

Казанский Федеральный Университет

Кафедра высоковязких нефтей и природных битумов

Kazan Federal University, Department of high-viscosity oils and natural bitumen

Кемалов Руслан Алимович, Kemalov Ruslan Alimovich

kemalov@mail.ru

Технология комплексной модификации битумных изоляционных материалов

Complex modification technology of bituminous insulating materials

Keywords: Heavy oil residuals, oil dispersed systems, film-forming substances, petrochemistry, thermoplastic resins, pigments, asphaltenes, physical-mechanical properties of coatings.

Abstract. Strategic trend of modern oil refining industry is concluded in further extension of oil refining. On this evidence, development of intensive technology for processing of heavy oil residuals taking into account new scientific achievements on physical-chemical mechanics of oil dispersed systems [1], with a view to produce special bitumen with tailor-made properties and paint materials on their basis is actual task.

High insulating properties with respect to aqueous media, as well as cheapness and practically inexhaustible domestic raw material base refer to the primary advantages of bitumen as a film-forming basis of paint materials [1-4]. Factors constraining wide use of coatings on the bitumen basis are their low physical-mechanical properties, i.e. hardness, adhesion and strength [5-9]. This is connected with raw material chemical composition features, technological conditions of the heavy oil residuals' oxidation process [10].

It is expedient to use fluxes of heavy oils of naphthene-aromatic base with minimal content of paraffin hydrocarbons, which reserves are extremely insignificant, as the raw material for production of special bitumen. In this connection, enhancement of the bitumen production raw material base by involvement of the heavy oil residuals of resin-paraffin base proves actuality of the topic.

Ключевые слова: Тяжелые нефтяные остатки, нефтяные дисперсные системы, пленкообразующие вещества, нефтехимия, термопластичные смолы, пигменты, асфальтены, физико- механические свойства покрытий.

Аннотация. Стратегическое направление развития современной нефтеперерабатывающей промышленности заключается в дальнейшем углублении переработки нефти. В свете этого разработана интенсивная технология переработки тяжелых нефтяных остатков с учетом новых научных достижений о физико-химической механике нефтяных дисперсных систем (НДС) [1], с целью получения спецбитумов с заданными свойствами и лакокрасочных материалов на их основе является актуальной задачей.

К основным достоинствам битумов как пленкообразующей основы битумных изоляционных материалов (БИМ) [1-4] относят их высокие изолирующие свойства по отношению к водным средам, а также дешевизна и практически неисчерпаемая отечественная сырьевая база. К факторам, сдерживающим широкое использование покрытий на битумной основе, относятся их низкие физико-механические свойства, а именно твердость, адгезия и прочность [5-9]. Это связано с особенностями химического состава сырья, технологическими условиями процесса окисления ТНО [10].

В качестве сырья для производства спецбитумов целесообразно применять гудроны тяжелых нефтей нафтеноароматического основания с минимальным содержанием парафиновых углеводородов (УВ), запасы которых крайне незначительны. В связи с этим расширение сырьевой базы битумного производства за счет вовлечения ТНО смолисто-парафинового основания подтверждает актуальность темы.

Введение. Стратегическое направление развития современной нефтеперерабатывающей промышленности заключается в дальнейшем углублении переработки нефти. В свете этого разработана интенсивная технология переработки тяжелых нефтяных остатков с учетом новых научных достижений о физико-химической механике НДС [1], с целью получения спецбитумов с заданными свойствами и лакокрасочных материалов на их основе является актуальной задачей.

К основным достоинствам битумов как пленкообразующей основы БИМ [1-4] относят их высокие изолирующие свойства по отношению к водным средам, а также дешевизна и практически неисчерпаемая отечественная сырьевая база.

К факторам, сдерживающим широкое использование покрытий на битумной основе, относятся их низкие физико-механические свойства, а именно твердость, адгезия и прочность [5-9]. Это связано с особенностями химического состава сырья, технологическими условиями процесса окисления ТНО [10].

