

СТРОИТЕЛЬСТВО И АРХИТЕКТУРА

DOI: 10.34031/2071-7318-2024-9-8-8-19

¹Ядыкина В.В., ^{1,2}Лебедев М.С., ^{1,*}Выродова К.С.¹Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова²Национальный исследовательский Томский государственный университет

*E-mail: vyrodova.christina@yandex.ru

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНО-БИТУМНЫХ ВЯЖУЩИХ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ШУНГИТОМ РАЗЛИЧНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ КАРЕЛИИ

Аннотация. Повысить качество дорожных покрытий позволяет применение в составе асфальтобетонной смеси полимерно-битумных вяжущих. Наиболее часто используемым полимером является сополимер стирола и бутадиена, однако он не обеспечивает достаточной долговечности асфальтобетона и имеет высокую стоимость. Существует положительный опыт решения этих проблем за счет применения полимерных композитов, наполненных тонкодисперсными порошками. Одним из перспективных наполнителей полимеров является шунгит. Целью настоящей работы явилось исследование влияния шунгита различных месторождений Карелии на структуру и свойства полимерно-битумного вяжущего. Установлено, что введение шунгита в количестве 5 мас. % изменяет физико-химические характеристики полимерно-битумного вяжущего: заметно повышается вязкость и температура размягчения, в меньшей степени изменяются показатели температуры хрупкости, а также растяжимости и эластичности. Изменения указанных свойств свидетельствуют о структурировании вяжущего тонкодисперсным шунгитом. Это явление может быть связано с переводом битума из объемного в структурированное состояние за счет его взаимодействия с поверхностью шунгитового порошка, а также за счет диффузии низкомолекулярных компонентов вяжущего в поры наполнителя. Причем образцы шунгита разных месторождений влияют на исследуемые характеристики не одинаково. Объяснение этого может заключаться в различном содержании активных адсорбционных центров на поверхности шунгита, которое находится в установленной линейной зависимости с основными характеристиками полимерно-битумного вяжущего, модифицированного шунгитом.

Ключевые слова: полимерно-битумное вяжущее, полимер, шунгит, физико-химические свойства модифицированного вяжущего..

Введение. В последние годы происходит значительное увеличение интенсивности дорожного движения и рост нагрузок на дорожное покрытие, поэтому возрастают требования к материалам для строительства и ремонта дорожного покрытия. Современные нефтяные дорожные битумы не всегда в полной мере удовлетворяют этим требованиям, так как являются термопластичными материалами и при повышенных температурах размягчаются. При низких же температурах они становятся хрупкими, что способствует образованию трещин на дорогах. Одним из методов повышения долговечности и качества дорожных покрытий является использование полимерно-битумных вяжущих в составе асфальтобетонных смесей [1–5].

Модификация битумов полимерами позволяет увеличить температурный интервал работоспособности вяжущего, его эластичность, тепло-, морозо-, атмосферостойкость и стойкость к агрессивным средам. Анализ исследований по модификации битумов полимерами показывает, что наиболее эффективными модификаторами

являются термоэластопласты (ТЭП) типа стирол-бутадиен-стирол (СБС) [4–6].

Механизм действия полимера заключается в создании в битумном вяжущем равномерной эластичной пространственной структурной сетки, которая способна при изменении температуры к обратимой пластификации и отвечает за деформационные характеристики [6]. Для лучшего распределения полимера в битуме и улучшения работы полимерно-битумных вяжущих при низких температурах, применяются пластификаторы [6, 7].

Однако наличие двойных связей в основной цепи сополимера [8] не обеспечивает высокой долговечности полимерно-битумного вяжущего, поэтому значительный интерес представляют исследования по совершенствованию существующих модификаторов или поиску новых, не уступающих по свойствам термоэластопластам.

Компаундирование полимера, например, с активными наполнителями, позволяет не только сократить содержание полимера, уменьшив его

высокую стоимость, но и обеспечить оптимальный баланс эксплуатационных свойств композита.

В других отраслях промышленности существует положительный опыт применения полимерных композитов, наполненных тонкодисперсными порошками [9–13].

Среди дисперсных наполнителей полимерных композитов достаточно широко используются углеродсодержащие порошки [14–16], одним из которых является шунгит [10, 11, 17–20].

Интерес к использованию шунгитового наполнителя по мнению исследователей [19] вызван следующими обстоятельствами: разведанные запасы шунгитовых пород оцениваются в сотни миллионов тонн; они неглубоко залегают и отличаются высоким содержанием углерода. Поскольку шунгитовый углерод обладает метастабильной структурой, а в составе шунгита присутствуют компоненты с гидрофобными и гидрофильными свойствами, он способен вводиться практически во все полярные и неполярные полимеры [9–11]. Научный и практический интерес к шунгитам усилился после обнаружения в них фуллеренов [21, 22] и наноразмерных фуллереноподобных структур [23].

Шунгит может рассматриваться как усиливающий наполнитель, при этом наличие в его составе фуллеренов позволяет использовать его в меньшем количестве по сравнению с техническим углеродом. Введение наполнителя из шунгита меняет морфологию полимера, в частности, степень кристалличности [11].

В работе [24] показано, что, интенсивность взаимодействия частиц наполнителя с макромолекулами полипропилена обусловлена химической структурой частиц. В частности, реакционная способность шунгита связывается с наличием в его составе экстрагируемых органических соединений: насыщенных алифатических кетон и сложных эфиров, имеющих разветвленное строение, с незначительной примесью ароматических соединений, которые обеспечивают высокое адгезионное взаимодействие с полимерной матрицей.

По мнению [25] сорбционные и гидрофильно-гидрофобные свойства шунгита обусловлены наличием в его составе аморфного углерода, а также металлов и их оксидов. Графитовые кольца шунгитового углерода подобны бензольным кольцам ароматических кислот, а на поверхности высокодисперсных частиц шунгита присутствуют брэнстедовские и льюисовские кислоты и основания. В адсорбционном взаимодействии также могут участвовать координационно-ненасыщенные ионы металлов, ОН-группы и π -связи ароматических колец углерода.

В работе [26] различная адгезия шунгитового порошка к полимерной матрице объясняется вероятным формированием в наполнителе агрегатов и агломератов, характеризующихся мозаичной структурой поверхности с чередующимися углеродными и минеральными частицами.

Исходя из изложенного можно предположить, что введение шунгитового порошка в полимерно-битумное вяжущее положительно отразится на его характеристиках за счет взаимодействия наполнителя с полимерной матрицей.

Известно использование шунгита для улучшения свойств битума и асфальтобетона [27–29]. Исследованиями свойств битумно-шунгитового вяжущего с использованием зондового микроскопа [28] установлено, что шунгит из-за высокой адсорбционной способности по отношению к органическому вяжущему способствует его структурированию. Кроме того, компоненты битума заполняют поры шунгита, что обеспечивает создание устойчивой структуры асфальтобетона с доминированием замкнутых пор.

Для объяснения активного взаимодействия наполнителя из шунгита с вяжущим в работе [29] использована теория кислотно-основных взаимодействий. При этом установлено, что шунгит превосходит известняк по суммарному количеству активных поверхностных центров. Опираясь на исследования [30], выявлено, что молекулы органических веществ, содержащиеся в вяжущем, могут активно взаимодействовать с поверхностью шунгита, следовательно, между битумом и шунгитом образуются прочные связи.

