биодеструкции полимербетонов [8]. В общем случае в зависимости от соотношения скорости проникновения среды и скорости внутренних превращений можно различить три области протекания процессов деструкции битумных материалов, как и для полимербетонов:

- в первой области (внутренней кинетической) – процесс деструкции протекает

практически однородно по всему объему материала и скорость проникновения агрессивной среды значительно больше скорости внутренних превращений;

- во второй области (внешней диффузионно-кинетической) – процесс протекает с диффузионным ограничением и происходит в относительно тонком приповерхностном слое;

- в промежуточной между диффузионной и кинетической областями (внутренней диффузионно-кинетической) – процесс деструкции, зарождаясь на поверхности, распространяется в глубь битумного композита.

Очевидно, что реализация области деструкции будет определяться структурой битумного материала, прежде всего, его пористостью. Как показали наши исследования, деструкция высокоплотных и плотных битумных материалов, имеющих наибольшее применение, протекает в поверхностном слое, т.е., реализуется внешняя диффузионно-кинетическая область. Процесс проникновения агрессивной среды происходит в области с движущейся границей, на которой протекают процессы поглощения и превращения веществ. Координата фронта проникновения агрессивного реагента (продуктов метаболизма) в композите находится по формуле

$$a = K(\xi)\sqrt{Dt}, \quad (1)$$

где $K(\xi)$ – характеристика (коэффициент), которая находится в зависимости от числового параметра ξ , определяемого свойствами среды и материала.

Для конкретного материала $K(\xi)$ будет величиной постоянной и наряду с коэффициентом диффузии D будет определять во времени зону движения реакции. При прогнозировании глубины проникновения фронта реакции необходимо экспериментально за время t определить координату, а затем определить константу $K(\xi)$ и $\sqrt{D}$, с помощью которых можно прогнозировать координату фронта за любой промежуток времени. Определив координату фронта диффузии (реакции), можно оценить потерю химических связей изделия, а соответственно его химическую стойкость.

Так как некоторые компоненты материала являются источниками питания, то в уравнение (1) необходимо вводить коэффициенты n и k_i , характеризующие соответственно концентрацию веществ, усваиваемых микроорганизмами, и константу скорости взаимодействия веществ с ними

$$a = K(\xi)\sqrt{Dt/n \times k_i}. \quad (2)$$

Скорость биокоррозии экспериментально можно дополнительно оценить по формуле

$$V = \frac{P_1 - P_2}{S \times t}, \quad (3)$$

где P_1 и P_2 – масса образца соответственно до и после испытаний; S – площадь всей поверхности образца.

Наличие в битумном материале содержания структурообразующего компонента, частично являющегося питательной средой для микроорганизмов, и скорость изменения концентрации (объемного содержания) питательных веществ, безусловно, будут оказывать влияние, как и химические реакции на рост координаты фронта проникновения агрессивных агентов. Для решения практических задач часто бывает достаточным действием определение координаты фронта диффузии агрессивной среды без учета влияния на проникновение, а соответственно на разупрочнение материала, ее отдельных составляющих компонентов. Очевидно, что в нашем случае потеря прочности композита будет определяться закономерностью проникновения в него фронта агрессивной среды, сопровождающегося разрывом структурообразующих связей как в результате использования микроорганизмами отдельных веществ в качестве питательной среды, так и протекания химических реакций.

При соблюдении прямой зависимости координаты фронта проникновения агрессивной среды в битумные материалы (а) от корня квадратного из времени протекания процесса выражение (2) можно привести к виду

$$a = K_{\text{эф.пр.}}\sqrt{t}, \quad (4)$$

где $K_{\text{эф.пр.}} = K(\xi) \cdot \sqrt{D/n \cdot k_i}$ – эффективная константа проникновения агрессивной среды.