В качестве сырья для производства спецбитумов целесообразно применять гудроны тяжелых нефтей нафтеноароматического основания с минимальным содержанием парафиновых УВ, запасы которых крайне незначительны. В связи с этим расширение сырьевой базы битумного производства за счет вовлечения ТНО смолисто-парафинового основания подтверждает актуальность темы. Таким образом, основной задачей проводимых исследований является исследование закономерностей процесса окисления ТНО с целью получения модифицированных спецбитумов и разработка технологии производства БИМ на их основе. Основными этапами для реализации этой задачи являются:

- сравнительная оценка химической активности добавок на продолжительность окисления остаточного сырья, состава и свойств спецбитумов;
- изучение влияния многокомпонентного модификатора бифункционального действия на реологические и физико-механические свойства БИМ;
- разработка рецептур и технологий получения, модифицированных БИМ с различными пигментами и наполнителями.

Научной новизной работы является разработка состава и установление закономерности влияния многокомпонентного бифункционального модификатора на скорость окисления ТНО, а также на физико-механические и изолирующие свойства БИМ.

Методы исследований. С использованием ИК-спектроскопии и метода импульсного ЯМР установлено: 1) в процессе окисления гудрона совместно с многокомпонентным бифункциональным модификатором протекает химическое структурирование длинноцепочных парафиновых углеводородов (УВ), с образованием нафтено-ароматических структур; 2) определяющую роль в ТНО и битумах играют обменные взаимодействия фаз, обусловленные конформацией парафиновых УВ; 3) влияние упорядочения структурно-динамических параметров нефтяных систем различной природы на физико-химические, адгезионно-прочностные и реологические свойства спецбитумов и БИМ, приготовленных на их основе.

Результаты исследований. В данной работе установлены закономерности изменения физико-механических, оптических, реологических и изоляционных свойств БИМ при совмещении с пигментами и наполнителями. Основываясь на закономерностях химического структурирования парафиновых УВ в процессе окисления остаточного сырья с многокомпонентной бифункциональной добавкой, модификации БИМ пигментами, полимерными наполнителями и элементной серой предложены технологические решения производства спецбитумов, и БИМ на их основе. На базе ЦЛО АО «Хитон» проведены расширенные лабораторные испытания по оценке качественных характеристик, наполненных БИМ с положительными результатами. В разработанной принципиальной технологической схеме в качестве диспергирующего устройства предложен роторно-пульсационный акустический аппарат (РПАА), позволяющий производить наполненные БИМ с высокими физико-механическими свойствами и седиментационной устойчивостью при хранении и транспортировке.

Влияние природы нефтяного сырья на физико-механические свойства битумных покрытий.

Изучены возможности использования битумов дорожного и строительного назначений (табл.1) в производстве спецбитумов – сырья для получения БИМ, а также исследуются способы интенсификации процесса окисления битумов: регулированием технологических параметров и введением катализаторов, содержащих металлы переменной валентности.

Исследования физико-механических свойств БИМ на основе полученных спецбитумов показывают, что максимальной твердости соответствуют низкие значения адгезионно-прочностных свойств. Рост твердости объясняется увеличением хрупкости битумной пленки, что свидетельствует о снижении подвижности фрагментов химической структуры битума, что неизбежно влечет за собой рост внутренних напряжений и, как следствие, снижение их адгезии. Этому же способствует уменьшение содержания смол в составе битума, участвующих в формировании адгезионных связей битумное покрытие (Пк) – металл.

Известно, что одним из наиболее эффективных путей регулирования химических процессов и свойств продуктов является использование катализаторов.

Таблица 1 - Физико-химические характеристики битумов для получения основы БЛМ

Показатели	Дорожного назначения				Строительного назначения			
	Елховского НПУ	Зюзеевского НБЗ	Шугуровского НБЗ	ГОСТ 22245-90	Елховского НПУ	Зюзеевского НБЗ	Шугуровского НБЗ	ГОСТ 6617-76
Пенетрация *0,1мм, 25 ⁰ С	107,3	96,1	91	90-130	26,3	43,3	20,3	21-40
0 ⁰ С	35,3	35,7	37	28	24	23	12,7	-
Растяжимость, см 25 ⁰ С	84,5	52	73	65	6,2	6,75	2,8	3,0
0 ⁰ С	5,45	4,1	4,8	4	3	2,4	1,32	-
Температура, ⁰ С								
-размягчения по КиШ	48	48,5	47,6	43	70	74	81	70-80
-хрупкости по Фраасу	-23,2	-22,2	-18	-17	-18	-17	-16	-
-вспышки	238	230	231	230	238	218	234	240
Изменение температуры размягчения после прогрева, ⁰ С	1,5	1,0	1,2	5	-	-	-	-