Количество исследований по влиянию шунгита на полимерно-битумное вяжущее невелико [31–33]. Например, результаты работы [31] показали, что введение шунгитового наполнителя в полимерно-битумное вяжущее приводит к повышению его температуры размягчения и теплоустойчивости, что связано с лучшим распределением тонкодисперсного шунгита в битуме и большей поверхностью его контакта с вяжущим.

Чтобы найти возможность применения подобных порошков в битумо-минеральных смесях без ухудшения их свойств, необходимо разобратся в механизме взаимодействия между минеральным порошком и органическим вяжущим, а также полимером. Поскольку контакт происходит по поверхности раздела фаз, для понимания структуры и механизма взаимодействия минерального порошка с органическим вяжущим, необходимо изучение свойств поверхности тонкодисперсного наполнителя. В области дорожного материаловедения анализ поверхности частиц минеральных компонентов не получил еще

должного развития, хотя здесь заключены огромные потенциальные возможности.

Целью настоящей работы явилось исследование влияния тонкодисперсного шунгита различных месторождений на структуру и свойства полимерно-битумного вяжущего.

Материалы и методы. Для получения полимерно-битумного вяжущего в работе использовался битум нефтяной дорожный марки БНД 70/100 производства Московского нефтехимического завода. Показатели битума: глубина проникания иглы при 25 °С – 83 мм; температура размягчения – 49 °С, растяжимость при 25 °С – 96 см.

В качестве полимерной добавки применялся бутадиен-стирольный термоэластопласт марки KTR-401, произведенный компанией Korea Kumho Petrochemical Co., Ltd.

Вместо традиционного индустриального масла использовался пластификатор Унипласт производства ООО «Селена» (г. Шебекино, Белгородская область), т.к. он содержит компоненты только растительного происхождения.

В качестве модифицирующей добавки служили тонкодисперсные образцы Карельского шунгита следующих месторождений:

- ✓ Образец № 1 – Максово;
- ✓ Образец № 2 – Шуньга;
- ✓ Образец № 3 – Тетюгино;
- ✓ Образец № 4 – Березовец;
- ✓ Образец № 5 – Чеболакша;
- ✓ Образец № 6 – Загогино 1;
- ✓ Образец № 7 – Загогино 2.

Все образцы шунгита прошли через сито с диаметром отверстий 0,071 мм.

Приготовление базового ПБВ осуществлялось по традиционной технологии в лабораторных условиях с помощью мешалки Silverson L5T.

Подбор соотношения компонентов ПБВ (полимера и пластификатора), проводился с применением метода математического планирования эксперимента. За функцию отклика была принята эластичность вяжущих.

По уравнению регрессии установлены оптимальные концентрации полимера и пластификатора в составе ПБВ, которые составляют $3,5 \pm 0,1\%$ СБС и $1,5 \pm 0,1\%$ Унипласта. Полученный состав был принят за базовый и использовался для подбора оптимального содержания в нем модификатора – шунгита.

Приготовление модифицированных составов с шунгитом проводили следующим образом: на основе базового вяжущего предварительно готовили полимерно-битумное вяжущее, содержащее 25–50 % шунгита по отношению к массе ПБВ, для чего ПБВ разогревали до температуры 160 °С, вводили в эту массу шунгит, затем смесь

перемешивали со скоростью 2500 об/мин в течение 5 минут. После этого, в полученную композицию вводили остальное ПБВ до достижения в нем требуемых значений концентрации шунгита и перемешивали при температуре 160 °С, сначала с высокой скоростью (6500–7000 об/мин) в течение 15 минут, затем скорость снижали до 800 об/мин и перемешивали ещё в течение 5 минут. Однородность модифицированного ПБВ определяли визуально с помощью стеклянной палочки.

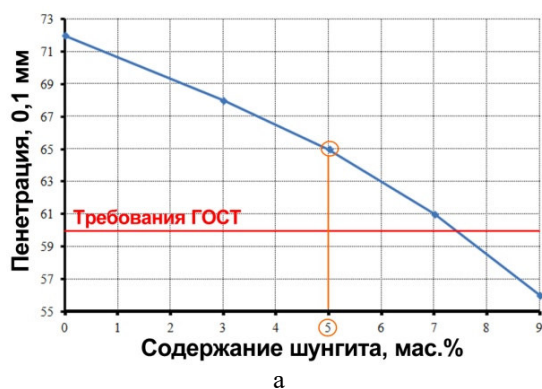
После модификации исследовали основные физико-химические показатели полимерно-битумного вяжущего: глубину проникания иглы при 25 и 0 °С (ГОСТ 33136), температуру размягчения (ГОСТ 33142), растяжимость и эластичность при 25 и 0 °С (ГОСТ 33138 и ГОСТ Р 52056), максимальное усилие при растяжении при 25 °С (ГОСТ 33138) и динамическую вязкость на ротационном вискозиметре по ГОСТ (33137). Микроструктуру вяжущих анализировали с помощью лабораторно-исследовательского микроскопа AXIO SCOPE A1 (Carl Zeiss) в проходящем свете. Вязкость полимера СБС, наполненного шунгитом, определяли в МИРЭА-РТУ с помощью вибрационного реометра «MDR 3000 Basic Moving Die Rheometer» компании «Mon Tech».

Для изучения активности поверхности шунгита оценивали его способность адсорбировать соединения определенной кислотно-основной природы из водных растворов, используя индикаторный метод определения распределения центров адсорбции с применением спектрофотометрии [34].

Основная часть. При подборе процентного содержания шунгита в составе ПБВ в качестве критерия оценки были выбраны пенетрация и эластичность полученных вяжущих. Результаты проведенных испытаний для образца №6, как одного из наиболее активных, отражены на рис. 1. Для других образцов получены аналогичные зависимости.

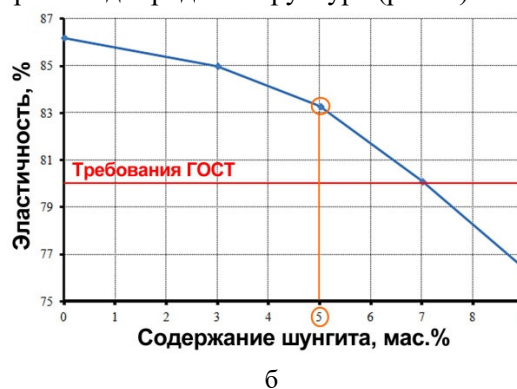
Из рисунка видно, что рациональное содержание шунгита составляет 5 %, поскольку при дальнейшем увеличении количества наполнителя происходит значительное изменение характеристик ПБВ, что заметно по перегибу на кривых, а уже при 7%-ном содержании шунгита значения исследуемых показателей вяжущего находятся на границе требований ГОСТ. Кроме того, увеличение вязкости ПБВ нежелательно, т.к. для его размягчения потребуется довольно высокая температура нагрева, и такое вяжущее будет сложно использовать для приготовления асфальтобетонной смеси на заводе.