Зная координату a , можно оценить потерю материалом химических связей, а соответственно его стойкость в биологически активной среде (Cm^6) с применением выражения

$$Cm^6 = 1 - \frac{n_t}{n_0}, \quad (5)$$

где $n_t = K_{\text{в}} C_{\text{п}}^0 \int_0^a S_a da$ – количество разорванных связей в любой момент времени; $n_0 = C_{\text{п}}^0 V_0$ – первоначальное количество связей; $C_{\text{п}}^0$ – концентрация связей в материале, способных к разрыву; a – координата фронта проникновения агрессивной среды; S_a – площадь поверхности соприкосновения материала с биологически активной средой

в зависимости от глубины ее проникновения; V_0 – объем отформованного материала; K_v – коэффициент, учитывающий влияние на стойкость материала неразорванных и вновь образованных связей.

Очевидно, что для изделий и конструкций с конкретными формами и размерами, подвергающихся деструкции в биологически активных средах с поверхности и сохранением слоя, можно определить наиболее опасные сечения и рассчитать с применением выражения (4) показатели биостойкости в любые моменты времени.

Выводы

1. Показана актуальность изучения биодеструкции композитов на основе битумных связующих. Микроорганизмы способны использовать битумы, наряду с другими нефтяными производными, в качестве источника питания.

2. Исследования, проведенные в лабораторных и натурных условиях, позволили установить влияние микробиологической коррозии на структуру и свойства битумных композитов. Экспериментальным путем определены изменения основных физико-механических свойств битумных композитов в результате воздействия почвенных микроорганизмов. Установлено, что экспонирование битумных композитов в грунтовых условиях вызывает снижение качественных показателей: уменьшилась пенетрация битума, повысилась температура размягчения, снизился индекс пенетрации. Структура битума, характеризуемая индексом пенетрации, в результате воздействия биологически агрессивных сред изменилась, перейдя от близкой к типу гель к близкой к типу золь.

3. С помощью абсорбционного спектрального анализа установлено, что в результате воздействия почвенных микроорганизмов углеводороды битума подвергаются окислению с образованием спиртовых групп. Происходит переход масел в смолы, смол в асфальтены, при этом с увеличением длительности пребывания битума в агрессивных средах этот переход ускоряется.

4. Установлено, что в результате биологического воздействия в составе вяжущего уменьшается общее количество асфальтенов, которые придают битуму свойства вязкости и твердости.

5. Установлено, что микробиологическое сопротивление углеводородных соединений битума находится в обратной зависимости от их молекулярной массы.

6. Выявлена зависимость биостойкости битумов от типа дисперсной структу-

ры, определяемой содержанием в битуме групповых составляющих. Битумы со структурой золь обладают большей грибоустойчивостью, со структурой гель – меньшей грибоустойчивостью.

7. Полученные результаты показывают, что механизм биологического повреждения битумных материалов связан со структурными изменениями битума. В результате воздействия биологических агрессивных сред количественное содержание асфальтенов в битуме снижается, вследствие чего меняется структура битума, определяющая его физико-механические свойства.

8. Так как отдельные компоненты битумных композитов являются источниками питания для микроорганизмов, координату фронта диффузии агрессивного реагента в композит следует рассчитывать с учетом коэффициентов, характеризующих концентрацию веществ, усваиваемых микроорганизмами, и константы скорости взаимодействия веществ с ними.