Для интенсификации процесса окисления проведено модифицирование битумов Шугуровского НБЗ (ШНБЗ) порошком окатышей и пиролюзитом. Гранулометрический и химический состав порошка окатышей, (% масс.): остаток на сите 0,14-2 мм., Fe₂O₃ – 90,53; Fe₃O₄ (FeO*Fe₂O₃) – 4,90; SiO – 3%; Zn, Pb, Mg, Mn, Cr, Cu, Al, Sn, Si, Fe – 1,57%. Пиролюзит выпускается по ТУ 6-10-1806-86 с массовой долей марганца до 80% масс. Входящие в состав катализаторов металлы Mn и Fe в ряду металлов по убывающей активности находятся на втором и шестом местах соответственно, что указывает на высокую степень инициирования окисполимеризационных процессов. Незначительное влияние их на скорость процесса окисления объясняется тем, что окислительная полимеризация компонентов гудрона в основном завершается на стадии получения строительного битума [11]. В соответствии с требованиями ГОСТ 21822-87 и 5631-79, полученные образцы спецбитумов и БИМ не соответствуют по содержанию нерастворимых и нелетучих веществ, что приводит к недолговечности Пк на битумной основе.

С целью определения взаимосвязи физико-механических свойств БИМ на основе битумов ШНБЗ, с высокой степенью смолистости и ароматичности гудрона Мордово-Кармальского ПБ (табл.2) проводилось изучение кинетики окисления и структурно-группового состава продуктов окисления с помощью ИК-спектроскопии. В результате исследований битумов выявлено, что в составе масел присутствует моноциклические ароматические УВ с большим содержанием парафиновых УВ до 20% масс. При этом содержание смол, в равной степени представленных бензольной и спиртобензольной частью, ответственных за адгезионно-прочностные свойства БИМ, незначительно и составляет 5-7% масс.

Таблица 2 - Физико-химические свойства гудронов

Показатели	Гудроны		
	Карабашский НБЗ	Елховское НПУ	Мордово-Кармальский ПБ
Плотность, кг/м ³	0,9686	0,9878	0,9985
Вязкость условная, ВУ ₈₀ ,	22,96	51,76	80,0
Содержание, %масс.:			
- САВ	18,25	28,23	55,8
- серы	0,492	0,887	5,2
- парафинов	менее 2	15	15
Асфальтены/смолы	0,64	0,45	0,47

Основной причиной низких адгезионно-прочностных свойств БИМ является высокое содержание парафино-нафтеновых УВ (табл.2), нерастворимых соединений, а также низкое суммарное содержание силикагелевых смол в ТНО.

Модифицирование битумных изоляционных материалов.

Рассматриваются различные подходы модифицирования БИМ с помощью пигментов разной геометрической формы, элементной серы и полимерных наполнителей [12,13].

Разнообразие применяемых наполнителей (таблица 3, рис.1, 2) в составе БИМ обусловлено решением двух основных задач: 1) возможности использования наполненных БИМ в различных климатических условиях и механических нагрузках; 2) необходимостью декоративного оформления окрашиваемых поверхностей. Присутствие наполнителей в органических Пк вызывает значительное изменение деформационно-прочностных свойств. Так наполнение БИМ наряду с повышением оптических свойств Пк, приводит к увеличению изолирующей способности, внутренних напряжений, модуля упругости, а также адгезионно-прочностных свойств.

Таблица 3 - Качественные характеристики наполнителей

Показатели	Пигмент – наполнитель	
	Порошок окатышей	Железная слюдка
Содержание водорастворимых веществ, % масс	0,128	0,071
РН водной вытяжки	8,25	7,00
Плотность, г/м ³	5,247	5,514
Маслоемкость, г.	11,6	15,2

Учитывая данные о влиянии порошка окатышей на твердость Пк на основе доокисленных битумов строительного назначения, этот наполнитель со сферической формой зерна, используется при получении наполненных БИМ. Для сравнительного анализа наполненных Пк в работе применяется широко распространенный антикоррозионный пигмент - железная слюдка, обладающая чешуйчатой формой частиц.