Исследование методом микроскопии структуры исходного и модифицированного шунгитом



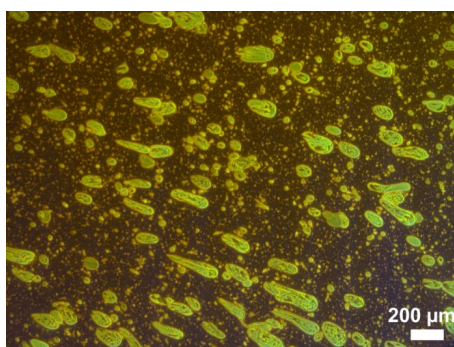
а

том (образец №6) ПБВ показало, что при введении наполнителя образуется более тонкодисперсная однородная структура (рис. 2).

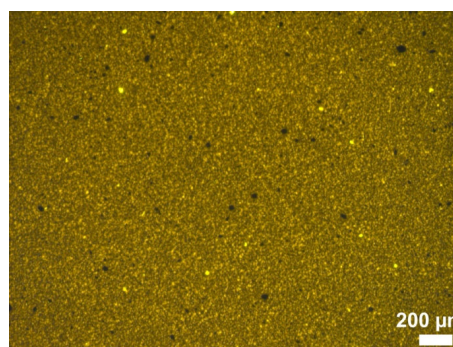


б

Рис. 1. Изменение свойств ПБВ в зависимости от содержания шунгита а) пенетрации при 25°C; б) эластичности при 25°C



а



б

Рис. 2. Микрофотографии структуры вяжущих (увеличение 50х) а) исходного ПБВ; б) ПБВ, модифицированного шунгитом

Это согласуется с результатами работы [26], в которой установлено, что введение порошка в полимерные матрицы различной полярности способствует увеличению однородности распределения наполнителя в полимере, что положительно отражается на физико-механических и специальных свойствах композиций.

Причиной повышения дисперсности структуры ПБВ, по-видимому, является разрыв связей в макромолекулах полимера за счет механического воздействия шунгита при перемешивании [35] и формирование новой, более равномерной пространственной структурной сетки. Закономерно предположить, что одновременно происходит повышение реакционной способности полимера за счет образования некомпенсированных связей и новых активных функциональных групп на его поверхности, а также увеличения межфазной границы с наполнителем, приводящее к улучшению его взаимодействия с шунгитовым порошком. Это должно положительно отразиться на физико-химических характеристиках модифицированного ПБВ.

Результаты исследований физико-химических характеристик полимерно-битумного вяжущего, модифицированного шунгитом, представ-

лены в табл. 1. Номера составов совпадают с номерами образцов шунгита, приведенными выше. Состав 0 соответствует немодифицированному ПБВ.

Анализ полученных данных позволяет заключить, что введение шунгита изменяет свойства ПБВ: заметно повышается условная вязкость (на 6,76–13,52 %) и температура размягчения (на 1,9–7,2 °C), в меньшей степени изменяются показатели температуры хрупкости (на 1–2 °C), а также растяжимости (при 25 °C – на 1,31–6,69 %; при 0 °C – на 1,92–6,37 %) и эластичности (при 25 °C – на 2,26–4,4 %; при 0 °C – на 0,54–4,27 %). Причем, наполнители разных месторождений по-разному влияют на характеристики ПБВ.

Наибольшее снижение пенетрации и повышение температуры размягчения зафиксировано для образцов шунгита месторождений Зажогоино 2 и 1 (№ 7 и 6), Березовец (№4), Максво (№1), далее по убыванию: Тетюгино (№3), Чеболакша (№5), Шуньга (№2). Повышение температуры размягчения положительно отразится на теплоустойчивости асфальтобетона и его деформативных характеристиках.

Изменение указанных свойств ПБВ свидетельствуют о структурировании вяжущего тонкодисперсным шунгитом. Это явление может быть связано с переводом битума из объемного в

структурированное состояние за счет его взаимодействия с поверхностью шунгитового порошка, а также за счет диффузии низкомолекулярных компонентов вяжущего в поры наполнителя.

Таблица 1

Физико-химические характеристики полимерно-битумного вяжущего, модифицированного шунгитом

Номера составов	Пенетрация, мм		Температура размягчения, °С	Растяжимость, мм		Эластичность, %		Температура хрупкости, °С	Максимальное усилие при разрыве
	при 25 °С	при 0 °С		при 25 °С	при 0 °С	при 25 °С	при 0 °С		
0	74	39	62,2	68,8	15,7	88,7	75,1	-21	1,57
1	66	35	67,2	65,7	14,8	86,1	73,7	-23	1,96
2	69	37	64,4	67,2	15,3	86,5	74,3	-22	1,89
3	67	36	65,3	66,4	15,4	86,6	74,3	-22	1,92
4	65	35	67,6	65,3	14,8	85,7	73,1	-23	1,96
5	68	36	64,1	67,9	15,0	86,7	74,7	-23	1,87
6	65	35	69,4	64,6	14,7	85,4	72,5	-23	2,01
7	64	34	69,1	64,2	14,7	84,8	71,9	-23	2,07
ГОСТ ПБВ 60	60	32	54	25	11	80	70	-20	-

Известно [34], что минеральные материалы могут взаимодействовать практически со всеми органическими веществами, входящими в состав битума, за счет наличия на их поверхности кислотных и основных центров Бренстеда и Льюиса.

Как указано выше, шунгитовый наполнитель, как и любой другой, может также взаимодействовать с полимером, входящим в состав ПБВ. По данным [36, 37], молекулярное взаимодействие между полимером и наполнителем может протекать с образованием прочных химических связей, а также всего спектра физических связей – от Ван-дер-Ваальсовых до водородных, обуславливающих явления смачивания, адгезии и образования межфазных слоев. Большое значение при этом имеет состояние поверхности наполнителя.

Поскольку макромолекулы СБС содержат бензолные кольца и π -связи, закономерно предположить, что полимер также, как и битум, способен адсорбироваться на активных бренстедовских и льюисовских центрах поверхности шунгита. О взаимодействии СБС с шунгитом свидетельствует увеличение вязкости системы полимер-шунгит, зафиксированной по изменению крутящего момента. Установлено, что исследуемый показатель для наполненного полимера на 13,6% превышает аналогичный без шунгита.

Изучение свойств поверхности исследуемых порошков шунгита показало, что реакционная способность, оцениваемая по количеству кислотных и основных центров Бренстеда и Льюиса,

очень различается. Самое большое количество активных бренстедовских центров, оказывающих наибольшее влияние на взаимодействие с битумом [34], содержится на поверхности шунгита месторождения Березовец (номер 4) и Зажого (номера 6 и 7), наименьшее – на поверхности образцов месторождения Шуньга (номер 2) и Чеболакша (номер 5). Общее количество активных центров имеет аналогичную тенденцию.

Взаимосвязи активности поверхности наполнителей из шунгита различных месторождений с пенетрацией и температурой размягчения модифицированного ПБВ представлены на рис. 3. Цифры на линиях соответствуют номерам образцов шунгита.

