

IN THE ISSUE:

В НОМЕРЕ:

- The journal "Nanotechnology in Construction" is included in the global information project CNKI (China)
- Influence of high-dispersive powder mixture of WC and TiC on the composite materials properties
- Compressibility of the composite material with fiber filler and nanodimensional polyurethane matrix for road and hydro engineering construction
- Evaluation of the nanostructure durability for mineral wool fibers using the theory of chemical corrosion
- Журнал «Нанотехнологии в строительстве» включен в глобальный информационный проект CNKI (Китай)
- Влияние высокодисперсного порошка смеси WC и TiC на свойства композиционных материалов
- Сжимаемость композиционного материала с волокнистым наполнителем и наноразмерной полиуретановой матрицей для дорожного и гидротехнического строительства
- Оценка долговечности наноструктуры волокон минеральной ваты с применением теории химической коррозии

www.nanobuild.ru

e-mail: info@nanobuild.ru

ISSUED WITH SUPPORT OF



RUSSIAN ACADEMY
OF ENGINEERING



INTERNATIONAL ACADEMY
OF ENGINEERING



WUHAN UNIVERSITY
OF TECHNOLOGY (CHINA)



BEIJING INSTITUTE
OF INTELLECTUAL
PROPERTY (CHINA)

NANOTECHNOLOGIES IN CONSTRUCTION

ISSN 2075-8545 (online)

NANOTEKHNOLOGII V STROITEL'STVE

НАНОТЕХНОЛОГИИ В СТРОИТЕЛЬСТВЕ: НАУЧНЫЙ ИНТЕРНЕТ-ЖУРНАЛ

«Nanotechnologies in Construction» is a peer-reviewed journal.

The main aim of the Journal is to provide information support for the process of invention and practical application of science intensive technologies (mostly nanotechnological products) in construction, communal and housing services, joint areas (industry, power et al.).

The main tasks:

- Providing scientists and specialists from different countries with the opportunity to publish the results of their research and receive information about modern technologies and materials, high-performance equipment in construction, communal and housing services, joint areas (industry, power et al.).
- To provide information support and participate in the events (forums, conferences, symposia, workshops, exhibitions, round tables etc) devoted to nanoindustry and problems of application of nanoindustry in construction and housing and communal services, which are perspective and of great importance.

The Journal has been published since 2009. Frequency: bimonthly.

These are the topics of the papers published in the journal: creation of new functional materials; nanostructured systems strength and penetrability formation theory development; the problems of nanomaterials and nanotechnologies implementation in construction and building materials; diagnostics of building systems nanostructures and nanomaterials; technologies aimed at studying nanomaterial properties; technological principles of nanostructures creation (liquid melts, sol and gel synthesis). The topics may be different, directly or indirectly related to the areas mentioned above.

The journal can also publish: original papers; reviews; discussing materials, comments, other information materials.

The language of publication: English; Russian.

The edition's readers and authors are:

- students, lecturers, post-graduates and people working for doctor's degree;
- scientists and specialists of research institutes and nanotechnological centers;
- heads and specialists of the institutions, organizations and factories from the sphere of construction and housing and communal services;
- scientists and specialists of the industries which are adjacent to construction;
- experts of the enterprise-producers manufacturing nanoindustrial output.

EDITORS

CHIEF EDITOR – Boris V. GUSEV, Dr. Sci. (Eng.), Prof., Head of Department «Construction Materials and Technologies» Russian University of transport, President of the Russian Academy of Engineering and the International Academy of Engineering, Corresponding Member of the Russian Academy of Sciences, Laureate of the USSR and the Russian Federation State Prizes, Laureate of 5 Governmental Prizes of the Russian Federation in the field of science and education, Honored Scientist of Russian Federation, Moscow, Russian Federation

Contacts: e-mail: info@nanobuild.ru, info-rae@mail.ru

EXECUTIVE EDITORIAL SECRETARY – Vladimir I. VEDENYAPIN, Moscow, Russian Federation

Contacts: e-mail: pr@nanobuild.ru, info@nanobuild.ru

DEPUTY CHIEF EDITOR – Leonid A. IVANOV, Cand. Sci. (Eng.), Russian Academy of Engineering, International Academy of Engineering, Center for New Technologies «NanoStroitelstvo», Moscow, Russian Federation

Contacts: e-mail: info@nanobuild.ru, l.a.ivanov@mail.ru

EXECUTIVE EDITOR – Yulia A. EVSTIGNEEVA, Member of Russian Association of Journalists, Moscow, Russian Federation

Contacts: e-mail: info@nanobuild.ru, evstigneeva.ju@yandex.ru

HEAD OF DESIGN DEPARTMENT – Andrey S. REZNICHENKO, Businessman, Moscow, Russian Federation

Contacts: e-mail: info@nanobuild.ru, ras77222@yandex.ru

CHIEF FOR FOREIGN RELATIONS – Zhanna V. PISARENKO, Dr. Sci. (Econ.), Professor, Saint-Petersburg State University, Economic Faculty, Department of Risk Management and Insurance, Saint-Petersburg, Russian Federation

Contacts: e-mail: info@nanobuild.ru, z.pisarenko@spbu.ru

EDITORIAL BOARD

Peter J.M. BARTOS, Prof., Queen's University of Belfast, RILEM Technical Committee TC 197-NCM on Nanotechnology in Construction Materials (2002–2009), Scottish Centre for Nanotechnology in Construction Materials (University of West Scotland), Belfast, UK

Vyacheslav R. FALIKMAN, Dr. (Mater.), Scientific Research Center «Construction», Structural Concrete Association, International Union of Laboratories and Experts in Construction Materials, Systems and Structures (RILEM), Technical Committee of American Concrete Institute ACI 241 «Nanotechnologies of Concrete», Moscow, Russian Federation

Wenlong BAI, Ph.D., Beijing Institute of Intellectual Property, Beijing, China

Oleg L. FIGOVSKY, Dr. Sci. (Eng.), Israel Polymate research center, Nanotech Industries, Inc., Daly City, California, USA; Migdal HaEmek, Israel

Zhengyi FU, Dr. Sci. (Eng.), Prof., Wuhan University of Technology, State Key Lab of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing, Wuhan, China

Leonid A. IVANOV, Cand. Sci. (Eng.), Russian Academy of Engineering, International Academy of Engineering, Center for New Technologies «NanoStroitelstvo», Moscow, Russian Federation

Sergei V. KALIUZHNIY, Dr. Sci. (Chem.), Prof., RUSNANO, Moscow, Russian Federation

Vadim G. KHOZIN, Dr. Sci. (Eng.), Prof., Kazan State University of Architecture and Engineering, Department «Technology of Construction Materials, Products and Structures», Kazan, Russian Federation

Evgeniy V. KOROLEV, Dr. Sci. (Eng.), Prof., Saint Petersburg State University of Architecture and Civil Engineering, Vice Rector for Research, Saint Petersburg, Russian Federation

Leonid M. LYNKOV, Dr. Sci. (Eng.), Prof., Belarussian State University of Informatics and Radioelectronics, Department «Information Security», Minsk, Belarus

Polad MALKIN, Dr. Sci. (Phys.-Math.), Ben-Gurion University in the Negev, StartUpLab, Beer-Sheva, Israel

Viktor S. MECHTCHERINE, Dr. Sci. (Eng.), Prof., Technical University of Dresden, Institute of Construction Materials, Dresden, Germany

Surendra P. SHAH, Dr. Sci. (Eng.), Prof., Northwestern University, Evanston, Illinois, USA

Vladimir Y. SHEVCHENKO, Dr. Sci. (Chem.), Professor, Institute of Silicate Chemistry named after I.V. Grebenshchikov of Russian Academy of Sciences, Coordinating Council on Development of Nanotechnologies attached to the Committee of the Council of the Federation of the Federal Assembly of the RF on Science, Culture, Education, Medicine and Ecology, Saint-Petersburg, Russian Federation

Pawel SIKORA, Ph.D., Associate Professor, West Pomeranian University of Technology in Szczecin, Faculty of Civil and Environmental Engineering, Department of General Civil Engineering, Szczecin, Poland

Konstantin G. SOBOLEV, Prof., University of Wisconsin-Milwaukee, Technical Committee of American Concrete Institute ACI 241 «Nanotechnologies of Concrete», Milwaukee, Wisconsin, USA

Valeriy I. TELICHENKO, Dr. Sci. (Eng.), Prof., Moscow State University of Civil Engineering (National Research University), Moscow, Russian Federation

Larisa A. URKHANOVA, Dr. Sci. (Eng.), Prof., East-Siberian State University of Technologies and Management, Department «Production of Building Materials and Wares», Ulan-Ude, Russian Federation

Rongming WANG, Ph.D., Prof., Beijing Advanced Innovation Center for Materials Genome Engineering, School of Mathematics and Physics University of Science and Technology Beijing, Beijing Key Laboratory for Magneto-Photoelectrical Composite and Interface Science, Beijing, China

Li D. XU, Ph.D., Prof., Old Dominion University, of Information Technologies & Decision Sciences Department; Institute of Electrical and Electronics Engineers (IEEE), Norfolk, Virginia, USA

The Journal is registered as an independent mass media in the Ministry of Communication and Mass Media of the Russian Federation. (Registration Certificate Эл № ФС77 – 35813 of 31 March 2009 issued by the Federal Service on Supervision in the Sphere of Connection and Mass Communications).

Founder and Publisher – Center for New Technologies «Nanostroitel'stvo», Korolev, Moscow region, Russian Federation

Contacts: e-mail: l.a.ivanov@mail.ru

Address of edition: Russian Federation, 125009, Moscow, Gazetny per., bld. 9, str. 4

Contacts: e-mail: info@nanobuild.ru

Website: http://nanobuild.ru/

Release date of № 1 (Vol. 15) is 20.02.2023

ISSUED WITH SUPPORT OF



RUSSIAN ACADEMY
OF ENGINEERING



INTERNATIONAL ACADEMY
OF ENGINEERING



WUHAN UNIVERSITY
OF TECHNOLOGY (CHINA)



BEIJING INSTITUTE
OF INTELLECTUAL PROPERTY
(CHINA)

CONTENTS

PUBLISHER INFORMATION	2
TO THE AUTHORS AND READERS	
The journal "Nanotechnology in Construction" (ISSN 2075-8545) is included in the global information project CNKI (China)	5
APPLICATION OF NANOTECHNOLOGIES AND NANOMATERIALS IN CONSTRUCTION	
<i>Boev E.V., Islamutdinova A.A., Aminova E.K.</i> Development of technology for obtaining anticorrosive nanostructured polyalkenylamide-succinimide coatings in construction	6
<i>Chayka T.V., Gavrish V.M., Pavlenko V.I., Cherkashina N.I.</i> Influence of high-dispersive powder mixture of WC and TiC on the composite materials properties	14
TECHNOLOGY OF PRODUCTION OF BUILDING MATERIALS AND PRODUCTS	
<i>Massalimov I.A., Chuikin A.E., Massalimov B.I., Mustafin A.G.</i> New Protective Coatings Based on Sulfur Nanoparticles Produced from Potassium Polysulfide	27
REVIEW OF NANOTECHNOLOGICAL INVENTIONS	
<i>Ivanov L.A., Xu L.D., Pisarenko Zh.V., Muminova S.R., Miloradova N.G.</i> Inventions in the area of nanotechnologies and nanomaterials. Part I	37
INTERNATIONAL SCIENTIFIC AND TECHNICAL COOPERATION	
Wuhan University of Technology	48
TECHNOLOGY OF PRODUCTION OF BUILDING MATERIALS AND PRODUCTS	
<i>Nazarov V.G., Dedov A.V., Bokova E.S.</i> Compressibility of the composite material with fiber filler and nanodimensional polyurethane matrix for road and hydro engineering construction	53
APPLICATION OF NANOTECHNOLOGIES AND NANOMATERIALS IN CONSTRUCTION	
<i>Zheldakov D. Yu., Tursukov S.A., Sinitsin D.A., Pudovkin A.N., Parfenova A.A.</i> Evaluation of the nanostructure durability for mineral wool fibers using the theory of chemical corrosion	59
THE RESULTS OF THE SPECIALISTS' AND SCIENTISTS' RESEARCHES	
<i>Gorbatova V. N., Gordeeva I. V., Dudareva T. V., Krasotkina I. A., Nikol'skii V. G., Egorov V. M.</i> Effect of the active powder of discretely devulcanized rubber on bitumen properties at low temperatures	72
PUBLISHING ETHICS	84
AUTHOR GUIDELINES	88

НАНОТЕХНОЛОГИИ В СТРОИТЕЛЬСТВЕ: НАУЧНЫЙ ИНТЕРНЕТ-ЖУРНАЛ
NANOTECHNOLOGIES IN CONSTRUCTION
NANOTEKHNOLOGII V STROITEL'STVE

ISSN 2075-8545 (online)

«Нанотехнологии в строительстве» – рецензируемый научный журнал.