Список литературы

1. Биологическое сопротивление материалов / В.И. Соломатов, В.Т. Ерофеев, В.Ф. Смирнов и др. – Саранск: Изд-во Мордов. ун-та, 2001. – 196 с.
2. Влияние старения вяжущих на их биологическую стойкость / Ерофеев В.Т., Богатов А.Д., Богатова С.Н., Смирнов В.Ф. Известия Казанского государственного архитектурно-строительного университета. – 2010. – № 2 (14). – С. 213–217.
3. Влияние эксплуатационной среды на биостойкость строительных композитов / Ерофеев В.Т., Богатов А.Д., Богатова С.Н., Казначеев С.В., Смирнов В.Ф. Инженерно-строительный журнал. – 2012. – № 7 (33). – С. 23–31.
4. Горелышев Н.В., Акимов Т.П., Пименова И.Н. Механические свойства битума в тонких слоях. – М: Тр. МАДИ, 1958. – Вып. 23. – С. 75–81.
5. Гун Р.Б. Нефтяные битумы. – М.: Химия, 1973. – 432 с.
6. Дорожно-строительные материалы / Волков М.И., Борщ И.М., Грушко И.М., Королев И.В. – М.: Транспорт, 1975. – 528 с., ил.
7. Дорожные битуминозные материалы на основе модифицированных битумов (технология, свойства, долговечность) / В.Т. Ерофеев, Ю.М. Баженов, Ю.И. Калгин и др. – Саранск: Изд-во Мордов. ун-та, 2009. – 276 с.
8. Дорожный асфальтобетон / Л.Б. Гезенцев, Н.В. Горелышев, А.М. Богуславский, И.В. Королев. – М.: Транспорт, 1985. – 350 с.
9. Ерофеев В.Т., Федорцов А.П., Богатов А.Д., Федорцов В.А. Основы математического моделирования биокоррозии полимербетонов // Фундаментальные исследования. – 2014. – № 12. – С. 49–76.
10. Золотарев В.А. Долговечность дорожных асфальтобетонов. Харьков: Вища школа, 1977. – 116 с.
11. Колбановская А.С., Михайлов В.В. Дорожные битумы. – М.: Транспорт, 1973. – 264 с.
12. Куринов Б.С. Долговечность асфальтобетона в агрессивных средах / Под науч. ред. Л.А. Горелышевой. Калмыцкое книжное издательство. Элиста. 1976. – 114 с.
13. Микробиологическое разрушение материалов: Учеб. пособие для студентов, обучающихся по направлению 270100 «Строительство» / [В.Т. Ерофеев и др.]; под общ. ред. В.Т. Ерофеева и В.Ф. Смирнова. – М., 2008. – 128 с.

14. Микроорганизмы – деструкторы нефти в водных бассейнах / Квасников Е.И., Ключникова Т.М. – Киев: Наук. думка, 1981. – 132 с.
15. Печеный Б.Г. Долговечность битумных и битумо-минеральных покрытий. – М.: Стройиздат, 1981. – 123 с.
16. Разработка и исследование литого асфальтобетона на битумно-каучуковом вяжущем / Калгин Ю.И., Ерофеев В.Т. Строительные материалы. – 2007. – № 1. – С. 60–63.
17. Руденская И.М., Руденский А.В. Органические вяжущие для дорожного строительства. – М.: Транспорт, 1984. – 229 с.
18. Рыбьев И.А. Строительное материаловедение: Учеб. пособие для строит. спец. вузов / И.А. Рыбьев. – М.: Высш. шк., 2003. – 701 с.: ил.
19. Стойкость трубопроводных материалов в условиях воздействия почвенных микроорганизмов / Бажанова М.Е., Ерофеев В.Т. Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. – 2012. – № 1. – С. 31–33.
20. Шестоперов С.В. Дорожно-строительные материалы. – М.: Высшая школа, 1969. – 671 с.
21. Эпоксидные полимербетоны, модифицируемые нефтяными битумами, каменноугольной и карбамидной смолами и аминопроизводственными соединениями / Ерофеев В.Т., Соколова Ю.Л., Богатов А.Д. – М., 2012. – 244 с.
22. Davies T. The dissolution of oils and fats in surface – active agents – Cosmet. Sci., 1962. – № 6. – P. 201–208.
9. Erofeev V.T., Fedorcov A.P., Bogatov A.D., Fedorcov V.A. Osnovy matematicheskogo modelirovaniya biokorrozii polimerbetonov // Fundamental'nye issledovaniya. 2014. no. 12. pp. 49–76.
10. Zolotarev V.A. Dolgovechnost' dorozhnykh asfal'tobetonov. Har'kov: Vishha shkola, 1977. 116 p.
11. Kolbanovskaja A.S., Mihajlov V.V. Dorozhnye bitумы. M.: Transport, 1973. 264 p.
12. Kurinov B.S. Dolgovechnost' asfal'tobetona v agresivnykh sredah / Pod nauch. red. L.A. Gorelyshevoj. Kalmyckoe knizhnoe izdatel'stvo. Jelista. 1976. 114 p.
13. Mikrobiologicheskoe razrushenie materialov: Ucheb. posobie dlja studentov, obuchajushchihся po napravleniju 270100 «Stroitel'stvo» / [V.T. Erofeev i dr.]; pod obshh. red. V.T. Erofeeva i V.F. Smirnova. M., 2008. 128 p.
14. Mikroorganizmy destruktory nefti v vodnykh bassejnah / Kvasnikov E.I., Kljushnikova T.M. Kiev: Nauk. dumka, 1981. 132 p.
15. Pechenyj B.G. Dolgovechnost' bitumnykh i bitumomineral'nykh pokrytij. M.: Strojizdat, 1981. 123 p.
16. Razrabotka i issledovanie litogo asfal'tobetona na bitumno-kauchukovom vjazhushhem / Kalgin Ju.I., Erofeev V.T. Stroitel'nye materialy. 2007. no. 1. pp. 60–63.
17. Rudenskaja I.M., Rudenskij A.V. Organicheskie vjazhushhie dlja dorozhnogo stroitel'stva. M.: Transport, 1984. 229 p.
18. Ryb'ev I.A. Stroitel'noe materialovedenie: Ucheb. posobie dlja stroit. spec. vuzov / I.A. Ryb'ev. M.: Vyssh. shk., 2003. 701 p.: il.
19. Stojkost' truboprovodnykh materialov v uslovijah vozdejstviya pochvennykh mikroorga-nizmov / Bazhanova M.E., Erofeev V.T. Vestnik Belgorodskogo gosudarstvennogo tehnologicheskogo universiteta im. V.G. Shuhova. 2012. no. 1. pp. 31–33.
20. Shestoperov S.V. Dorozhno-stroitel'nye materialy. M.: Vysshaja shkola, 1969. 671 p.
21. Jepoksidnye polimerbetony, modifiziruemye neftjanymi bitumami, kamennougol'noj i karbamidnoj smolami i aminoproizvodstvennymi soedinenijami / Erofeev V.T., Sokolova Ju.L., Bogatov A.D. M., 2012. 244 pp.
22. Davies T. The dissolution of oils and fats in surface active agents Cosmet. Sci., 1962. no. 6. pp. 201–208.