Анализ результатов позволил установить линейные зависимости между количеством активных адсорбционных центров поверхности шунгита различных месторождений и основными характеристиками полимерно-битумного вяжущего.

Одной из ключевых характеристик битумного вяжущего является его динамическая вязкость. Этот показатель влияет на энергетические затраты при перекачивании ПБВ по трубопроводам, а также на режимы перемешивания и уплотнения асфальтобетонной смеси.

На рис. 4 представлены результаты определения динамической вязкости в диапазоне температур от 165 до 100 °С для образцов ПБВ, наполненных шунгитом разных месторождений.

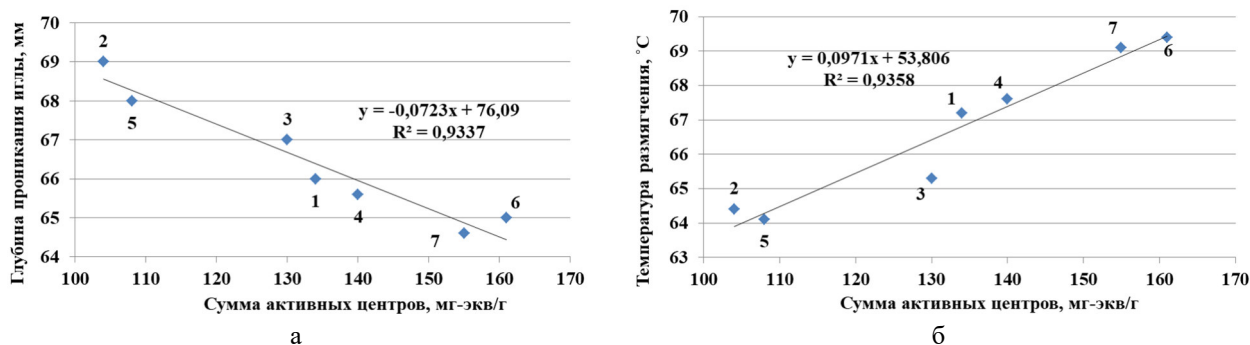


Рис. 3. Взаимосвязь активности поверхности шунгита со свойствами ПБВ
 а) пенетрацией при 25°С; б) температурой размягчения

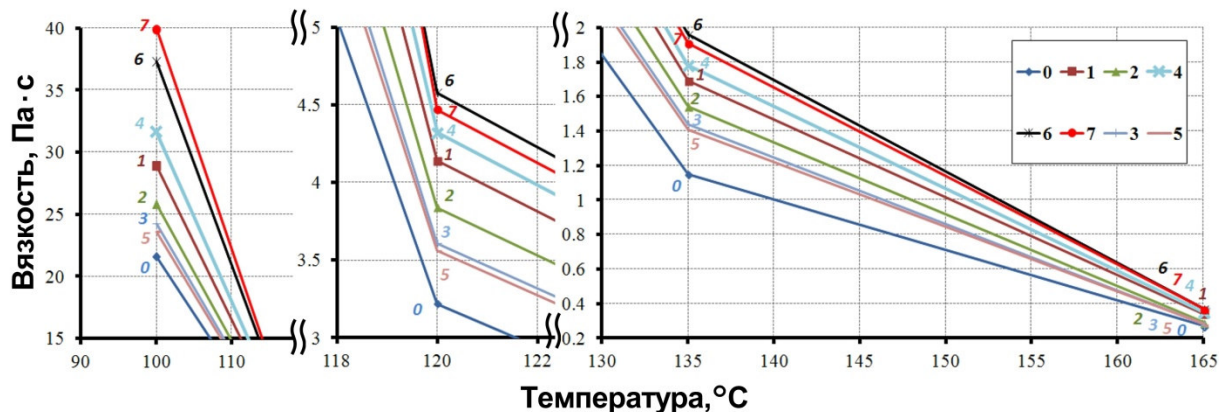


Рис. 4. Динамическая вязкость исследуемых составов

Из результатов видно, что при технологической температуре (165 °С) вязкость модифицированных ПБВ незначительно отличается от вязкости исходного, поэтому введение шунгита не окажет отрицательного влияния на процессы перекачивания вяжущего и перемешивания его с минеральными материалами.

При снижении температуры динамическая вязкость модифицированных ПБВ увеличивается, особенно для образцов 7, 6, 1, 4, что должно

положительно отразиться на прочности, теплоустойкости, сдвигоустойчивости асфальтобетонного покрытия.

Показатели динамической вязкости также хорошо коррелируют с активностью поверхности шунгита.

Структурирующая способность шунгитовых порошков разных месторождений исследована также по изменению максимального усилия при растяжении вяжущего на дуктилометре, характеризующего когезионную прочность вяжущего. Результаты представлены на рис. 5.

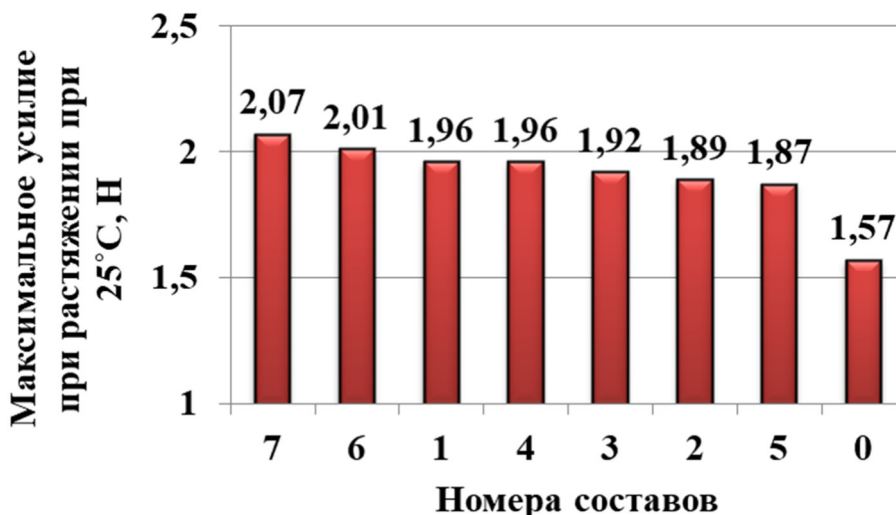


Рис. 5. Максимальное усилие при растяжении при 25 °С

По мнению [37], введение частиц наполнителя в эластомерные композиты значительно увеличивает прочность на разрыв, которая обусловлена их структурой, сильными межфазовыми взаимодействиями между частицами наполнителя и полимерной матрицей. При этом прочность полимерных композиционных материалов определяется Ван-дер-Ваальсовыми силами межмолекулярного взаимодействия и силами главных химических валентностей полимерной матрицы. Когда макромолекулы матрицы не ориентированы (малонаполненные композиты), связи расположены под большими углами к направлению приложенной нагрузки. В такой ситуации макромолекулы обладают достаточной гибкостью.