Основной целью журнала является информационное обеспечение процесса создания и внедрения в мире наукоемких технологий (прежде всего – нанотехнологической продукции) в области строительства, жилищно-коммунального хозяйства, смежных отраслей (промышленности, энергетики и др.).

Основные задачи:

- Предоставление ученым и специалистам из разных стран возможности публиковать результаты своих исследований и получать информацию о современных технологиях и материалах, высокоэффективном оборудовании в области строительства, жилищно-коммунального хозяйства, смежных отраслей (промышленности, энергетики и др.).
- Информационная поддержка и участие в мероприятиях (форумах, конференциях, симпозиумах, семинарах, выставках, круглых столах и т.д.) по nanoиндустрии и прикладным вопросам нанотехнологий в области строительства и жилищно-коммунального хозяйства, имеющих актуальное и перспективное практическое значение.

Журнал издается с 2009 года. Периодичность – 6 номеров в год.

В журнале публикуются работы по следующим темам: создание новых функциональных материалов; разработка теории формирования прочности и непроницаемости наноструктурированных систем; проблемы применения наноматериалов и нанотехнологий в строительстве и строительных материалах; диагностика наноструктур и наноматериалов строительных систем; технологии исследования свойств наноматериалов; технологические принципы создания наноструктур (расплавы, золь-гельевый синтез и др.). Тематика статей может быть иной, прямо или косвенно связанной с перечисленными направлениями.

Журнал принимает к публикации: оригинальные статьи, обзоры, дискуссионные материалы, комментарии, другие информационные материалы.

Язык издания: русский; английский.

Авторами и читателями издания являются:

- студенты, преподаватели, аспиранты и докторанты вузов;
- ученые и специалисты научно-исследовательских институтов и нанотехнологических центров;
- руководители и специалисты учреждений, организаций и предприятий строительного комплекса и жилищно-коммунального хозяйства;
- ученые и специалисты смежных со строительством отраслей;
- эксперты фирм-производителей продукции nanoиндустрии.

РЕДАКЦИЯ

ГЛАВНЫЙ РЕДАКТОР – ГУСЕВ Борис Владимирович, д-р техн. наук, профессор, заведующий кафедрой «Строительные материалы и технологии» Российского университета транспорта, президент Российской инженерной академии и Международной инженерной академии, член-корреспондент РАН, лауреат Государственных премий СССР и РФ, 5-ти премий Правительства РФ в области науки и образования, заслуженный деятель науки РФ, г. Москва, Российская Федерация

Контакты: e-mail: info@nanobuild.ru, info-rae@mail.ru

ОТВЕТСТВЕННЫЙ СЕКРЕТАРЬ РЕДАКЦИИ – ВЕДЕНЯПИН Владимир Иванович, г. Москва, Российская Федерация

Контакты: e-mail: pr@nanobuild.ru, info@nanobuild.ru

ЗАМЕСТИТЕЛЬ ГЛАВНОГО РЕДАКТОРА – ИВАНОВ Леонид Алексеевич, канд. техн. наук, Российская инженерная академия, Международная инженерная академия, Центр новых технологий «НаноСтроительство», г. Москва, Российская Федерация

Контакты: e-mail: info@nanobuild.ru, l.a.ivanov@mail.ru

ШЕФ-РЕДАКТОР – ЕВСТИГНЕЕВА Юлия Анатольевна, член Союза журналистов России, г. Москва, Российская Федерация

Контакты: e-mail: info@nanobuild.ru, evstigneeva.ju@yandex.ru

НАЧАЛЬНИК ОТДЕЛА ДИЗАЙНА И ВЕРСТКИ – РЕЗНИЧЕНКО Андрей Сергеевич, индивидуальный предприниматель, г. Москва, Российская Федерация

Контакты: e-mail: info@nanobuild.ru, ras77222@yandex.ru

РУКОВОДИТЕЛЬ ГРУППЫ ПО ВНЕШНИМ СВЯЗЯМ – ПИСАРЕНКО Жанна Викторовна, д-р экон. наук, профессор кафедры управления рисками и страхования экономического факультета Санкт-Петербургского государственного университета, г. Санкт-Петербург, Российская Федерация

Контакты: e-mail: info@nanobuild.ru, z.pisarenko@spbu.ru

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Питер Дж. М. БАРТОШ, профессор, Королевский Университет Белфаста, Технический комитет по нанотехнологиям в строительных материалах РИЛЕМ (2002–2009 гг.), Шотландский центр по нанотехнологиям в строительных материалах (Университет Западной Шотландии), г. Белфаст, Великобритания

ФАЛИКМАН Вячеслав Рувимович, д-р материаловедения, Научно-исследовательский центр «Строительство», ассоциация «Железобетон», Международный союз экспертов и лабораторий по испытанию строительных материалов, систем и конструкций (РИЛЕМ), технический комитет Американского института бетона ACI 241 «Нанотехнологии в бетоне», г. Москва, Российская Федерация

БАЙ Вэньлун, д-р философии, Пекинский институт интеллектуальной собственности, г. Пекин, Китай

ФИГОВСКИЙ Олег Львович, д-р техн. наук, Израильский исследовательский центр Polymate, Nanotech Industries, Inc., г. Дейли-Сити, Калифорния, США; г. Мигдаль-ха-Эмек, Израиль

Фу ДЖЕНЬИ, д-р техн. наук, профессор, Уханьский технологический университет, Государственная главная лаборатория передовых технологий для синтеза и обработки материалов, г. Ухань, Китай

ИВАНОВ Леонид Алексеевич, канд. техн. наук, Российская инженерная академия, Международная инженерная академия, Центр новых технологий «НаноСтроительство», г. Москва, Российская Федерация

КАЛЮЖНЫЙ Сергей Владимирович, д-р хим. наук, профессор, ОАО «РОСНАНО», г. Москва, Российская Федерация

ХОЗИН Вадим Григорьевич, д-р техн. наук, профессор, Казанский государственный архитектурно-строительный университет, кафедра «Технологии строительных материалов, изделий и конструкций», г. Казань, Российская Федерация

КОРОЛЁВ Евгений Валерьевич, д-р техн. наук, Санкт-Петербургский государственный архитектурно-строительный университет, проректор по научной работе, г. Санкт-Петербург, Российская Федерация

ЛЫНЬКОВ Леонид Михайлович, д-р техн. наук, профессор, Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, кафедра «Защита информации», г. Минск, Беларусь

МАЛКИН Полад, д-р ф.-м. наук, Университет Бен-Гуриона в Негеве, StartUpLab, г. Беэр-Шева, Израиль

МЕЩЕРИН Виктор Сергеевич, д-р техн. наук, профессор, Технический университет Дрездена, Институт строительных материалов, г. Дрезден, Германия

СУРЕНДРА П. Шах, д-р техн. наук, профессор, Северо-Западный Университет, г. Эванстон, Иллинойс, США

ШЕВЧЕНКО Владимир Ярославович, д-р хим. наук, профессор, Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, Координационный совет по развитию нанотехнологий при Комитете Совета Федерации ФС РФ по науке, культуре, образованию, здравоохранению и экологии, г. Санкт-Петербург, Российская Федерация

СИКОРА Павел, доктор наук, Западно-Поморский технологический университет, факультет гражданского и экологического строительства, факультет общего гражданского строительства, г. Щецин, Польша

СОБОЛЕВ Константин Геннадиевич, профессор, Университет Висконсин-Милуоки, технический комитет Американского института бетона ACI 241 «Нанотехнологии в бетоне», г. Милуоки, Висконсин, США

ТЕЛИЧЕНКО Валерий Иванович, д-р техн. наук, профессор, Московский государственный строительный университет (Национальный исследовательский университет), г. Москва, Российская Федерация

УРХАНОВА Лариса Алексеевна, д-р техн. наук, профессор, Восточно-Сибирский государственный университет технологий и управления, кафедра «Производство строительных материалов и изделий», г. Улан-Удэ, Российская Федерация

ВАН Жунмин, д-р философии, профессор, Пекинский Центр передовых инноваций в области геномной инженерии материалов, Школа математики и физики Пекинского университета науки и технологий, Пекинская ключевая лаборатория магнито-фотоэлектрических композитов и интерфейсов, г. Пекин, Китай

СЮЙ ЛИ ДА, д-р философии, профессор, Университет Олд Доминион, Отдел информационных технологий; Институт инженеров по электротехнике и электронике (IEEE), г. Норфолк, Вирджиния, США

Журнал зарегистрирован как самостоятельное средство массовой информации в Федеральной службе по надзору в сфере связи и массовых коммуникаций Министерства связи и массовых коммуникаций Российской Федерации (свидетельство о регистрации средства массовой информации Эл № ФС77 – 35813 от 31 марта 2009 г.).

Учредитель и издатель – ООО «Центр Новых Технологий «Наностроительство», г. Королев, Московская область, Российская Федерация

Контакты: e-mail: l.a.ivanov@mail.ru

Адрес редакции: Российская Федерация, 125009, г. Москва, Газетный пер., дом 9, стр. 4

Контакты: e-mail: info@nanobuild.ru; **Сайт:** http://nanobuild.ru/

Дата выхода в свет № 1, Том 15, 2023: 20.02.2023 г.