References

1. Biologicheskoe soprotivlenie materialov / V.I. Solomantov, V.T. Erofeev, V.F. Smirnov i dr. Saransk: Izd-vo Mordov. un-ta, 2001. 196 p.
2. Vlijanie starenija vjazhushhih na ih biologicheskiju stojkost' / Erofeev V.T., Bogatov A.D., Bogatova S.N., Smirnov V.F. Izvestija Kazanskogo gosudarstvennogo arhitekturno-stroitel'nogo universiteta. 2010. no. 2 (14). pp. 213–217.
3. Vlijanie jekspluatacionnoj sredy na biostojkost' stroitel'nykh kompozitov / Erofeev V.T., Bogatov A.D., Bogatova S.N., Kaznacheev S.V., Smirnov V.F. Inzhenerno-stroitel'nyj zhurnal. 2012. no. 7 (33). pp. 23–31.
4. Gorelyshev N.V., Akimova T.P., Pimenova I.N. Mehanicheskie svojstva bituma v tonkih slojah. M: Tr. MADI, 1958. Vyp. 23. pp. 75–81.
5. Gun R.B. Neftjanye bitумы. M.: Himija, 1973. 432 p.
6. Dorozhno-stroitel'nye materialy / Volkov M.I., Borshh I.M., Grushko I.M., Koro-lev I.V. M.: Transport, 1975. 528 p., il.
7. Dorozhnye bitumomineral'nye materialy na osnove modifizirovannykh bitumov (teh-nologija, svojstva, dolgovechnost') / V.T. Erofeev, Ju.M. Bazhenov, Ju.I. Kalgin i dr. Sa-ransk: Izd-vo Mordov. un-ta, 2009. 276 p.
8. Dorozhnyj asfal'tobeton / L.B. Gezenecvej, N.V. Gorelyshev, A.M. Boguslavskij, I.V. Korolev. M.: Transport, 1985. 350 p.

Рецензенты:

Иващенко Ю.Г., д.т.н., профессор, зав. кафедрой «Строительные материалы и технологии» Саратовского государственного технического университета им. Ю.А. Гагарина, г. Саратов;

Бондарев Б.А., д.т.н., профессор, профессор кафедры строительных материалов Липецкого государственного технического университета, г. Липецк.

Работа поступила в редакцию 01.04.2015.