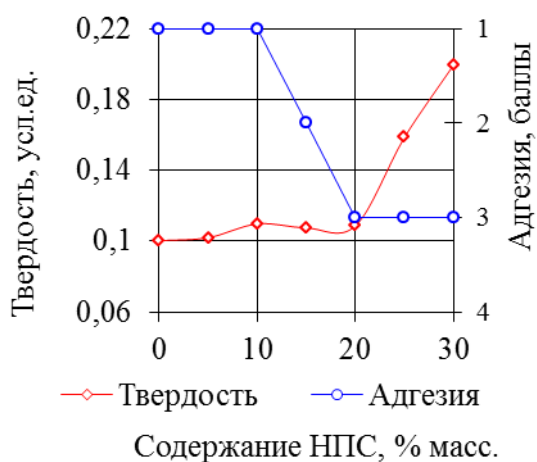


Рис.1-Зависимость адгезионно-прочностных свойств битумных покрытий от содержания ТПС

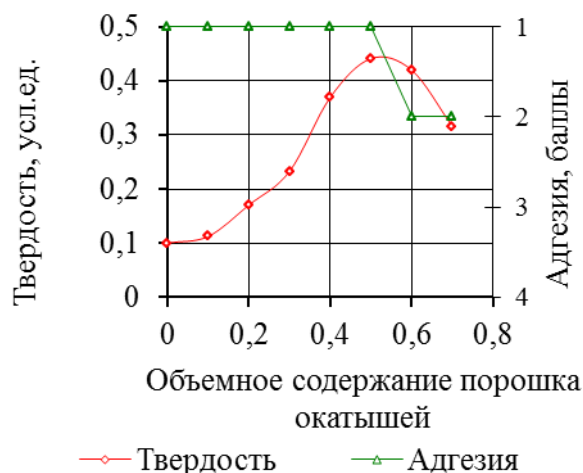


Рис.2-Зависимость адгезионно-прочностных свойств от содержания порошка окатышей в составе БИМ

Установлено, что с увеличением $T_{разм}$ спецбитума выше 100-110⁰С нарушается плотность упаковки наполнителя в объеме Пк. Это происходит за счет взаимного перекрывания частиц наполнителя с асфальтенами, что вызывает интенсивную коррозию металла во времени. В связи с этим, в наполненных Пк необходимо создавать оптимальное объемное наполнение и использовать частицы с дисперсностью порядка 20-30 мкм, при которых достигаются высокие деформационно-прочностные свойства с низкими внутренними напряжениями, не вызывающих разрушения Пк.

Одним из путей усиления межфазной адгезии в наполненных Пк является модифицирование поверхности дисперсной фазы. При выборе модификатора следует исходить из того, что последний должен обладать высоким сродством, как к поверхности дисперсной фазы, так и к пленкообразующему материалу. Вместе с тем важно учитывать необходимость высокой прочности и твердости Пк на его основе (рис.2), а также термодинамической совместимости, т.е. близости параметров растворимости компонентов битума (14,3 – 28,6 (МДж/м³)^{0,5}). В связи с этим, использовалась термополимерная смола (ТПС).

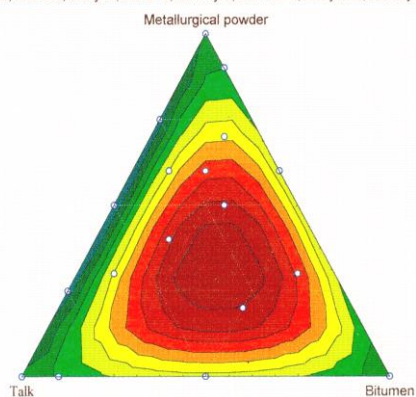
Результаты исследований (рис.1,2) свидетельствуют о синергетическом эффекте при использовании двух модификаторов – ТПС и порошка окатышей, твердость Пк при этом значительно превышает требования ГОСТ 5631. Известно, что пигменты, содержащие Fe³⁺, обладают комплексообразующим действием, т.е. повышение адгезии обусловлено

образованием координационных связей между молекулами пленкообразователя и поверхностью металла. С изменением геометрической формы наполнителя изменяются прочностные свойства БИМ, за счет того, что ТПС обладает более высоким уровнем сродства к поверхности порошка окатышей и концентрируется в виде адсорбционного слоя, что подтверждают результаты микроскопических исследований. В результате ТПС играет в покрытии роль промотора адгезии наполнитель – связующее, способствуя эффективной передаче напряжений, возникающих в пленке, от органической матрицы к высокомодульному наполнителю. Обнаружено, что наполненные БИМ, вследствие большой плотности частиц, седиментационно неустойчивы. Это выражается постепенным осаждением частиц наполнителя в объеме пленкообразующего под действием сил тяжести.