ИЗДАЕТСЯ ПРИ ПОДДЕРЖКЕ



РОССИЙСКОЙ
ИНЖЕНЕРНОЙ АКАДЕМИИ



МЕЖДУНАРОДНОЙ
ИНЖЕНЕРНОЙ АКАДЕМИИ



УХАНЬСКОГО УНИВЕРСИТЕТА
ТЕХНОЛОГИЙ (КИТАЙ)



ПЕКИНСКОГО ИНСТИТУТА
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ
СОБСТВЕННОСТИ (КИТАЙ)

СОДЕРЖАНИЕ

ИЗДАТЕЛЬСКИЕ СВЕДЕНИЯ	2
------------------------------------	---

К АВТОРАМ И ЧИТАТЕЛЯМ

Журнал «Нанотехнологии в строительстве» (ISSN 2075-8545) включен в глобальный информационный проект CNKI (Китай)	5
---	---

ПРИМЕНЕНИЕ НАНОТЕХНОЛОГИЙ И НАНОМАТЕРИАЛОВ В СТРОИТЕЛЬСТВЕ

Боев Е.В., Исламутдинова А.А., Аминова Э.К. Разработка технологии получения антикоррозионных наноструктурированных полиалкениламидосукцинимидных покрытий в строительстве	6
Чайка Т.В., Гавриш В.М., Павленко В.И., Черкашина Н.И. Влияние высокодисперсного порошка смеси WC и TiC на свойства композиционных материалов.....	14

ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ И ИЗДЕЛИЙ

Массалимов И.А., Чуйкин А.Е., Массалимов Б.И., Мустафин А.Г. Новые защитные покрытия на основе наночастиц серы, полученных из полисульфида калия	27
---	----

ОБЗОР ИЗОБРЕТЕНИЙ В ОБЛАСТИ НАНОТЕХНОЛОГИЙ

Иванов Л.А., Сюй Л.Д., Писаренко Ж.В., Муминова С.Р., Милорадова Н.Г. Изобретения в области нанотехнологий и наноматериалов. Часть I	37
---	----

МЕЖДУНАРОДНОЕ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЕ СОТРУДНИЧЕСТВО

Уханьский технологический университет	48
---	----

ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ И ИЗДЕЛИЙ

Назаров В.Г., Дедов А.В., Бокова Е.С. Сжимаемость композиционного материала с волокнистым наполнителем и наноразмерной полиуретановой матрицей для дорожного и гидротехнического строительства	53
--	----

ПРИМЕНЕНИЕ НАНОТЕХНОЛОГИЙ И НАНОМАТЕРИАЛОВ В СТРОИТЕЛЬСТВЕ

Желдаков Д.Ю., Турсуков С.А., Синицин Д.А., Пудовкин А.Н., Парфенова А.А. Оценка долговечности наноструктуры волокон минеральной ваты с применением теории химической коррозии	59
--	----

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ УЧЕНЫХ И СПЕЦИАЛИСТОВ

Горбатова В.Н., Гордеева И.В., Дударева Т.В., Красоткина И.А., Никольский В.Г., Егоров В.М. Влияние активного порошка дискретно девулканизированной резины на низкотемпературные свойства битума	72
--	----

ПУБЛИКАЦИОННАЯ ЭТИКА	84
-----------------------------------	----

ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРОВ	88
----------------------------------	----

**The journal “Nanotechnology in Construction”
(ISSN 2075-8545) is included in the global
information project CNKI (China)**



China National Knowledge Infrastructure, CNKI is a global information project of the People's Republic of China (PRC), Tsinghua University (Beijing), and Tsinghua Tongfang Holdings, launched back in 1996. Tsinghua University (founded in 1911) – one of China's leading universities. Chinese President Xi Jinping graduated from this university.

At present, CNKI (China National Knowledge Infrastructure) is the largest academic database in China. CNKI resources are widely used by universities, research institutes, government agencies, analysis centers, companies, hospitals and public libraries around the world.

According to the official CNKI portal, currently more than 1,500 universities, research institutes, government organizations, companies and enterprises in 53 countries, including Russia, and more than 25,000 organizations in China itself are CNKI users.

The issues of the journal «Nanotechnology in construction» are planned to be published in CNKI database starting from № 1, 2020.



**Журнал «Нанотехнологии в строительстве»
(ISSN 2075-8545) включен в глобальный
информационный проект CNKI (Китай)**



Китайская национальная инфраструктура знаний (China National Knowledge Infrastructure, далее CNKI) – глобальный информационный проект Китайской Народной Республики (КНР), университета Циньхуа (Пекин) и холдинга Tsinghua Tongfang, начатый в 1996 году. Университет Циньхуа (основан в 1911 году) – один из ведущих университетов Китая, его окончил председатель КНР Си Цзиньпин.

На сегодняшний день CNKI (China National Knowledge Infrastructure) является крупнейшей академической базой в Китае. Ресурсы CNKI широко используются университетами, исследовательскими институтами, правительственными структурами, аналитическими центрами, компаниями, больницами и публичными библиотеками по всему миру.

По данным официального портала CNKI, в настоящее время пользователями CNKI являются более 1500 университетов, научно-исследовательских институтов, правительственных организаций, компаний и предприятий в 53 странах мира, в том числе в России, и более 25 тысяч организаций в самом Китае.

Планируется размещение в CNKI номеров журнала «Нанотехнологии в строительстве» начиная с № 1 2020 года.



Development of technology for obtaining anticorrosive nanostructured polyalkenylamide-succinimide coatings in construction

Evgeny V. Boev , Aigul A. Islamutdinova , Elmira K. Aminova* 

Branch of the Ufa State Petroleum Technological University in Sterlitamak, Sterlitamak, Russia

* Corresponding author: e-mail: k.elmira.k@yandex.ru

ABSTRACT: Introduction. At present, the use of polymer coatings in the protection of metallic materials and structures is becoming popular in the construction industry. It is especially important to obtain nanostructured polymer insulating materials with high anticorrosive properties in order to ensure the service life of the equipment of the fuel and energy complex. Technological equipment during the extraction, transportation, processing of petrochemical raw materials is subject to regular exposure to aggressive environments. Damage to production equipment causes annual environmental damage and human health and material burden on the enterprise. The introduction of heteroatoms into the structure of the polymer molecule helps to improve the physico-chemical characteristics of polymer coatings, in particular, to increase the protective properties, since natural and synthetic polymer compounds represent a large cluster of supramolecular structures located in a certain sequence. **Methods and materials.** A technology has been developed for obtaining new polymeric nanostructured alkenylsuccinimides with anticorrosive properties, which can be used as part of lubricating coatings in various industries, including construction. Alkenylsuccinimides were tested according to TS 38101147-77 for succinimide additives and showed compliance with their standards TS 38101247-77. **Results and discussions.** In the course of the research a resource-saving non-waste technology of obtaining a nanostructured polymer additive with polyamines as a nanostructuring base to provide an anticorrosive effect has been developed. **Conclusion.** The obtained compounds based on triethylenetetramine, tetraethylenepentamine, alkenylsuccinic anhydride can be used as effective polymeric anticorrosion additives in the processing of metal materials and structures in the construction industry.

KEYWORDS: polymeric nanostructured additives, construction metal structures, anticorrosive materials and coatings, triethylene-tetramine, tetraethylenepentamine, alkenylsuccinic anhydride.

FOR CITATION: Boev E.V., Islamutdinova A.A., Aminova E.K. Development of technology for obtaining anticorrosive nanostructured polyalkenylamide-succinimide coatings in construction. *Nanotechnologies in Construction*. 2023; 15(1): 6–13. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2023-15-1-6-13>. – EDN: ZWEACH.

INTRODUCTION

The structure of polymeric compounds has been widely studied and is unusually diverse both in its spatial structure and in the heteroatoms located in the polymer structure. The configuration and conformation of polymer formations, if we consider such structural elements of polymer systems as a ball, pack, globule, crystallite, can form much more complex ordered systems of supramolecular level. The presence of heteroatoms in the polymeric structure allows the physical and chemical properties of polymeric materials to change due to the distribution of electron density inside the polymer matrix, thereby forming a nanostructured polymeric protection of metal prod-

ucts and structures widely used in construction. Thus, we can conclude that a macroscopic polymeric body is characterized by a complex nanomolecular internal structure with a different arrangement of constituent elements in space and a different nature of interaction between them. These components of the polymer matrix differ in their properties not only due to the different arrangement of the various constituent elements, but also due to the nature of interaction between different groups of atoms.

The Russian Federation consumes 1.6 billion tons of metal per year in the following sectors (Table 1) in 2021 [1].

According to the sources studied, about 40–50% of the production equipment is operated in aggressive en-

Table 1
Metal consumption in the Russian Federation
by industry

Name of metal consumption industries	Metal consumption per year, %
Production sector	47
Transport	25
Agriculture	10
Construction (metal structures)	18
Total:	100

vironments, about 30% of the equipment operates in less acidic environments, and only 10% of the equipment does not require measures to protect the production equipment. Thus, the fuel and energy complex incurs metal losses by 30%, the petrochemical industry by 20%, agricultural equipment by about 15% and 5% of other industries [2, 3].

It can be confidently concluded that the technological equipment used at enterprises has long exhausted the planned resource and should be replaced [4–7]. Since failures of industrial equipment are one of the main causes of accidents at operating enterprises, timely replacement and modernization of existing installations and technologies will increase their service life. The following is an analysis of accidents and failures at industrial enterprises (Table 2).

Most of the failures of technological equipment are associated with the stream corrosion, especially the main pipelines are susceptible to this, where about 70% of accidents occur for this reason.

According to the source [4], the length of the pipelines is more than 150 thousand km, they have been in operation since the 1970s. Such a long period of use causes breakouts, fistulas, corrosion. Most industrial and petro-

leum equipment has long since exhausted its service life and is still in operation.

Thus, it is relevant to study the processes of corrosion of technological equipment, the selection of ways to protect it in order to reduce the loss of material and energy resources.

The main advantage of polymeric materials is their great resistance to both chemical and environmental influences. This explains the use of polymeric materials in almost all areas of science and technology. Due to its high chemical resistance, polymer materials are widely used for anticorrosive protection of building structures and products made of metal, reinforced concrete, lime and cement-lime plaster, etc.

The most common method of preventing corrosion of building structures is to treat the protected surface by spraying or coating of polymer compositions. For the most stable adhesion to the metal surface polymeric additives are often added to various paint materials. Thus, nanostructuring polymeric additives create so-called film-forming polymeric dispersions, where water acts as a dispersion medium, an example of such systems can be latex paints [8, 9].

Emulsion (latex) paints are especially recommended for covering lime or lime-cement plaster, particle board and fiberboard in the premises of cinemas, train stations, clubs and other premises of civil buildings. Such colorful compositions, in addition to the main film-forming component, contain additives of plasticizers, stabilizer and pigment. The polymer is mostly applied to the surface to be treated with either a brush or a spray gun. To protect equipment from corrosion at petrochemical plants a primer is used as a base and then coated with emulsion paints, polymer paints and others based on polychlorvinyl resin. [10, 11].

The main area of the Russian Federation is located in a temperate climate zone, which is characterized by a high percentage of humidity. Protecting the exterior walls of industrial and civil buildings from moisture is of great

Table 2
Causes of equipment failure of chemical and oil and gas systems

System	Cause of accidents, %				
	Corrosion	Marriage of construction and installation works, %	Marriage of materials	Mechanical damage	Violation of the operating mode
Petrochemical, oil refining industry and oil transportation	70	15	2	10	3
Oil and Gas Industry	36.7	10	13.3	13.9	26.1
In-field pipelines	95	2.8	0.8	0.6	0.8

importance to increase their durability. In this regard, the treatment of the exterior walls of buildings with silicone substances largely solves this problem. For example, the treatment of brick and plastered walls with silicone materials gives the masonry hydrophobic properties, protects it from corrosion and at the same time preserves their ability to “breathe”.