Силы межмолекулярного взаимодействия также играют важную роль в процессах структурообразования системы «битум–полимер–шунгит». При этом наполнитель также включен в активное участие, поскольку содержит шунгитовый углерод – потенциально гидрофобный компонент, имеющий хорошее сродство к органической матрице битума и добавке СБС. Этот аспект представляется важным, и требует дополнительных исследований и анализа. В частности, можно предположить, что содержание шунгитового углерода и его взаимодействие с минеральными фазами отражается на однородности распределения частиц наполнителя и углерод-минеральных агрегатов в лиофильной матрице битума.

Возникающие донорно-акцепторные взаимодействия, реализуемые, в том числе, за счет водородных связей, между частицами высокодисперсного шунгита и органической системой битума с полимером вносят дополнительный вклад в процессы структурообразования. Из представленных на рис. 5 результатов видно, что наибольшей структурирующей способностью обладают образцы шунгита месторождений Зажогоино (номера 6 и 7), содержащего на поверхности наибольшее количество активных адсорбционных центров. Показатель когезионной прочности модифицированного ПБВ по сравнению с исходным увеличился на 31,84% (состав № 7). Увеличение данного показателя позволит обеспечить создание прочного и долговечного дорожного покрытия.

Выводы

1. Введение шунгита в состав полимерно-битумного вяжущего изменяет его физико-химические характеристики: повышается вязкость и температура размягчения, снижается растяжимость; в меньшей степени изменяются показатели температуры хрупкости, а также эластичности, что свидетельствует о структурировании вяжущего тонкодисперсным шунгитом.

2. Структурирующая способность шунгитовых порошков разных месторождений различается. Установлена взаимосвязь структурирующего влияния наполнителей с количеством активных адсорбционных центров на их поверхности. Коэффициент корреляции между этой величиной и показателями пенетрации и температуры размягчения составляет 0,933 и 0,935 соответственно.

***Благодарность.** Работа выполнена с использованием оборудования на базе Центра высоких технологий БГТУ им. В. Г. Шухова.*

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Вольфсон С.И., Хакимуллин Ю.Н., Закирова Л.Ю., Хусаинов А.Д., Вольфсон И.С., Макаров Д.Б., Хозин В.Г. Разработка полимерных добавок для модификации дорожного битума. Исследование эксплуатационных характеристик составов битум-полимерных вяжущих // Вестник Казанского технологического университета. 2016. Т. 19. № 19. С. 95–98.
2. Галдина В.Д. Влияние полимерных добавок на свойства битума и асфальтобетона // Вестник СибАДИ. 2009. № 2 (12). С. 32–36.
3. Братчун В.И., Беспалов В.Л., Пактер М.К., Ромасюк Е.А. Теоретико-экспериментальные принципы получения модифицированных дорожных асфальтобетонов повышенной долговечности: монография. М.: Донецк: Издательство ООО «НПП Фиолант». 2020. 244 с.
4. Airey G.D. Rheological properties of styrene butadiene styrene polymer modified road bitumens. Fuel 2003.82(14). Pp. 1709–1719. DOI: 10.1016/s0016-2361(03)00146-7
5. Русаков М.Н., Исмаилов А.М. Стирол-бутадиен-стирольные полимеры для автодорожного строительства в Российской Федерации // Строительство уникальных зданий и сооружений. 2020. № 87. С. 23–40. DOI: 10.18720/CUBS.87.3
6. Гохман Л.М. Комплексные органические вяжущие материалы на основе блоксополимеров типа СБС. М.: ЗАО «Экон-Иноформ». 2004. 585 с.
7. Высоцкая М.А., Кузнецов Д.А., Литовченко Д.П., Барковский Д.В., Ширяев А.О. Пластификатор при производстве полимерно-битумных вяжущих – как необходимость // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2019. № 5. С. 16–22. DOI: 10.34031/article_5cd6df466bb9e0.32764094
8. Пузакова Е. В., Закирова Л. Ю., Вольфсон И. С., Хакимуллин Ю.Н., Аюпов Д.А., Мурафа А.В., Хозин В.Г. Влияние состава термоэластопластов на свойства модифицированных битумов // Вестник Казанского технологического университета. 2013. №1. С. 120–121.

9. Колосова А.С., Сокольская М.К., Виткалова И.А., Торлова А.С., Пикалов Е.С. Наполнители для модификации современных полимерных композиционных материалов // *Фундаментальные исследования*. 2017. № 10 (3). С. 459–465.
10. Ключникова Н.В., Пискарева А.О., Урванов К.А., Гордеев С.А., Генев И. Влияние шунгита на эксплуатационные свойства полимерного композиционного материала // *Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова*. 2020. № 2. С. 96–105. DOI: 10.34031/2071-7318-2020-5-2-96-105
11. Бабаев А.А., Саадуева А.О., Теруков Е.И., Ткачев А.Г. Полимерные композиты на основе шунгита и углеродного наноматериала Таунит-м для радиозащитных покрытий // *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2021. № 3. Т. 57. С. 262–276. DOI: 10.31857/S0044185621030074
12. Mumtaz N., Li Y., Artiaga R., Farooq Z., Mumtaz A., Guo Q., Nisa F.U. Fillers and methods to improve the effective (out-plane) thermal conductivity of polymeric thermal interface materials – A review // *Heliyon*. 2024. №10(3). e25381. DOI: 10.1016/j.heliyon.2024.e25381
13. Yadav R., Singh M., Shekhawat D., Lee S.Y., Park S.J. The role of fillers to enhance the mechanical, thermal, and wear characteristics of polymer composite materials: A Review // *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2023. Vol. 175. 107775. DOI: 10.1016/j.compositesa.2023.107775
14. Li Z., Yu X., Liang Y., Wu S. Carbon nanomaterials for enhancing the thermal, physical and rheological properties of asphalt binders // *Materials*. 2021. Vol. 14(10). 2585. DOI: 10.3390/ma14102585
15. Luo L., Awed A.M., Oeser M., Liu P. Mechanisms of interfacial load transfer in the fracture process of carbon nanotube-reinforced bitumen composites // *Engineering Fracture Mechanics*. 2023. Vol. 290. 109521. DOI: 10.1016/j.engfracmech.2023.109521
16. Ul Haq M.F., Anwar W., Ahmad N., Khitab A., Jamal M., Hllssan S. Carbon nanotubes and their use for asphalt binder modification: A review // *Emerging Materials Research*. 2020. №9(2). Pp. 234–247. DOI: 10.1680/jemmr.18.00115
17. Barashkova I.I., Motyakin M.V., Komova N.N., Yasina L.L., Potapov E.E., Wasserman A.M. EPR spin probe study of local mobility at the shungite // *Elastomer interface, Appl Magn Reson*. 2015. Vol. 46. № 7. Pp. 1421–1427. DOI: 10.1007/s00723-015-0709-9
18. Потапов Е.Э., Бобров А.П., Емельянов С.В., Юлдашев Т.У., Дудник С.М., Салыч Е.Г., Алимбиев С.В. Изучение возможности использования шунгита как носителя традиционных ингредиентов резиновых смесей // *Конференция с международным участием «Шунгит 2020-2021»*. 2021. С. 77–78.
19. Тимофеева В.А., Соловьева А.Б., Ерина Н.А., Рожков С.С., Кедрина Н.Ф., Зархина Т.С., Нещадина Л.В., Рожкова Н.Н. Влияние шунгитового наполнителя на структуру и свойства полипропилена // *Геология и полезные ископаемые Карелии Петрозаводск*. 2006. № 9. С. 145–155.
20. Шашок Ж.С., Касперович А.В., Усс Е.П. Влияние шунгита различных марок на технологические свойства резиновых смесей // *Международная научно-техническая конференция "Новейшие достижения в области инновационного развития в химической промышленности и производстве строительных материалов"*. Минск. 2015. С. 439–442.
21. Rozhkova N.N., Andrievskiy G.V. Fullerenes in shungite carbon // *Collection of Scientific Articles of the International Symposium on Fullerenes and Fullerenelike Structures*. Minsk. 2000. Pp. 63–69.
22. Гречкин П. В. Фуллерены в шунгитовых материалах: история и перспективы применения в наноиндустрии // *Сборник научных трудов 8-й Международной молодежной научной конференции*. 2021. С. 251–255.
23. Зайденберг А.З., Ковалевский В.В., Рожкова Н.Н., Туполев А.Г. О фуллереноподобных структурах шунгитового углерода // *Журнал физической химии*. 1996. №1 (70). С. 107–110.
24. Дубникова И.Л., Кедрина Н.Ф., Соловьева А.Б., Тимофеева В.А., Рожкова Н.Н., Ерина Н.А., Зархина Т.С. Влияние природы наполнителя на кристаллизацию и механические свойства наполненного полипропилена // *Высокомолекулярные соединения. Серия А*. 2003. №3. С. 468–475.
25. Ульянов А.В., Полунина И.А., Полунин К.Е., Буряк А.К. Адсорбционные свойства тиосодержащего шунгита // *Коллоидный журнал*. 2018. Т. 80. № 5. С. 591–600. DOI: 10.1134/S0023291218050178
26. Рожкова Н.Н. *Наноуглерод шунгитов*. М.: Петрозаводск: КарНЦ РАН. 2011. 100 с.
27. Подольский Вл.П., Черноусов Д.И. Влияние шунгитового минерального порошка на изменение структурно-механических свойств асфальтобетона во времени // *Наука и инновации в строительстве*. 2008. С. 394–399.
28. Подольский Вл.П., Черноусов Д.И., Усачев С.М. Исследование свойств битумо-шунгитового вяжущего на сканирующем микроскопе // *Научный вестник ВГАСУ. Строительство и архитектура*. 2010. №4 (20). С. 93–99.