Таблица 4 - Физико-механические свойства БИМ, наполненных порошком окатышей и тальком

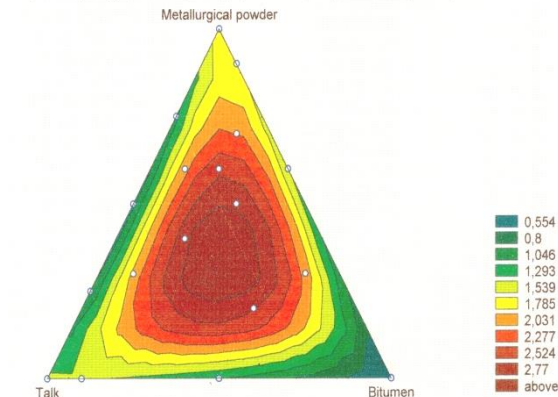
Показатели	Состав, % масс.			Значения
	Битум	Тальк	Порошок окатышей	
Адгезия, баллы	70 - 87	15 - 20	5 - 10	1 – 1,539
Твердость, усл.ед.				0,065–0,098
Блеск, мА				0,272–0,311
Прочность при изгибе, мм				1–2,002
Адгезия по ISO, кгс/см ²				16,364–18,182

$$v=0,045*x+0,046*y+0,045*z+0,107*x*y-0,101*x*z+0,096*y*z+2,296*x*y*z$$



а - твердость

$$v=1,332*x+0,308*y+1,653*z+0,997*x*y-3,129*x*z+0,841*y*z+56,643*x*y*z$$



б - адгезия

Рис.3-Зависимость физико-механических свойств наполненного БИМ от количества входящих в его состав компонентов

Известно, что значительное влияние на распределение частиц в Пк оказывают силикатные наполнители, которые существенно увеличивают вязкость и тиксотропность.

Следует отметить, что при наполнении тальком, (рис.4, табл.3) происходит изменение основных физико-механических свойств БИМ. Вместе с этим время диспергирования порошка окатышей сокращается, седиментация заметно увеличивается.

Математическое планирование исследований осуществлялось с помощью треугольных диаграмм, где выделенные области соответствуют численным значениям изучаемых свойств. Разнообразие Пк обуславливается областью их применения, которое у наполненных Пк ограничивается интервалом изменения температур. Возникает необходимость создания Пк с высокой эластичностью. Для решения этой задачи рассмотрены два варианта: 1) модификация БИМ полимерами и элементарной серой; 2) регулирование коллоидного состояния акустическими и гидродинамическими воздействиями.