Most silicone materials are used by dissolving in organic solvents as compounds such as alkylsiliconates of alkali metals. The process of protecting equipment in terms of physical and chemical processes involves the interaction of alkylsiliconate salts with carbon dioxide in the air. This reaction is characterized by the formation of sodium and potassium carbonates and insoluble polymeric compounds based on alkylsiliconates that can exhibit hydrophobic properties on the surface of the treated metalwork.

A very effective way to protect building structures and structures from corrosion is to cover them with polymer materials. The high chemical resistance of such cladding significantly increases the durability of tanks, baths and pipelines operating in aggressive environments. For this purpose, mainly sheets and films made of polyvinyl chloride and polyethylene are used. Polypropylene compositions are also used, which are applied with a spray gun. Fiberglass in the form of smooth or wavy sheets is also used as facing polymer materials for corrosion protection.

Penetration of aggressive medium molecules into the metal structure is explained by diffusion processes, causing unwanted processes of swelling, rusting, formation of ulcers, cracks and other damages. These damages have a synergistic effect, causing a simultaneous combination of processes of physical and mechanical effects on the protected surface. Formed microcracks, ruptures and ulcers over the period of operation increase and lead to the destruction of technological equipment and, thus, to additional significant material costs.

During the operation of polymer anticorrosive coatings, processes of diffusion of aggressive media, swelling to dissolution and chemical reactions can occur in them. These destruction processes occur, as a rule, simultaneously in various combinations and lead to changes in the physical and mechanical properties of polymer coatings. A significant influence on the change in the properties of polymer materials and their aging has the effect of aggression in the stressed state of the protective coating. It has been established, for example, that microcracks occur on the surface of polymer materials under conditions of simultaneous exposure to an aggressive environment and mechanical stress, which then gradually increase. At the same time, polymer coatings have proven themselves positively in construction as anticorrosive materials.

The developed samples of nano-containing polymeric alkyl succinimides can also be used as an effective additive to lubricating coatings in various industries, including

construction. Alkenylsuccinimides were tested according to TS 38101147-77 for succinimide additives and showed compliance with their standards TS 38101247-77. Also, succinimide additives can be used to create nanostructured polymer coatings as an anticorrosive protection of metal structures in construction.

Most additives of the succinimide type, while possessing detergent and dispersant properties, do not improve the anti-corrosion properties of lubricating oils. Therefore, it is quite often necessary to use these additives in compositions with anticorrosive materials and it is recommended to use antimony dialkyl dithiocarbamates, 2,2'-diphenylcarboxylic acid, zinc dialkyl dithiophosphates or introduce phosphorus, boron, sulfur atoms into the succinimide additive [12].

The preparation of alkenylsuccinimides by the reaction of alkenyl-substituted succinic acid or its anhydride (>90% of the C_{10–30} alkyl substituent with a mixture of amines in a molar ratio of 1:0.8–1.5 at a temperature of 125–135°C in the presence of an aromatic solvent for 3.5 hours with subsequent filtration of the product. At the first stage, the alkylation of maleic anhydride (MA) with polyalphaolefins is carried out at 150–250°C for 15 hours. Up to 10% (per alkenylsuccinimide) polyglycol alkyl phenol formaldehyde resin is added to prevent haze. As amines, a mixture containing 5–70% amino-ethyl-ethanolamine, 5–30% aminoethylpiperazine, 0–25% triethylenetetramine (TETA), 0–20% hydroxyethylpiperazine, 0–10% diethylenetriamine (DETA), 10–15% oligomers of these amines are used [13–14].

Succinimide additives, having an effective detergent and dispersing force, and, as noted above, exhibit an anti-corrosion effect. These additives are usually used in compositions with anticorrosion agents [15–22].

METHODS AND MATERIALS

The reaction of formation of ASA (alkenylsuccinic anhydride) from MA (maleic anhydride) and olefin is carried out in the environment of aromatic hydrocarbons (toluene, etc.). The regeneration of aromatic hydrocarbons requires the use of additional equipment, the process is lengthy and environmentally unsafe. In this work, toluene is used as a solvent. The obtained alkenylanthalic anhydride is a viscous transparent light yellow liquid with the concentration of the main substance up to 85%. Products produced on the basis of alkenylanthalic anhydride are excellent dispersants in motor oils, emulsifiers of industrial explosive emulsions, corrosion inhibitors, etc.

Practical significance of the research lies in the development of modern demanded nanostructured additive with the aim of import substitution. The developed technology of polymeric additive production on the basis of alkylsuccinimides will increase the line of anticorrosive

lubricating polymeric materials of domestic production and exclude the dependence on foreign supplies.

It is shown that the condensation of individual PEPA (polyethylene polyamine) or a technical mixture of PEPA with butyric (BA), isobutyric (IBA), oleic (OA), stearic acids (SA) or stearin (a mixture of stearic and palmitic acids) in at a molar ratio of 1:1 at a temperature of 160–190°C for 4–6 hours in a molar ratio of amine: acid = 1–1.1:1 followed by the interaction of the obtained mono-amides (amidoamine) with substituted succinic anhydride in the medium of industrial oils brand I-20A or I-40A (GOST 20799-88 with amendments 1–5) first at a temperature of 25–29°C for 0.5 hours, then at 110–115°C for 0.5–1 hours and kept at 145–150°C for 3–4 hours in a molar ratio of anhydride : amidoamine = 1:1.1–1.4 led to the production of amidoimidovalkenylsuccinic acid with yields of 92.8–98.2%.

The substituted succinic anhydride described in the patent document is used as the alkenyl succinic anhydride [19].

When studying the protective anti-corrosion properties of the compounds under study, three main methods are used. The most objective is gravimetric or weight method, which consists in changing the weight of the studied object (steel samples) before and after exposure to aggressive medium at different temperatures. In practice, this method consists in direct immersion of the studied object in technological equipment.

The express method is electrochemical, which consists in the use of laboratory equipment to measure the rate of corrosion in electrolyte solutions.

The resistometric method consists in the study of the dependence of the reduction of the cross-section of the equipment and the increase of electrical resistance. The advantage of the method is the possibility of continuous monitoring of metal corrosion processes in time not only in electrolyte solutions, but also in organic solutions, in air, gases and soil.

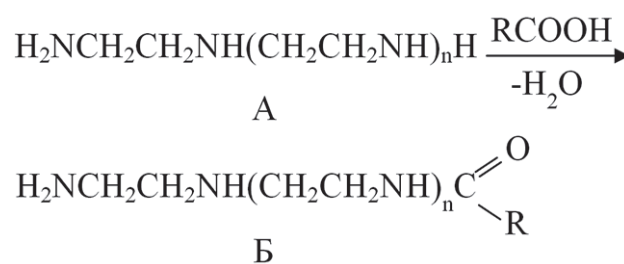
RESULTS

In the scientific work an analytical review of succinimide-based inhibitory compositions was carried out. Analysis of the literature data confirms the assumption that polymeric nanostructured additives containing such groups as carboxyl, succinimide, various heteroatoms (nitrogen, oxygen) can exhibit high adhesive properties, increase the chemical resistance and durability of the system.

The research part is to develop a methodology for the synthesis of succinic acid amidoimides. The result of the study is to obtain fifteen samples of succinimide additives, which were investigated for anticorrosive properties. The obtained compounds were isolated as individual compounds in quantitative yield.

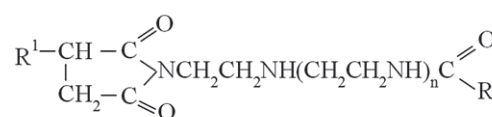
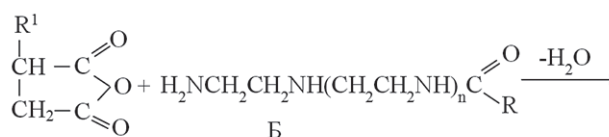
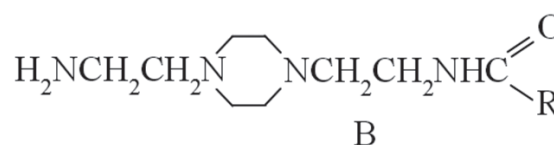
DETA, N, N'-bis – (β-aminoethyl)piperazine (bis-AEP), TETA and ethylenediamine (EDA) are used as individual PEPA to obtain amidoimides. PEPA technical mixture contains, wt. %: H₂O – 0.1–0.5; EDA – 0.05–0.2; piperazine – 0.2–0.4; N-AEP – 2.5–3.5; DETA – 25–35; bis-AEP – 15–20; TETA – 30–35; TEPA and other higher amines – the rest.

Amidoimides of alkenylsuccinic acid are given below:



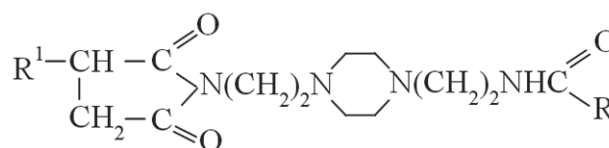
where R = (CH₂)₂CH₃, CH(CH₃)₂, C₁₇H₃₃, C₁₇H₃₅

or



1-9, 13-15

or



10-12, (B)

Compound 1, R = (CH₂)₂CH₃, n = 1 [amidoimide (AI) based on DETA, BA and alkenylsuccinic anhydride (ASA)];

Compound 2, R = CH(CH₃)₂, n = 1 [AI based on DETA, IBA and ASA];

Compound 3, R = C₁₇H₃₃, n = 1 [AI based on DETA, OA and ASA];

Compound 4, R = (CH₂)₂CH₃, n = 2 [AI based on TETA, BA and ASA];

Compound 5, $R = CH(CH_3)_2$, $n = 2$ [AI based on TETA, IBA and ASA];

Compound 6, $R = C_{17}H_{33}$, $n = 2$ [AI based on TETA, OA and ASA];

Compound 7, $R = (CH_2)_2CH_3$, $n = 3$ [AI based on TEPA, BA and ASA];

Compound 8, $R = C_{17}H_{33}$, $n = 3$ [AI based on TEPA, OA and ASA];

Compound 9, $R = C_{17}H_{33}$, $n = 3$ [AI based on TEPA, SA and ASA];

Compound 10, $R = (CH_2)_2CH_3$, $n = 3$ [AI based on bis-AEP, BA and ASA];

Compound 11, $R = C_{17}H_{33}$, $n = 3$ [AI based on bis-AEP, OA and ASA];

Compound 12, $R = C_{17}H_{35} + C_{19}H_{31}$ (1:1), $n = 3$ [AI based on bis-AEP, SA, PA and ASA];

Compound 13, $R = (CH_2)_2CH_3$, $n = 0$ [AI based on EDA, OA and ASA];

Compound 14, $R = CH(CH_3)_2$, $n = 0$ [AI based on EDA, IBA and ASA];

Compound 15, $R = CH(CH_3)_2$, $n = 1-3$ [AI based on PEPA, EPA and ASA];

DISCUSSION

The obtained nanostructured polyalkylsuccinimide compounds can be used as effective additives with high protective anti-corrosion properties in paint and varnish materials, construction mixtures used for internal and external coating of construction materials subjected to corrosion damage. The positive point of this work is that in the process of obtaining the final product aromatic hydrocarbons (toluene, benzene, etc.) are not used as solvents, but lubricating synthetic oils are used. This helps to reduce the cost of the final product and exclude the stage of solvent recycling from the process chain, which reduces the environmental burden of production.