29. Высоцкая М.А., Русина С.Ю., Беляев Д., Киселев О. Шунгит – как компонент битумоминеральной композиции для дорожной отрасли // Сборник статей и докладов ежегодной научной сессии Ассоциации исследователей асфальтобетона. Москва. 2015. С. 18–26.

30. Ядыкина В.В., Кузнецов А.В. Влияние природы минерального порошка на свойства асфальтобетона // Проблемы архитектуры и строительства: Сборник материалов XXI региональной научно-технической конференции. КрасГАСА. Красноярск. 2003. С. 162–165.

31. Yadykina V.V., Vyrodova K.S., Potapov E.E. Efficiency of using shungite filler for modifying organic binder // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. Buildintech bit 2020. Innovations and technologies in construction. 2020. 012025. DOI: 10.1088/1757-899X/945/1/012025

32. Шевердяев О.Н., Крынкина В.Н. Новые высокодисперсные минеральные наполнители для битумно-полимерных композиционных материалов // Энергосбережение и водоподготовка. 2007. С. 74–75.

33. Выродова К.С., Михайлова О.А. Изменение свойств дорожного битума под влиянием каучуко-шунгитового композита // В сборнике Национальной конференции с международным участием «Международная научно-техническая конференция молодых ученых БГТУ им. В.Г. Шухова». 2021. С. 1933–1938.

34. Ядыкина В.В. Повышение качества асфальто- и цементбетона из техногенного сырья с учетом состояния его поверхности : диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук. М.: Белгород. 2004. 455 с.

35. Барамбойм Н.К. Механохимия высокомолекулярных соединений. М.: Химия, 1978. 384 с.

36. Липатов Ю.С. Физико-химия наполненных полимеров. М.: Химия. 1977. 303 с.

37. Хачатуров А.А., Фионов А.С., Колесов В.В., Потапов Е. Э., Ильин Е. М. Функциональные эластомерные композиционные материалы на основе бутадиен-стирольного каучука и магнетита // РЭНСИТ. 2019. №2. С. 189–198.

Информация об авторах

Ядыкина Валентина Васильевна, доктор технических наук, профессор кафедры автомобильных и железных дорог им. А.М. Гридчина. E-mail: vvya53@yandex.ru. Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова. Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46.

Лебедев Михаил Сергеевич, кандидат технических наук, старший научный сотрудник. E-mail: michaell1987@yandex.ru. Национальный исследовательский Томский государственный университет. Россия, 634050, Томск, пр. Ленина, д. 36. Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова. Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46.

Выродова Кристина Сергеевна, аспирант кафедры автомобильных и железных дорог им. А.М. Гридчина. E-mail: vyrodova.christina@yandex.ru. Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова. Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46.

Поступила 17.05.2024 г.

© Ядыкина В.В., Лебедев М.С., Выродова К.С., 2024

¹Yadykina V.V., ^{1,2}Lebedev M.S., ¹Vyrodova K.S. *

¹Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov

²National Research Tomsk State University

*E-mail: vyrodova.christina@yandex.ru

PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF POLYMER-BITUMEN BINDERS MODIFIED WITH SHUNGITE FROM VARIOUS DEPOSITS OF KARELIA

Abstract. The use of polymer-bitumen binders as part of an asphalt concrete mixture allows to improve the quality of road surfaces. The most commonly used polymer is styrene and butadiene copolymer, however, it does not provide sufficient durability of asphalt concrete and has a high cost. There is a positive experience in solving these problems through the use of polymer composites filled with fine powders. One of the promising polymer fillers is shungite. The purpose of this work was to study the effect of shungite from various deposits of Karelia on the structure and properties of polymer-bitumen binder. It was found that the introduction of shungite in the amount of 5 wt.% changes the physico-chemical characteristics of polymer-bitumen binders: the viscosity and softening temperature increase markedly, the temperature of brittleness, as well as extensibility and elasticity change to a lesser extent. Changes in these properties indicate the structuring of the binder by finely dispersed shungite. This phenomenon may be associated with the transfer of bitumen from a volumetric to a structured state due to its interaction with the surface of the shungite powder, as well as due to the

diffusion of low-molecular components of the binder into the pores of the filler. Moreover, shungite samples from different deposits do not affect the studied characteristics in the same way. The explanation for this may lie in the different content of active adsorption centers on the surface of shungite, which is in a linear relationship with the main characteristics of the polymer-bitumen binder modified with shungite.