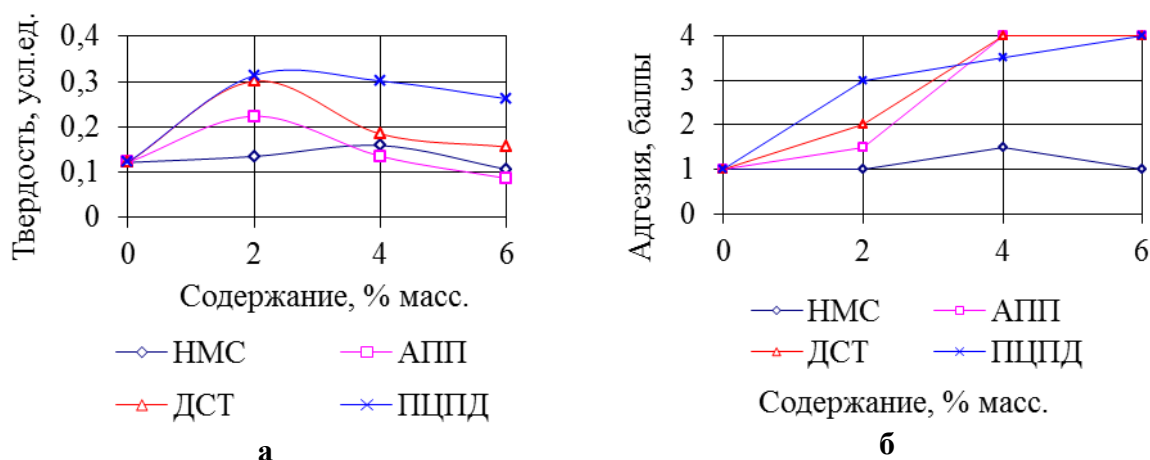
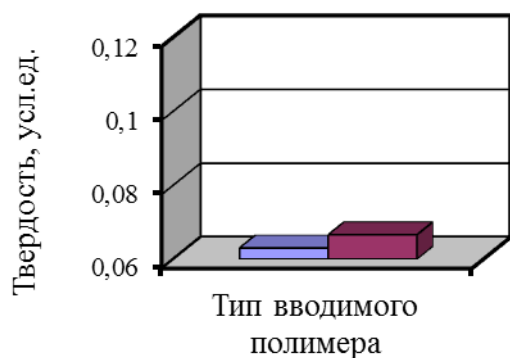


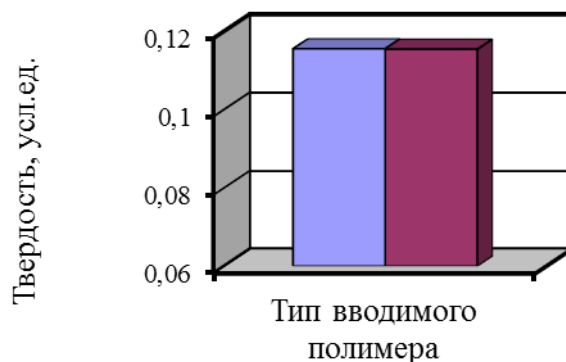
Рис.4 – Зависимость адгезионно-прочностных свойств наполненных полимерами БИМ от содержания полимера

Согласно ранним исследованиям установлено, что для исключения окислительной деструкции БИМ вводятся серосодержащие соединения, способные разлагать гидроперекиси. Это приводит к пластификации БИМ, которая также осуществима механактивационными воздействиями.



■ 2% НМС ■ 2% ДСТ

а - однократное



■ 2% НМС ■ 2% ДСТ

б - поэтапное

Рис.5-Исследование зависимость твердости Пк от типа вводимого полимера при однократном и поэтапном совмещении с битумом

Методом рентгеноструктурного анализа обнаружено увеличение межплоскостного расстояния, характеризуемая плотностью упаковки конденсированных ароматических структур. Таким образом, применение серы как пластифицирующего агента БИМ, существенно расширяет возможности их использования в различных условиях.

В качестве наполнителей применялись атактический полипропилен (АПП), дивинилстирольный термоэластопласт (ДСТ), а также побочные продукты нефтехимии - полициклопентадиена (ПЦПД) и низкомолекулярного СЭВа (НМС).

Особое место среди каучуков общего назначения занимают термоэластопласты, как новый тип полимерных материалов, молекулы которых сконструированы таким образом, что полимерный материал обладает и свойствами каучуков и пластмасс. В тоже время в обычных условиях термоэластопласты обладают свойствами эластомеров. АПП по физико-механическим характеристикам относится к термопластам с повышенной стойкостью к солнечной радиации.

Таблица 5 – Сравнительный анализ физико-механических свойств разработанных битум-полимерных материалов