The IR spectra of the obtained amidoimides have absorption bands at 1645 cm^{-1} , characteristic of the amide group, at 1720 and 1780 cm^{-1} , characteristic for the $C=O$ group in five-membered imides.

The obtained samples were examined on the basis of physico-chemical characteristics of the compounds obtained (1–15), according to which the amine number varies from 21–24 mg HC1 per 1 g, which can be used

Table 3

Indicators of the physico-chemical properties of the obtained amidoimides

Sample	Parameters							
	Amine number, mg HC1 per 1 g of additive, not less than 20	Acid number, mg KOH per 1 g of additive, not more than 4.0	Mass fraction of nitrogen in additive, %, not less than 2.4	Mass fraction of mechanical impurities, %, no more than 0.06	Mass fraction of water, %, no more than 0.1	Mass fraction of active substance, %, not less than 40.0	Mass fraction of free polyamines, %, not more than 0.2	Flash point determined in an open crucible, °C, not less than 160
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	24.2	2.3	2.6	0.02	0.02	44.2	0.1	172
2	24.8	2.9	3.3	0.04	0.03	45.9	0.16	185
3	22.1	2.9	2.8	0.04	0.08	42.2	0.1	170
4	21.0	3.2	2.7	0.03	0.02	46.3	0.14	182
5	26.8	2.8	2.5	0.04	0.05	46.6	0.08	185
6	22.4	2.8	2.7	0.04	0.06	43.3	0.09	173
7	22.5	3.0	3.0	0.05	0.05	45.1	0.08	175
8	24.6	3.1	2.8	0.06	0.08	46.4	0.07	180
9	22.0	3.6	2.5	0.02	0.07	42.6	1.12	166
10	25.7	2.2	3.2	0.01	0.08	48.2	1.11	177
11	25.3	2.9	3.1	0.02	0.06	46.6	0.18	176
12	24.9	2.7	3.2	0.04	0.09	46.7	0.16	170
13	21.2	2.9	2.5	0.01	0.03	41.0	0.15	163
14	21.4	2.8	2.4	0.03	0.04	42.0	0.16	162
15	24.6	8.8	2.8	0.02	0.04	46.2	0.13	174

as roofing and corrosion-resistant materials and coatings (Tables 3 and 4).

According to the table, the physico-chemical parameters of the compounds obtained differ slightly.

During the study of the corrosion resistance properties of the synthesized compounds in acid medium in the absence of application of nanostructured polymer system to the metal surface of the studied object, the corrosion rate was 0.8 mm/year. It should be noted that when the inhibiting material was applied to the metal plate, it was possible to reduce the corrosion rate over time to 0.01 mm/year. Thus, the average protection rate was 97.3% (Table 4).

The gravimetric method for determining the corrosion rate was carried out in a cell filled with the medium

under study. The samples (metal plates St3) were in a suspended state at the same time. The weights of the samples were measured before and after the test, which made it possible to determine the rate of corrosion by weight loss.

The tests were conducted for 2 hours: the average corrosion rate in the environment without the addition of the sample alkylsuccinimide nanostructuring additive was 4.35 mm/year, in the presence of IR with a dosage of 0, 5, 10, 20, 30, 40, 50 mg/l – 0.108 mm / year. The protective effect of corrosion inhibitor determined by weight loss of control samples in the absence and in the presence of corrosion inhibitor. Also the degree of protection of the samples obtained was studied at the temperatures of aggressive environment at 20°C and 40°C.

Table 4

Results of studies of the obtained samples for inhibitory capacity

Ser. No.	The composition of the corrosion inhibitor	Mole ratio	Inhibitor dosage, mg/l	Degree of protection, %
1	2	3	4	5
1	diethylene triamine: butyric acid:amide: alkenylanthalic anhydride	1:1:1,1:1	50	98.8
2	diethylene triamine: isobutyric acid:amide: alkenylanthalic anhydride	1,05:1:1:1	50	99.3
3	diethylene triamine:oleic acid:amide: alkenylanthalic anhydride	1,1:1:1:1	30	98.5
4	triethylenetetramine: butyric acid:amide: alkenylanthalic anhydride	1:1:1:1	50	99.2
5	triethylenetetramine: isobutyric acid:amide: alkenylanthalic anhydride	1:1:1,4:1	50	99.1
6	triethylenetetramine:oleic acid:amide: alkenylanthalic anhydride	1:1:1:1	50	99.1
7	triethylene polyamine: butyric acid:amide: alkenylanthalic anhydride	1:1:1:1	50	99.3
8	triethylene polyamine: oleic acid:amide: alkenylanthalic anhydride	1:1:1:1	50	98.3
9	triethylenpolyamine:stearic acid:amide: alkenylanthalic anhydride	1:1:1:1	30	97.2
10	di-aminoethylpiperazine: butyric acid:amide: alkenylanthalic anhydride	1:1:1,3:1	30	99.4
11	di-aminoethylpiperazine:oleic acid:amide: alkenylanthalic anhydride	1:1:1:1	50	99.5
12	di-aminoethylpiperazine: stearic acid:amide: alkenylanthalic anhydride	1:1:1:1	50	98.2
13	ethylenediamine: butyric acid:amide: alkenylanthalic anhydride	1:1:1:1	50	95.4
14	ethylenediamine: isobutyric acid:amide: alkenylanthalic anhydride	1:1:1:1	50	95.3
15	polyethylene polyamine: isobutyric acid:amide: alkenylanthalic anhydride	1:1:1:1	50	99.15

At 25°C the corrosion rate is 4.35 mm/year, at 20°C it is 4.81 mm/year, at 40°C it is 4.4 mm/year. Thus, there is an increase in the corrosion rate with increasing temperature.

The results of studies of the obtained samples for inhibitory capacity are presented in Table 4.

CONCLUSION

As a result of scientific research polyalkylsuccinimide compounds were synthesized, physical and chemical

properties and anticorrosive activity were studied. The advantage of the method is the most environmentally friendly way of producing succinimide additives without the use of aromatic solvents. The obtained compounds have polymer-binding characteristics, this property will increase the degree of adhesion of the coating with the surface of the metal structure. The obtained fifteen samples of polymeric nanostructured alkylsuccinimide additives exhibit high corrosion activity and can be used to protect industrial equipment and metal building structures from corrosion.

REFERENCES

1. Semenova I.V., Florianovich G.M., Khoroshilov A.V. *Corrosion and corrosion protection*. Moscow: Fizmatlit; 2002.
2. Burlov V.V., Parputs I.V. Features and types of corrosion destruction of metal equipment of primary oil refining plants. *Protection of metals*. 2005;41(1): 1–6.
3. Mamulova N.S., Sukhotin M., Sukhotina L.P., Florianovich G.M., Yakovlev A.D. *All about corrosion: handbook*. St. Petersburg: Himizdat; 2000.
4. Burlov V.V., Altsybeeva A.I., Parputs I.V. *Corrosion protection of refinery equipment*. St. Petersburg: Chemical Publishing House; 2005.
5. Burlov V.V., Parputs T.P., Parputs I.V. Corrosion cracking of austenitic welds of oil refining equipment made with a cladding layer of 08X13 steel. *Corrosion: materials, protection*. 2004; 7: 22–25.
6. Burlov V.V., Parputs I.V. Features and types of corrosion destruction of metal equipment of primary oil refining plants. *Protection of metals*. 2005; 41(1):1–6.
7. Kotlyarevsky V.A., Shatalov A.A., Khanukhov H.M. *Safety of tanks and pipelines*. Moscow: Publishing House Economics and Informatics; 2000.
8. Boev E.V., Islamutdinova A.A., Aminova E.K. Method of acquiring calcium silicate for construction. *Nanotechnologies in Construction*. 2021; 13(6):350–357.
9. Boev E.V., Islamutdinova A.A., Aminova E.K. Acquiring the retainer for waterproofing road bitumen. *Nanotechnologies in Construction*. 2021; 13(6): 319–327.
10. Ildarkhanova F.I., Bogoslovsky K.G. Choice of paint coatings for long-term anticorrosion protection of metal structures in the oil and gas industry. *Territory of Neftegaz*. 2013; 6: 85.
11. Semenova I.V. et al. *Corrosion and corrosion protection*. M.: Fizmatlit; 2002.
12. Bazhenov S.L. et al. *Polymer composite materials: strength and technology*. Dolgoprudny: Intellect; 2010.
13. Fomin G.S. *Corrosion and corrosion protection. Encyclopedia of International Standards*. Moscow: Protektor; 2013.
14. Kuliyeu A.M. *Chemistry and technology of additives to oils and fuels*. M.: Chemistry; 1985.
15. US Patent No. 4863487. MKISIOI 1/22; RZHX 16P213P. 1990.
16. Ostroverkhov V.G., Glavati O.L., Chermenin P.L. Succinimide additives based on the C18–C40 fraction of products of high-temperature oligomerization of ethylene. *Chemistry and technology of fuels and oils*. 1982; 5: 24–27.
17. Harun Ya.E., Glavati O.L., Glavati E.V., Turchin G. V., Bugai B. I., Puchkovskaya G. A., Gavrilko T. A. The influence of the structure of oligobutenes on the high-temperature dispersing properties of succinimide additives // *Chemistry and technology of fuels and oils*. 1979; 2: 14–17.
18. Application 433079 FRG 1993. Additive to lubricating oils and motor fuels based on the reaction products of copolymers with amines. RathHansPeter.
19. RF Patent No. 2502748. A method for obtaining amidoimidovalkenylantaric acid. Zagidullin R.N., Mustafin A.G., Dmitrieva T.G., Zagidullina G.R., Bul. No. 36, 2013.
20. RF Patent No. 2502747. A method for obtaining amidoimidovalkenylantaric acid. Zagidullin R.N., Mustafin A.G., Zagidullina G.R. Byull. No. 36, 2013.
21. Copyright certificate of the USSR No. 455142. A method for obtaining alkenylsuccinimides. Gorunya.E., Sklyar V.T., Glavati O.L., Byull. No. 48, 1974.
22. RF Patent No. 2296134. A method for obtaining alkenylantaric acid imides. Zagidullin R.N., Dmitriev Yu.K., Lyakumovich A.G., Pub. 27.03.2007.

INFORMATION ABOUT AUTHORS

Evgeny V. Boev – Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor, Associate Professor of the Department of General Chemical Technology, Deputy Director for studies and pedagogical work, branch of the Ufa State Petroleum Technological University in Sterlitamak, Republic of Bashkortostan, Russia, 9196011116@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9255-6142>

Aigul A. Islamutdinova – Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor, Associate Professor of the Department of General Chemical Technology, branch of the Ufa State Petroleum Technological University in Sterlitamak, Republic of Bashkortostan, Russia, aygul_ru@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3104-2097>

Elmira K. Aminova – Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor, Associate Professor of the Department of General Chemical Technology, branch of the Ufa State Petroleum Technological University in Sterlitamak, Republic of Bashkortostan, Russia, k.elmira.k@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3105-3477>

CONTRIBUTION OF THE AUTHORS

The authors contributed equally to this article.

The authors declare no conflict of interest.

The article was submitted 12.12.2022; approved after reviewing 18.01.2023; accepted for publication 26.01.2023.