Keywords: *polymer-bitumen binder, polymer, shungite, physico-chemical properties of the modified binder.*

REFERENCES

1. Wolfson S.I., Khakimullin Yu.N., Zakirova L.Yu., Khusainov A.D., Wolfson I.S., Makarov D.B., Khozin V.G. Development of polymer additives for modification of road bitumen. Investigation of the operational characteristics of bitumen-polymer binder compositions [Razrabotka polimernykh dobavok dlya modifikatsii dorozhnogo bituma. Issledovanie ekspluatatsionnykh harakteristik sostavov bitum-polimernykh vyazhushchih]. Bulletin of the Kazan Technological University. 2016. Vol. 19. No. 19. Pp. 95–98. (rus)
2. Galdina V.D. The effect of polymer additives on the properties of bitumen and asphalt concrete [Vliyanie polimernykh dobavok na svoystva bituma i asfal'tobetona]. Bulletin of SibADI. 2009. No. 2. Iss. 12). Pp. 32–36. (rus)
3. Bratchun V.I., Bepalov V.L., Pakter M.K., Romasyuk E.A. Theoretical and experimental principles of obtaining modified asphalt road concrete of increased durability: monograph. [Teoretiko-eksperimental'nye principy polucheniya modifitsirovannykh dorozhnykh asfal'tobetonov povyshennoj dolgovechnosti: monografiya.]. Donetsk: Publishing House of NPP Fiolant LLC, 2020. 244 p. (rus)
4. Airey G.D. Rheological properties of styrene butadiene styrene polymer modified road bitumens. Fuel 2003. Vol. 82. Iss. 14. Pp. 1709–1719. DOI: 10.1016/s0016-2361(03)00146-7
5. Rusakov M.N., Ismailov A.M. Styrene-butadiene-styrene polymers for road construction in the Russian Federation [Stirol-butadien-stirol'nye polimery dlya avtodorozhnogo stroitel'stva v Rossijskoj Federatsii]. Construction of unique buildings and structures. 2020. No. 87. Pp. 23–40. DOI: 10.18720/CUBS.87.3 (rus)
6. Gokhman, L.M. Complex organic binders based on block copolymers of the SBS type [Kompleksnye organicheskie vyazhushchie materialy na osnove blokopolimerov tipa SBS]. CJSC Ekon-Inform, 2004. 585 p. (rus)
7. Vysotskaya M.A., Kuznetsov D.A., Litvchenko D.P., Barkovsky D.V., Shiryaev A.O. Plasticizer in the production of polymer-bitumen binders – as a necessity [Plastifikator pri proizvodstve polimerno-bitumnykh vyazhushchih – kak neobhodimost']. Bulletin of BSTU named after V.G. Shukhov. 2019. No. 5. Pp. 16–22. DOI: 10.34031/article_5cd6df466bb9e0.32764094 (rus)
8. Puzakova E.V., Zakirova L.Yu., Wolfson I.S., Khakimullin Yu.N., Ayupov D.A., Murafa A.V., Khozin V.G. Influence of the composition of thermoplastics on the properties of modified bitumen [Vliyanie sostava termoelastoplastov na svoystva modifitsirovannykh bitumov]. Bulletin of the Kazan Technological University. 2013. No.1. Pp. 120–121. (rus)
9. Kolosova A.S., Sokolskaya M.K., Vitkalova I.A., Torlova A.S., Pikalov E.S. Fillers for modification of modern polymer composite materials [Napolniteli dlya modifikatsii sovremennykh polimernykh kompozitsionnykh materialov]. Fundamental research. 2017. No. 10. Iss. (3). Pp. 459–465. (rus)
10. Klyuchnikova N.V., Piskareva O.A., Urvanov K.A., Gordeev S.A., Genov I. Influence of shungite on performance properties of polymeric composite material [Vliyanie shungita na ekspluatatsionnye svoystva polimernogo kompozitsionnogo materiala]. Bulletin of BSTU named after V.G. Shukhov. 2020. No. 2. Pp. 96–105. DOI: 10.34031/2071-7318-2020-5-2-96-105 (rus)
11. Babaev A.A., Saadueva A.O., Terukov E.I., Tkachev A.G. Polymer composites based on shungite and carbon nanomaterial Taunit-m for radioprotective coatings [Polimernye kompozity na osnove shungita i uglerodnogo nanomateriala Taunit-m dlya radiozashchitnykh pokrytij]. Physicochemistry of the surface and protection of materials. 2021. No. 3. Vol. 57. Pp. 262–276. (rus)
12. Mumtaz N., Li Y., Artiaga R., Farooq Z., Mumtaz A., Guo Q., Nisa F.U. Fillers and methods to improve the effective (out-plane) thermal conductivity of polymeric thermal interface materials – A review. Heliyon. 2024. Vol. 10. Iss. 3. e25381. DOI: 10.1016/j.heliyon.2024.e25381
13. Yadav R., Singh M., Shekhawat D., Lee S.Y., Park S.J. The role of fillers to enhance the mechanical, thermal, and wear characteristics of polymer composite materials: A Review. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. 2023. Vol. 175. 107775. DOI: 10.1016/j.compositesa.2023.107775
14. Li Z., Yu X., Liang Y., Wu S. Carbon nanomaterials for enhancing the thermal, physical and rheological properties of asphalt binders. Materials. 2021. Vol. 14. Iss. 10. 2585. DOI: 10.3390/ma14102585
15. Luo L., Awed A.M., Oeser M., Liu P. Mechanisms of interfacial load transfer in the fracture process of carbon nanotube-reinforced bitumen composites. Engineering Fracture Mechanics. 2023.

Vol. 290. 109521. DOI: 10.1016/j.engfrac-mech.2023.109521

16. Ul Haq M.F., Anwar W., Ahmad N., Khitab A., Jamal M., Hillssan S. Carbon nanotubes and their use for asphalt binder modification: A review // *Emerging Materials Research*. 2020. Vol. 9. Iss. 2. Pp. 234–247. DOI: 10.1680/jemmr.18.00115

17. Barashkova I.I., Motyakin M.V., Komova N.N., Yasina L.L., Potapov E.E., Wasserman A.M. EPR spin probe study of local mobility at the shungite. Elastomer interface, *Appl Magn Reson*. 2015. Vol. 46. No. 7. Pp. 1421–1427. DOI: 10.1007/s00723-015-0709-9

18. Potapov E.E., Bobrov A.P., Yemelyanov S.V., Yuldashev T.U., Dudnik S.M., Salych E.G., Alimpiev S.V. Studying the possibility of using shungite as a carrier of traditional ingredients of rubber mixtures [Izuchenie vozmozhnosti ispol'zovaniya shungita kak nositelya tradicionnykh ingredientov rezinovykh smesey]. Conference with international participation "Shungite 2020-2021". 2021. Pp. 77–78. (rus)

19. Timofeeva V.A., Solovyova A.B., Erin N.A., Rozhkov S.S., Kedrina N.F., Zarkhina T.S., Neschadina L.V., Rozhkova N.N. Influence of shungite filler on the structure and properties of polypropylene [Vliyanie shungitovogo napolnitelya na strukturu i svoystva polipropilena]. *Geology and minerals of Karelia Petrozavodsk*. 2006. No. 9. Pp. 145–155. (rus)

20. Shashok Zh.S., Kasperovich A.V., Uss E.P. The influence of shungite of various brands on the technological properties of rubber compounds [Vliyanie shungita razlichnykh marok na tekhnologicheskie svoystva rezinovykh smesey]. International Scientific and technical Conference "The latest achievements in the field of innovative development in the chemical industry and the production of building materials". Minsk. 2015. Pp. 439–442. (rus)

21. Rozhkova N.N., Andrievskiy G.V. Fullerenes in shungite carbon. Collection of Scientific Articles of the International Symposium on Fullerenes and Fullerene-like Structures. Minsk. 2000. Pp. 63–69.