№ п/п	Физико-механические свойства БЛМ	Разработанные полимерные БЛМ						лак БТ 577	лак БТ-5100
		1	2	3	4	5	6		
1	Условная вязкость по вискозиметру ВЗ-4 при 20±0,5 ⁰ С	30						18-35	25-40
2	Массовая доля нелетучих веществ, %	41,56						39	43-48
3	Время высыхания пленки до степени 3, не более -при 20±0,5 ⁰ С, ч -при (60±2) ⁰ С, ч -при 100-110 ⁰ С, мин.	Соответствует						24 - 20	2,0 0,5 -
4	Твердость пленки по Мэ-3, усл.ед., не менее -5 дней выдержки -7 дней выдержки -после водонасыщения -после замораживания	0,1332	0,2123	0,1065	0,0718	0,1675	0,2248	0,2	0,1
		0,1455	0,2286	0,1066	0,0938	0,1736	0,2249	-	-
		0,2285	0,2661	0,1599	0,0836	0,2613	0,1989	-	-
		0,2820	0,2145	0,1676	0,1054	0,2955	0,2039	-	-
5	Эластичность пленки при изгибе, мм., не более	1						1	1
6	Стойкость пленки к статическому воздействию, не менее: 3% раствора NaCl при 20±0,5 ⁰ С, ч	3	5	5	7	5	5	3	-
7	10% раствора HCl при 20±2 ⁰ С, ч	Соответствует						-	4
9	воды при 20±0,5 ⁰ С, ч	Наблюдается полное соответствие						48	24
10	Адгезия, баллы, не более	1						1	-
11	Блеск, мА	0,47	0,3	0,726	0,145	0,68	0,748	-	-
12	Адгезия по ISO 4624, кгс/см ² -после водонасыщения -после замораживания	7,5 11 12,5	17,5 7,5 4,5	12,5 11 8,5	5,5 7,5 13	14 4,5 6	5,5 3,5 7,5	-	-
13	Адгезия, баллы -после водонасыщения -после замораживания	1						-	-

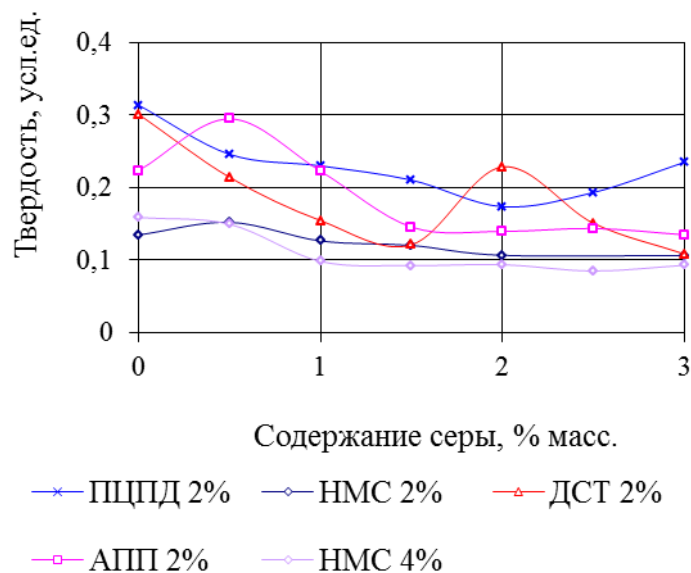


Рис.6 – Влияние содержания серы на твердость БИМ

Что касается ПЦПД, то он содержит двойные связи и вступает в реакции диенового синтеза, а полученные продукты способны к отверждению по реакции окислительной полимеризации. Отходы СЭВа образуются при получении композиций на его основе и могут быть использованы для изготовления различных изделий технического назначения, а также клеевых композиций. Выявлено (рис.5, 6), что при поэтапном введении до 2% масс. полимера в состав спецбитума происходит усиление основных физико-механических свойств. Введение более 2% масс. приводит к увеличению микрогетерогенности получаемых пленок, при этом формируются дополнительные каналы к миграции электролита к подложке и в дальнейшем к ухудшению адгезионного сопротивления. Следует отметить, что поэтапное введение наполнителей подразумевает приготовление полимерного раствора и дальнейшее его совмещение со спецбитумом. Введение элементной серы исключает окислительную деструкцию БПК (рис.5б, 6), позволяет снизить количество высокомолекулярных включений, и увеличить стойкость пленки к воздействию коррозионно-активной среды.

ВЫВОДЫ. Обнаружено, что при более высоком содержании полимеров и серы превалирует гидрофильная составляющая, что приводит к снижению защитных свойств Пк. Вместе с этим выявлено, что введение неорганической фазы – пигментов и наполнителей приводит к заметному увеличению сопротивления пленки проникновению коррозионно-активной среды (3% масс. раствора NaCl).