Научная статья

УДК 547.461.4:678.745.2:678.746.52

<https://doi.org/10.15828/2075-8545-2023-15-1-6-13>

CC BY 4.0

Разработка технологии получения антикоррозионных наноструктурированных полиалкениламидосукцинимидных покрытий в строительстве

Евгений Владимирович Боев , Айгуль Акрамовна Исламутдинова , Эльмира Курбангалиевна Аминова* 

Филиал Уфимского государственного нефтяного технического университета в г. Стерлитамаке, Стерлитамак, Россия

* Автор, ответственный за переписку: e-mail: k.elmira.k@yandex.ru

АННОТАЦИЯ: Введение. В настоящее время популярным становится применение в строительстве полимерных покрытий при защите металлических материалов и конструкций. Особенно важным является получение наноструктурированных полимерных изолирующих материалов, обладающих высокими антикоррозионными свойствами, с целью обеспечения срока службы оборудования топливно-энергетического комплекса. Технологическое оборудование при добыче, транспортировке, переработке нефтехимического сырья подвержено регулярному воздействию агрессивных сред. Повреждение производственного оборудования ежегодно наносит экологический ущерб на окружающую среду, и здоровье человека, и материальную нагрузку на предприятие. Введение гетероатомов в структуру молекулы полимера способствует улучшению физико-химических характеристик полимерных покрытий, в частности, повышению защитных свойств, так как природные и синтетические полимерные соединения представляют собой большой кластер образований надмолекулярного строения, находящихся в определенной последовательности. **Методы и материалы.** Предложена новая эффективная схема технологии получения азотсодержащих полимерных наноструктур. Синтезированные образцы показали высокую антикоррозионную активность. Рассмотрена возможность применения их в качестве наноструктурирующей добавки к смазочным покрытиям, что позволит повысить устойчивость металлоконструкций к воздействию агрессивных сред в различных областях промышленности, в том числе и в строительстве. Полученные алкенилсукцинимидсодержащие образцы испытаны согласно техническому условию на сукцинимидную присадку С-5А (ТУ 38101247-77), все образцы соответствуют нормам. **Результаты и обсуждения.** В ходе исследования разработана ресурсосберегающая безотходная технология получения наноструктурированной полимерной добавки, имеющей в своей структуре полиамины как наноструктурирующую основу, обеспечивающую антикоррозионный эффект. **Заключение.** Полученные нанополимерные соединения на основе триэтилентетрамина, тетраэтиленпентамина, алкенилянтарного ангидрида предлагается реализовывать на рынке в качестве эффективных полимерных антикоррозионных добавок при обработке металлических материалов и конструкций в строительной отрасли.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: полимерные наноструктурированные добавки, строительные металлоконструкции, антикоррозионные материалы и покрытия, триэтилентетрамин, тетраэтиленпентамин, алкенилянтарный ангидрид.

ДЛЯ ЦИТИРОВАНИЯ: Боев Е.В., Исламутдинова А.А., Аминова Э.К. Разработка технологии получения антикоррозионных наноструктурированных полиалкениламидосукцинимидных покрытий в строительстве // Нанотехнологии в строительстве. 2023. Т. 15, № 1. С. 6–13. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2023-15-1-6-13>. – EDN: ZWEACH.

ВВЕДЕНИЕ

Структура полимерных соединений широко изучена и необыкновенно многообразна как по своему пространственному строению, так и по гетероатомам, находящимся в структуре полимера. Конфигурация и конформация полимерных образований,

если рассматривать такие структурные элементы полимерных систем, как клубок, пачка, глобула, кристаллит, могут образовывать гораздо более сложные упорядоченные системы надмолекулярного уровня. Наличие гетероатомов в полимерной структуре позволяет изменять физико-химические свойства полимерных материалов за счет распределения элект-

© Боев Е.В., Исламутдинова А.А., Аминова Э.К., 2023

тронной плотности внутри полимерной матрицы, тем самым образуя наноструктурированную полимерную защиту металлических изделий и конструкций, широко применяемых в строительстве. Таким образом, можно сделать вывод, что полимерная система представляет собой сложную структуру наномолекулярных образований, находящихся в определенной последовательности в пространстве. Данные компоненты полимерной матрицы отличаются по своим свойствам не только за счет различного расположения различных составляющих элементов, но и характером взаимодействия различных групп атомов.

Российская Федерация на 2021 год потребляет 1,6 млрд т металла в год по следующим отраслям (табл. 1) [1]:

Согласно изученным источникам, примерно в 40–50% работа производственного оборудования ведется в агрессивных средах, около 30% оборудования работает в менее кислотных средах и только 10% работы оборудования не требует мер по защите про-

изводственного оборудования. Так, топливно-энергетический комплекс несет потери металла на 30%, нефтехимическая промышленность на 20%, оборудование сельского хозяйства – около 15% и 5% – остальные отрасли [2, 3].

Можно уверенно сделать вывод, что технологическое оборудование, используемое на предприятиях, давно исчерпало плановый ресурс и должно быть заменено [4–7]. Так как отказы промышленного оборудования являются одной из основных причин аварий на действующих предприятиях, своевременная замена и модернизация действующих установок и технологий позволит увеличить срок их службы. Ниже приведен анализ аварий и отказов на промышленных предприятиях (табл. 2).

Большинство отказов технологического оборудования связано с ручейковой коррозией, особенно этому подвержены магистральные трубопроводы, где примерно 70% аварий происходит по этой причине.

По данным источника [4], протяженность магистралей более 150 тыс. км., эксплуатируются они с 1970-х гг. Такой долгий срок применения вызывает прорывы, свищи, коррозию. Большинство промышленного и нефтяного оборудования уже давно исчерпало свой срок службы и до сих пор находится в эксплуатации.

Таким образом, актуальным является изучение процессов коррозии технологического оборудования, подбор способов его защиты с целью снижения потерь материальных и энергетических ресурсов.

Основным преимуществом полимерных материалов является большая устойчивость как к химическому воздействию, так и к воздействию окружающей среды. Этим объясняется использование полимерных материалов практически во всех областях науки и техники. Полимерные соединения используют для обеспечения антикоррозионной защиты металло-

Таблица 1

Потребление металла в РФ по отраслям промышленности

Наименование отраслей потребления металла	Потребление металла в год, %
Промышленность	47
Транспорт	25
Сельское хозяйство	10
Строительство (металлоконструкции)	18
Итого:	100

Таблица 2

Причины аварий на нефтехимических производствах

Система	Причина аварий, %				
	Коррозия	Брак строительно-монтажных работ, %	Брак материалов	Повреждения механического характера	Нарушение режима эксплуатации
Нефтехимическая, нефтеперерабатывающая промышленность	70	15	2	10	3
Нефтегазовая промышленность	36,7	10	13,3	13,9	26,1
Внутрипромысловые трубопроводы	95	2,8	0,8	0,6	0,8

конструкций, в качестве добавок в железобетонной промышленности, строительных материалах, лакокрасочной промышленности и др.

Наиболее распространенным методом предотвращения коррозии строительных металлоконструкций является обработка защищаемой поверхности методом напыления или покрытием полимерсодержащих композиций. Для наиболее устойчивого сцепления с поверхностью металла полимерные добавки зачастую добавляются в различные лакокрасочные материалы. Таким образом, наноструктурирующие полимерные добавки создают так называемые пленкообразующие полимерные дисперсии, где в качестве дисперсионной среды выступает вода, примером таких систем могут служить латексные краски [8, 9].

Латексные или эмульсионные краски чаще всего используются для покрытия поверхностей, обработанных различными видами штукатурки, и древесных покрытий. Основными объектами, на которых проводятся, используются такие покрытия, являются больницы, кинотеатры, образовательные учреждения и другие помещения гражданских зданий. Кроме полимерной добавки, такие краски могут содержать различные красящие пигменты, пластификаторы и стабилизаторы. Полимер преимущественно наносят на обрабатываемую поверхность либо кистью, либо пистолетом-распылителем. Для защиты оборудования от коррозии на нефтехимических предприятиях используют грунтовку в качестве основы и далее покрывают эмульсионными красками, полимерными и другими, на основе полихлорвиниловой смолы [10, 11].

Основная площадь Российской Федерации находится в зоне умеренного климата, который характеризуется высоким процентом влажности. В связи с этим большинство металлических конструкций любого вида оборудования подвержено воздействию кислой среды и тем самым снижению их жизнеспособности. Таким образом, вопросы обработки и защиты металлоконструкций на основе силикона позволяют решить проблему большинства отраслей промышленности нашей страны. Обработка контактных поверхностей полимерсодержащими материалами создает гидрофобную среду между воздействующей средой и защищаемой поверхностью, что позволит им «дышать».

Большинство силиконовых материалов используют, растворяя в органических растворителях в качестве таких соединений, как алкилсиликонаты щелочных металлов. Процесс защиты оборудования с точки зрения физико-химических процессов заключается во взаимодействии солей алкилсиликонатов с углекислым газом, содержащимся в воздухе. Данная реакция характеризуется образованием карбонатов натрия и калия и нерастворимых поли-

мерных соединений на основе алкилсиликонатов, способных проявлять гидрофобные свойства на поверхности обработанной металлоконструкции.

На современном этапе защиты зданий, строительных сооружений, оборудования и др. технология с применением наноструктурированных облицовочных других материалов является наиболее эффективным и универсальным способом защиты. Подобные наносодержащие добавки в антикоррозионные покрытия создают физико-химическую стойкость и тем самым увеличивают жизненный цикл промышленных реакторов, оборудования, труб. В качестве основного компонента таких покрытий являются различные карбоксилсодержащие полимерные материалы, например, поливинилхлорид, полипропилен и полиэтилен. Известно, что силикатная промышленность тоже является одним из поставщиков защитных материалов на отечественный рынок, так как стеклопластики обладают гладкой поверхностью, пластичностью, но одним из серьезных недостатков данных покрытий является их низкая морозостойкость.

Проникновение молекул агрессивной среды в металлоконструкцию объясняется процессами диффузии, вызывая нежелательные процессы набухания, ржавления, образования язв, трещин и других повреждений. Данные разрушения имеют синергетический эффект, вызывая одновременное сочетание процессов физического и механического воздействия на защищаемую поверхность. Образующиеся микротрещины, разрывы и язвы с течением периода эксплуатации возрастают и приводят к разрушению технологического оборудования и, тем самым, к дополнительным существенным материальным затратам.

Полимерные покрытия кроме ингибирующего эффекта обладают еще и смазочными свойствами, поэтому изучение подобных соединений в последнее время вызывает большой интерес исследователей.

Разработанные образцы наносодержащих полимерных алкилсукцинимидов также могут быть использованы в качестве эффективной добавки к смазочным покрытиям в различных областях промышленности, в том числе и в строительстве. Также сукцинимидные добавки могут применяться для создания наноструктурированных полимерных покрытий в качестве антикоррозионной защиты металлоконструкций в строительстве.

В периодической научной печати известны сукцинимиды, обладающие поверхностно-активными свойствами, но низкой защитной способностью в составе смазок [12].

Прототипом работы является изученная реакция янтарной кислоты с ангидридом янтарной кислоты в соотношении 1:1,5 соответственно, в результате

которой был получен алкенилсукцинимид с практическим выходом более 90%. Условия синтеза: температура 135°C, растворитель хлороформ, время реакции 4 ч, продукт выделен из реакционной смеси фильтрацией. Синтез состоит из двух последовательных стадий. Первая стадия характеризуется такими параметрами, как температура 200°C, время реакции 15 часов, стабилизирующая добавка — полигликольалкилфенолформальдегидная смола (10% от реакционной массы). На второй стадии вводят амины: 50% аминоэтилэтаноламина, 20% аминоэтилпиперазина, 10% триэтилентетрамина, 8% гидроксипиперазина, 7% диэтилентриамина [13, 14].