22. Grechkin P.V. Fullerenes in shungite materials: history and prospects of application in the nanoindustry [Fullereny v shungitovykh materialah: istoriya i perspektivy primeneniya v nanoindustrii]. Collection of scientific papers of the 8th International Youth Scientific Conference. 2021. Pp. 251–255. (rus)

23. Seidenberg A.Z., Kovalevsky V.V., Rozhkova N.N., Tupolev A.G. On fullerene-like structures of shungite carbon [O fullerenepodobnykh strukturah shungitovogo ugleroda]. *Journal of Physical Chemistry*. 1996. No. 1. Iss. 70. Pp. 107–110. (rus)

24. Dubnikova I.L., Kedrina N.F., Solovyova A.B., Timofeeva V.A., Rozhkova N.N., Erin N.A., Zarkhina T.S. Influence of filler nature on crystallization and mechanical properties of filled polypropylene [Vliyanie prirody napolnitelya na kristallizatsiyu i mekhanicheskie svoystva napolnennogo polipropilena]. *High molecular weight compounds. Series A*. 2003. No.3. Pp. 468–475. (rus)

25. Ulyanov A.V., Polunina I.A., Polunin K.E., Buryak A.K. Adsorption properties of thiocomposite shungite [Adsorbtsionnye svoystva tiosoderzhashchego shungita]. *Colloidal Journal*. 2018. Vol. 80. No. 5. Pp. 591–600. DOI: 10.1134/S0023291218050178 (rus)

26. Rozhkova N.N. Nanocarbon shungitov [Nanouglerod shungitov]. Petrozavodsk: KarSC RAS, 2011. 100 p. (rus)

27. Podolsky V.P., Chernousov D.I. The influence of shungite mineral powder on the change in the structural and mechanical properties of asphalt concrete over time [Vliyanie shungitovogo mineral'nogo poroshka na izmenenie strukturno-mekhanicheskikh svoystv asfal'tobetona vo vremeni]. *Science and innovations in construction*. 2008. Pp. 394–399. (rus)

28. Podolsky V.P., Chernousov D.I., Usachev S.M. Investigation of the properties of bitumen-shungite binder on a scanning microscope [Issledovanie svoystv bitumo-shungitovogo vyazhushchego na skaniruyushchem mikroskope]. *Scientific bulletin of VGASU. Construction and architecture*. 2010. No.4. Is. 20. Pp. 93–99. (rus)

29. Vysotskaya M.A., Rusina S.Yu., Belyaev D., Kiselev O. Shungite – as a component of a bitumen-mineral composition for the road industry [SHungit – kak komponent bitumomineral'noj kompozitsii dlya dorozhnoj otrasli]. Collection of articles and reports of the annual scientific session of the Association of Asphalt Concrete Researchers. Moscow. 2015. Pp. 18–26. (rus)

30. Yadykina V.V., Kuznetsov A.V. The influence of the nature of mineral powder on the properties of asphalt concrete [Vliyanie prirody mineral'nogo poroshka na svoystva asfal'tobetona]. *Problems of architecture and construction: Collection of materials of the XXI regional scientific and technical conference*. Krasgas. Krasnoyarsk. 2003. Pp. 162–165. (rus)

31. Yadykina V.V., Vyrodova K.S., Potapov E.E. Efficiency of using shungite filler for modifying organic binder. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2020. Vol. 945. 012025. DOI: 10.1088/1757-899X/945/1/012025

32. Sheverdyayev O.N., Krinkina V.N. New highly dispersed mineral fillers for bitumen-polymer composite materials [Novye vysokodispersnyye mineral'nye napolniteli dlya bitumno-polimernykh

kompozicionnyh materialov]. Energy saving and water treatment. 2007. Pp. 74–75. (rus)

33. Vyrodova K.S., Mikhailova O.A. Changing the properties of road bitumen under the influence of a rubber-shungite composite [Izmenenie svojstv dorozhnogo bituma pod vliyaniem kauchuko-shungitovogo kompozita]. In the collection of the National Conference with international participation "International scientific and Technical Conference of young scientists of V.G. Shukhov BSTU". 2021. Pp. 1933–1938. (rus)

34. Yadykina V.V. Improving the quality of asphalt and cement concrete from man-made raw materials, taking into account the condition of its surface : dissertation for the degree of Doctor of Technical Sciences [Povyshenie kachestva asfal'to- i cementobetona iz tekhnogennogo syr'ya s uchetom

sostoyaniya ego poverhnosti : dissertaciya na soiskanie uchenoj stepeni doktora tekhnicheskikh nauk]. Belgorod, 2004. 455 p. (rus)

35. Baramboim N.K. Mechanochemistry of high molecular weight compounds [Mekhanohimiya vysokomolekulyarnyh soedinenij]. Moscow: Chemistry, 1978. 384 p. (rus)

36. Lipatov Yu.S. Physico-chemistry of filled polymers [Fiziko-himiya napolnennyh polimerov]. Chemistry, 1977. 303 p. (rus)

37. Khachaturov A.A., Fionov A.S., Kolesov V.V., Potapov E.E., Ilyin E.M. Functional elastomeric composite materials based on styrene-butadiene rubber and magnetite [Funkcional'nye elastomernye kompozicionnye materialy na osnove butadien-stirol'nogo kauchuka i magnetita]. RENSIT. 2019. No.2. Pp. 189–198. (rus)

Information about the authors

Yadykina, Valentina V. DSc, Professor, department of Automobile and Railways named after A.M. Gridchin. E-mail: vvya@intbel.ru. Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov. Russia, 308012, Belgorod, st. Kostyukova, 46.

Lebedev, Mikhail S. Candidate of Technical Sciences, Senior Researcher. E-mail: michaell1987@yandex.ru. National Research Tomsk State University. Russia, 634050, Tomsk, Lenin Avenue, 36. Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov. Russia, 308012, Belgorod, st. Kostyukova, 46.

Vyrodova, Kristina S. Postgraduate student, department of Automobile and Railways named after A.M. Gridchin. E-mail: vyrodova.christina@yandex.ru. Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov. Russia, 308012, Belgorod, st. Kostyukova, 46.

Received 17.05.2024

Для цитирования:

Ядыкина В.В., Лебедев М.С., Выродова К.С. Физико-химические свойства полимерно-битумных вяжущих, модифицированных шунгитом различных месторождений Карелии // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2024. №8. С. 8–19. DOI: 10.34031/2071-7318-2024-9-8-8-19

For citation:

Yadykina V.V., Lebedev M.S., Vyrodova K.S. Physico-chemical properties of polymer-bitumen binders modified with shungite from various deposits of Karelia. Bulletin of BSTU named after V.G. Shukhov. 2024. No. 8. Pp. 8–19. DOI: 10.34031/2071-7318-2024-9-8-8-19