Таким образом, определены пути повышения защитных свойств пленок за счет введения полимерных добавок, улучшающих структуру пленки, при этом наибольший эффект достигается сочетанием пигментов и наполнителей. Разработанные БИМ по своим физико-механическим и защитным свойствам, многократно превышают требования ГОСТ 5631 на лак БТ – 577, а также традиционные битумные Пк по твердости, адгезии, прочностным характеристикам. Битумные изоляционные материалы обладают высокой седиментационной устойчивостью и различными цветовыми оттенками. Разработанные составы БИМ могут наноситься на проржавевшие поверхности металлических конструкций, так как битумный пленкообразующий материал способен переводить продукты коррозии в пассивную форму. Это обуславливает стойкость разработанных рецептур БИМ к термоокислительному старению и мелению в процессе эксплуатации.

Ссылки

- [1] Кемалов, А.Ф. Научно-практические основы физико-химической механики и статистического анализа дисперсных систем: Учебное пособие / Кемалов А.Ф., Кемалов Р.А. КГТУ. Казань, 2008. 472 с.
- [2] Кемалов, Р.А. Пигментирование битум-полимерного лакокрасочного материала порошком окатышей (статья) / Кемалов Р.А., Кемалов А.Ф., Степин С.Н., Дияров И.Н. Наука и технология углеводородов. – 2003. - №2., с.65-67.
- [3] Кемалов, Р.А. Улучшение свойств лакового специального битума на стадии его получения (статья) / Кемалов Р.А., Кемалов А.Ф., Ганиева Т.Ф., Фахрутдинов Р.З. Химия технологии топлив и масел. – 2003 - №5, с.15-17.
- [4] Кемалов, Р.А. Пигментированные битумные изоляционные лакокрасочные материалы: состав, свойства, применение (статья) / Кемалов Р.А., Кемалов А.Ф. Экспозиция Нефть Газ, 6/Н (80) ноябрь 2008 г.
- [5] Кемалов, Р.А. Битумные лакокрасочные материалы. Оценка технологических свойств: учебно- методическое пособие / Кемалов Р.А., Кемалов А.Ф. – Казань.: Изд-во Казан. гос. технол. ун-та, 2008. – 112 с.
- [6] Кемалов, Р.А. Научно- практические аспекты процессов коррозии и способов защиты: монография / Кемалов Р.А., Кемалов А.Ф. – Казань.: Изд-во Казан. гос.

технол. ун-та, 2008. – 280 с.

[7] Кемалов, Р.А. Битумные лакокрасочные материалы. Определение некоторых физико- механических и декоративных свойств покрытий: учебно- методическое пособие / Кемалов Р.А., Кемалов А.Ф. – Казань.: Изд-во Казан. гос. технол. ун-та, 2008. – 112 с.

[8] Кемалов, Р.А. Битумные лакокрасочные материалы. Определение некоторых физико- механических и декоративных свойств покрытий: учебное пособие / Кемалов Р.А., Кемалов А.Ф. – Казань.: Изд-во Казан. гос. технол. ун-та, 2008. – 180 с.

[9] Кемалов, Р.А. Защитные лакокрасочные покрытия на основе продуктов нефтехимического сырья: учебное пособие / Кемалов Р.А., Кемалов А.Ф. – Казань.: Изд-во Казан.гос. технол. ун-та, 2008. – 178 с.

[10] Кемалов, А.Ф. Производство окисленных битумов: учебное пособие / Кемалов А.Ф., Кемалов Р.А. – Казань.: Изд-во Казан.гос. технол. ун-та, 2008. – 120 с.

[11] Кемалов, А.Ф. Исследование дисперсного состояния полимерных систем с целью получения высококачественных битум-полимерных материалов / Кемалов А. Ф., Кемалов Р. А. // Химия технология топлив и масел. 2012. - №5. С. 3-7.

[12] Кемалов, А.Ф. Пигментированные битумные изоляционные материалы на основе природных битумов / Кемалов А. Ф., Кемалов Р. А. // Экспозиция Нефть Газ. 2012. - №5 (23) Сентябрь. С. 95-99.

[13] Кемалов, Р.А. Научно- практические аспекты получения битумно-эмульсионных мастик / Кемалов Р.А., Кемалов А.Ф. // Технологии нефти и газа. 2012. - №6. С.31-39