Таким образом, анализ литературных источников показал, что сукцинимиды обладают гидрофобными свойствами, поверхностно-активными и антикоррозионными свойствами. Добавки на их основе могут применяться в качестве компаундов при производстве ингибиторов коррозии, смазочных материалов, лаков, красок, эмульсий, стабилизаторов, пластификаторов и др. [15–22].

МЕТОДЫ И МАТЕРИАЛЫ

Исходным реагентом процесса синтеза алкенил-янтарного ангидрида является малеиновый ангидрид и непредельный углеводород, в качестве растворителя могут быть использованы ароматические углеводороды (толуол, бензол, ксилолы и т.д.). В данной работе в качестве растворителя используется толуол. Полученный алкенил-янтарный ангидрид представляет собой вязкую прозрачную светло-желтого цвета жидкость с концентрацией основного вещества до 85%. Продукты, произведенные на основе алкенил-янтарного ангидрида, являются превосходными диспергаторами в моторных маслах, эмульгаторами промышленных взрывчатых эмульсий, ингибиторами коррозии и т.д.

Практическая значимость исследований заключается в разработке современной востребованной наноструктурированной добавки с целью импортозамещения. Разработанная технология получения полимерной добавки на основе алкисукцинимидов позволит увеличить линейку антикоррозионных смазочных полимерных материалов отечественного производства и исключить зависимость от зарубежных поставок.

Взаимодействие полиэтиленполиамина с карбоновыми кислотами, такими, как масляная, изомасляная, олеиновая, стеариновая и пальмитиновая в эквимолярном соотношении вели при температуре 170°C, время реакции 5 ч.

Следующий этап заключался во взаимодействии полученного амидоамина с янтарным ангидридом также в эквимолярных количествах в среде синте-

тического масла марки И-20А. Реакционную массу перемешивали при комнатной температуре в течение 1 ч, далее температуру реакции повысили до 120°C в течение 1 ч. Завершающую стадию синтеза вели при температуре 150°C в течение 4 ч, выход целевого продукта составил 95% [19].

При изучении защитных антикоррозионных свойств исследуемых соединений используют три основных способа. Наиболее объективным является гравиметрический или весовой, заключающийся в изменении веса исследуемого объекта (стальных образцов) до и после воздействия агрессивной среды при различных температурах. На практике данный способ заключается в непосредственном погружении исследуемого объекта в технологическое оборудование.

Экспресс-методом является электрохимический, заключающийся в применении лабораторного оборудования, позволяющего измерить скорость коррозии в растворах электролитов.

Резистометрический метод заключается в изучении зависимости снижения поперечного сечения оборудования и повышения электросопротивления. Достоинством метода является возможность непрерывного контроля процессов коррозии металла во времени не только в растворах электролитов, но и в органических растворах, в воздухе, газах и грунте.

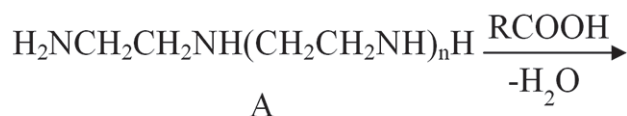
РЕЗУЛЬТАТЫ

В научной работе проведен аналитический обзор ингибирующих составов на основе сукцинимидов. Анализ литературных данных подтверждает предположение, что полимерные наноструктурированные добавки, содержащие такие группы, как карбоксил, сукцинимид, различные гетероатомы (азот, кислород), могут проявлять высокие адгезионные свойства, увеличивать химическую стойкость и долговечность системы.

Исследовательская часть заключается в разработке методики синтеза амидоимидов янтарной кислоты. Результатом исследования является получение пятнадцати образцов сукцинимидных присадок, которые были исследованы на антикоррозионные свойства. Полученные соединения были выделены в качестве индивидуальных соединений с количественным выходом.

Амидоимиды получили конденсацией диэтилен-триамина и N, N'-бис — (β-аминоэтил)пиперазина, либо триэтилен-тетрамина с этилендиамином. Смесь полиаминов (%мас.): вода — 0,2; этилендиамин — 0,1; пиперазин — 0,3; N-аминоэтилпиперазин — 3,0; диэтилен-триамин — 20; ди-аминоэтилпиперазин — 17; триэтилен-тетрамин — 33; тетраэтилен-пентамин — остаток.

Химизм описанных процессов:



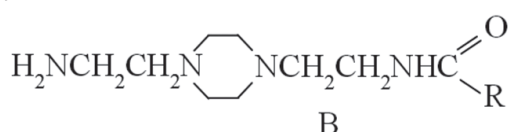
А



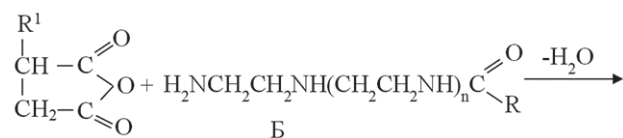
Б

где R = (CH₂)₂CH₃, CH(CH₃)₂, C₁₇H₃₃, C₁₇H₃₅

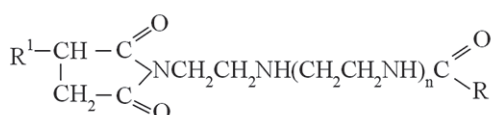
или



В

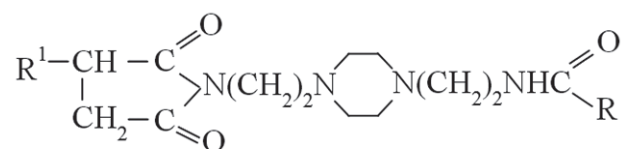


Б



1-9, 13-15

или



10-12, (В)

где

Образец 1, R = пропил, n = 1 [амидоимид на основе диэтилентриамин, масляной кислоты и алкениллантарного ангидрида];

Образец 2, R = изопропил, n = 1 [амидоимид на основе диэтилентриамин, изомасляной кислоты и алкениллантарного ангидрида];

Образец 3, R = олеинил, n = 1 [амидоимид на основе диэтилентриамин, олеиновой кислоты и алкениллантарного ангидрида];

Образец 4, R = пропил, n = 2 [амидоимид на основе триэтилентатрамина, масляной кислоты и алкениллантарного ангидрида];

Образец 5, R = изопропил, n = 2 [амидоимид на основе триэтилентатрамина, изомасляной кислоты и алкениллантарного ангидрида];

Образец 6, R = олеинил, n = 2 [амидоимид на основе триэтилентатрамина, олеиновой кислоты и алкениллантарного ангидрида];

Образец 7, R = (CH₂)₂CH₃, n = 3 [амидоимид на основе тетраэтиленпентамина, масляной кислоты и алкениллантарного ангидрида];

Образец 8, R = олеинил, n = 3 [амидоимид на основе тетраэтиленпентамина, олеиновой кислоты и алкениллантарного ангидрида];

Образец 9, R = стерил, n = 3 [амидоимид на основе тетраэтиленпентамина, стеариновой кислоты и алкениллантарного ангидрида];

Образец 10, R = пропил, n = 3 [амидоимид на основе ди-аминоэтилпиперазина, масляной кислоты и алкениллантарного ангидрида];

Образец 11, R = олеинил, n = 3 [амидоимид на основе ди-аминоэтилпиперазина, олеиновой кислоты и алкениллантарного ангидрида];

Образец 12, R = стерил + C₁₉H₃₁ (1:1), n = 3 [амидоимид на основе ди-аминоэтилпиперазина, стеариновой кислоты, пропиловой кислоты и алкениллантарного ангидрида];

Образец 13, R = пропил, n = 0 [амидоимид на основе этлендиамин, масляной кислоты и алкениллантарного ангидрида];

Образец 14, R = изопропил, n = 0 [амидоимид на основе этлендиамин, изомасляной кислоты и алкениллантарного ангидрида];

Образец 15, R = изопропил, n = 1–3 [амидоимид на основе полиэтиленполиамин, изопропиловой кислоты и алкениллантарного ангидрида].

ОБСУЖДЕНИЕ

Полученные наноструктурированные полиалкилсукцинимидные соединения могут быть использованы в качестве эффективных добавок с высокими защитными антикоррозионными свойствами в лакокрасочных материалах, строительных смесях, используемых для внутреннего и внешнего покрытия строительных материалов, подверженных коррозионным разрушениям. Положительным моментом данной работы является то, что в процессе получения конечного продукта не используются в качестве растворителей ароматические углеводороды (толуол, бензол и др.), а применяются смазочные синтетические масла. Это способствует снижению себестоимости конечного продукта и исключению из технологической цепочки стадии утилизации растворителей, что снижает экологическую нагрузку производства.

ИК-спектры полученных амидоимидов имеют полосы поглощения при 1645 см⁻¹, характерные для амидной группы, при 1720 и 1780 см⁻¹, характерные для C=O группы в пятичленных имидах.

Полученные образцы исследованы по физико-химическим характеристикам полученных соединений (1–15), согласно которых аминное число варьирует-

ся от 21–24 мг HCl на 1 г, которые могут быть использованы как кровельные и антикоррозионные материалы и покрытия (табл. 3 и 4).

Согласно данным таблицы, физико-химические показатели полученных соединений отличаются незначительно.

В ходе изучения антикоррозионных свойств синтезированных соединений в кислотной среде при отсутствии нанесения на металлическую поверхность исследуемого объекта наноструктурированной полимерной системы скорость коррозии составила 0,8 мм/год. Следует отметить, что при нанесении на металлическую пластинку ингибирующего материала удалось снизить с течением времени скорость коррозии до 0,01 мм/год. Таким образом, средний показатель степени защиты составил 97,3% (табл. 4).

Весовой метод определения степени защиты образцов от кислотной коррозии проводили в ячейке, заполненной исследуемой средой. Образцы (металлические пластинки Ст3) были погружены в агрессивную среду в подвешенном состоянии. До и после испытаний образцы были взвешены и рассчитана скорость коррозии по потере веса.

Испытания проводились в течение 2 часов: средняя скорость коррозии в среде без добавки образца алкилсукцинимидной наноструктурирующей добавки составила 4,35 мм/год, в присутствии ИК с дозировкой 0, 5, 10, 20, 30, 40, 50 мг/л –

0,108 мм/год. Защитное действие ингибитора коррозии определено по потере массы контрольных образцов в отсутствии и в присутствии ингибитора коррозии. Также степень защиты полученных образцов изучена при температурах агрессивной среды при 20°C и 40°C.

При 25°C скорость коррозии составляет 4,35 мм/год, при 20°C – 4,81 мм/год, при 40°C – 4,4 мм/год. Таким образом, наблюдается увеличение скорости коррозии при возрастании температуры.

Результаты исследований полученных образцов на ингибирующую способность представлены в табл. 4.

Таким образом, видно, что образцы проявляют защитный эффект от 94,3 до 98,5%.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате научных исследований синтезированные полиалкилсукцинимидные соединения, изучены физико-химические показатели и антикоррозионная активность. Преимуществом метода является наиболее экологичный способ получения сукцинимидных добавок без использования ароматических растворителей. Полученные соединения обладают полимерно-вяжущими характеристиками, данное свойство позволит увеличить степень сцепления покрытия с поверхностью металлоконструкции.

Таблица 3

Показатели физико-химических свойств полученных амидоимидов

Образец	Физико-химические показатели							
	Аминное число, мг HCl на 1 г при-садки, не менее 20	Кислотное число, мг КОН на 1 г при-садки, не более 4,0	Азот, %мас, не менее 2,4	Механические приме-си, % мас, не более 0,06	Вода, %мас, не более 0,1	Активный элемент, %мас, не менее 40,0	Амины, %мас, не более 0,2	Температура вспышки в открытом тигле, °C, не менее 160
1	23,2	2,2	2,6	0,02	0,02	44,2	0,1	172
2	23,8	2,8	3,3	0,04	0,03	45,9	0,16	185
3	21,1	2,8	2,8	0,04	0,08	42,2	0,1	170
4	20,0	2,1	2,7	0,03	0,02	46,3	0,14	182
5	25,8	2,7	2,5	0,04	0,05	46,6	0,08	185
6	21,4	2,7	2,7	0,04	0,06	43,3	0,09	173
7	22,0	2,2	3,0	0,05	0,05	45,1	0,08	175
8	23,6	3,1	2,8	0,06	0,08	46,4	0,07	180
9	21,3	3,6	2,5	0,02	0,07	42,6	1,12	166
10	24,2	2,2	3,2	0,01	0,08	48,2	1,11	177
11	23,3	2,9	3,1	0,02	0,06	46,6	0,18	176
12	22,5	2,7	3,2	0,04	0,09	46,7	0,16	170
13	20,2	2,9	2,5	0,01	0,03	41,0	0,15	163
14	20,4	2,2	2,4	0,03	0,04	42,0	0,16	162
15	22,6	6,7	2,8	0,02	0,04	46,2	0,13	174

Таблица 4

Результаты исследований полученных образцов на ингибирующую способность

№ образца	Наименование компонентов	Соотношение (моль)	Объем ИК, мг/л	Защита, %
1	диэтилентриамин:масляная кислота:амид: алкенилэтантарный ангидрид	1:1:1,1:1	40	97,8
2	диэтилентриамин:изомасляная кислота:амид: алкенилэтантарный ангидрид	1,05:1:1:1	40	98,3
3	диэтилентриамин:олеиновая кислота:амид: алкенилэтантарный ангидрид	1,1:1:1:1	20	97,5
4	триэтилентетрамин:масляная кислота:амид: алкенилэтантарный ангидрид	1:1:1:1	40	98,2
5	триэтилентетрамин:изомасляная кислота:амид: алкенилэтантарный ангидрид	1:1:1,4:1	40	98,1
6	триэтилентетрамин:олеиновая кислота:амид: алкенилэтантарный ангидрид	1:1:1:1	40	98,1
7	триэтиленполиамин:масляная кислота:амид: алкенилэтантарный ангидрид	1:1:1:1	40	98,3
8	триэтиленполиамин:олеиновая кислота:амид: алкенилэтантарный ангидрид	1:1:1:1	40	97,3
9	триэтиленполиамин:стеариновая кислота:амид: алкенилэтантарный ангидрид	1:1:1:1	20	96,2
10	ди-аминоэтилпиперазин:масляная кислота:амид: алкенилэтантарный ангидрид	1:1:1,3:1	20	98,4
11	ди-аминоэтилпиперазин:олеиновая кислота:амид: алкенилэтантарный ангидрид	1:1:1:1	40	98,5
12	ди-аминоэтилпиперазин:стеариновая кислота:амид: алкенилэтантарный ангидрид	1:1:1:1	40	97,2
13	этилендиамин:масляная кислота:амид: алкенилэтантарный ангидрид	1:1:1:1	40	94,4
14	этилендиамин:изомасляная кислота:амид: алкенилэтантарный ангидрид	1:1:1:1	40	94,3
15	полиэтиленполиамин:изомасляная кислота:амид: алкенилэтантарный ангидрид	1:1:1:1	40	98,15

Полученные пятнадцать образцов полимерных наноструктурированных алкилсукцинимидных добавок проявляют высокую антикоррозионную активность

и могут быть использованы для защиты промышленного оборудования и металлических строительных сооружений от коррозии.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Семенова И.В. Коррозия и защита от коррозии / И.В. Семенова, Г.М. Флорианович, А.В. Хорошилов. Москва: Физматлит, 2002. 336 с. ISBN 5-9221-0246-X.
2. Бурлов В.В. Особенности и виды коррозионных разрушений металла оборудования установок первичной переработки нефти / В.В. Бурлов, И.В. Парпуц // Защита металлов. 2005. Т. 41, № 1. С. 1–6.
3. Мамулова Н.С. Все о коррозии: справочник / Н.С. Мамулова, М. Сухотин, Л.П. Сухотина, Г.М. Флорианович, А.Д. Яковлев. Санкт-Петербург: Химиздат, 2000. 517 с.
4. Бурлов В.В. Защита от коррозии оборудования НПЗ / Бурлов В.В., Алцыбеева А.И., Парпуц И.В. Санкт-Петербург: Химиздат, 2005. 248 с.
5. Бурлов В.В. Коррозионное растрескивание аустенитных сварных швов нефтеперерабатывающего оборудования, выполненного с плакирующим слоем из стали 08X13 / В.В. Бурлов, Т.П. Парпуц, И.В. Парпуц // Коррозия: материалы, защита. 2004. № 7. С. 22–25.

6. Бурлов В.В. Особенности и виды коррозионных разрушений металла оборудования установок первичной переработки нефти / В.В. Бурлов, И.В. Парпуц // Защита металлов. 2005. Т. 41, № 1. С. 1–6.
7. Котляревский В.А. Безопасность резервуаров и трубопроводов / В.А. Котляревский, А.А. Шаталов, Х.М. Ханухов. Москва: Изд-во «Экономика и информатика», 2000. С. 555.
8. Боев Е.В. Получение строительного силиката кальция. Боев Е.В., Исламутдинова А.А., Аминова Э.К. Нанотехнологии в строительстве. 2021. Т. 13, № 6. С. 350–357. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2021-13-6-350-357>
9. Боев Е.В. Получение закрепителя для гидроизоляционных дорожных битумов Боев Е.В., Исламутдинова А.А., Аминова Э.К. Нанотехнологии в строительстве. 2021. Т. 13, № 6. С. 319–327. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2021-13-5-319-327>
10. Ильдарханова Ф.И., Богословский К.Г. Выбор лакокрасочных покрытий для долговременной противокоррозионной защиты металлоконструкций нефтегазовой отрасли // Территория Нефтегаз. 2013. № 6. С. 85
11. Коррозия и защита от коррозии / И.В. Семенова, Г.М. Флорианович, А.В. Хорошилов. М.: Физматлит, 2002. 335 с.
12. Полимерные композиционные материалы: прочность и технология / С.Л. Баженов, А.А. Берлин, А.А. Кульков, В.Г. Ошмян. Долгопрудный: Интеллект, 2010. 347 с.
13. Фомин Г.С. Коррозия и защита от коррозии. Энциклопедия международных стандартов. М.: Протектор, 2013. 720 с.
14. Кулиев А.М. Химия и технология присадок к маслам и топливам. М.: Химия, 1985.
15. Патент США № 4863487, МКИСІОЛ 1/22; РЖХ 16П213П, 1990.
16. Островерхов В.Г., Главати О.Л., Чермешин А.П., Рабинович И.П., Дец М.М. Сукцинимидные присадки на основе фракции С18–С40 продуктов высокотемпературной олигомеризации этилена. Химия и технология топлив и масел. 1980. № 5. С. 24–27, 39.
17. Гарун Я.Е., Главати О.Д., Главати Е.В., Турчин Г.В., Бугай Б.И., Пучковская Г.А., Гаврилко Т.А. Влияние строения олигобутенов на высокотемпературные диспергирующие свойства сукцинимидных присадок // Химия и технология топлив и масел. 1979. № 2. С. 14–17.
18. Заявка 433079 ФРГ 1993. Добавка к смазочным маслам и моторным топливам на основе продуктов реакции сополимеров с аминами / RathHansPeter.
19. Патент РФ № 2502748. Способ получения амидоимидовалкениланта́рной кислоты / Р.Н. Загидуллин, А.Г. Мустафин, Т.Г. Дмитриева, Г.Р. Загидуллина. Бюлл. № 36. 2013.
20. Патент РФ № 2502747. Способ получения амидоимидовалкениланта́рной кислоты / Р.Н. Загидуллин, А.Г. Мустафин, Г.Р. Загидуллина. Бюлл. № 36. 2013.
21. Авторское свидетельство СССР № 455142. Способ получения алкенилсукцинимидов / Я.Е. Горун, В.Т. Складар, О.Л. Главати. Бюлл. № 48. 1974.
22. Патент РФ № 2296134. Способ получения имидовалкениланта́рной кислоты / Р.Н. Загидуллин, Ю.К. Дмитриев, А.Г. Лякумович. Оpub. 27.03.2007.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Боев Евгений Владимирович – канд. техн. наук, доцент, доцент кафедры «Общая химическая технология», заместитель директора по учебной и воспитательной работе, филиал Уфимского государственного нефтяного университета в г. Стерлитамаке, Республика Башкортостан, Россия, 9196011116@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9255-6142>

Исламутдинова Айгуль Акрамовна – канд. техн. наук, доцент, доцент кафедры «Общая химическая технология», филиал Уфимского государственного нефтяного технического университета в г. Стерлитамаке, Республика Башкортостан, Россия, aygul_ru@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3104-2097>

Аминова Эльмира Курбангалиевна – канд. хим. наук, доцент, доцент кафедры «Общая химическая технология», филиал Уфимского государственного нефтяного технического университета в г. Стерлитамаке, Республика Башкортостан, Россия, k.elmira.k@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3105-3477>

ВКЛАД АВТОРОВ

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Статья поступила в редакцию 12.12.2022; одобрена после рецензирования 18.01.2023; принята к публикации 26.01.2023.

Influence of high-dispersive powder mixture of WC and TiC on the composite materials properties

Tatyana V. Chayka^{1*} , Vladimir M. Gavrish¹ , Vyacheslav I. Pavlenko² , Natalia I. Cherkashina² 

¹ Sevastopol State University, Sevastopol, Russia

² Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov, Belgorod, Russia

* Corresponding author: e-mail: TVChayika@sevsu.ru

ABSTRACT: Introduction. The purpose of the research is to study the effect of a high-dispersive powder mixture of WC, TiC, obtained from recycling of hard-alloy manufactured articles from TK group (titanium-tungsten alloys), on the change in the structural and physical and mechanical properties of cement materials. **Materials and research methods.** WC, TiC Powder (particle size 20–150 nm, agglomerates 300 nm – 1.5 μ m) was added to the cement mortar by partial replacement of cement in various concentrations of 0%, 1%, 2%, 3%, 4%, 5% by mass. The basic physical and mechanical properties of the cement paste and obtained cement materials were studied in accordance with standard methods, taking into account regulatory documents of Russian and foreign standards. Thermokinetic, X-ray phase analysis, scanning electron microscope investigation with an integrated system of energy-dispersive analysis were also applied. **Results and discussion.** It has been proved that highly dispersed WC, TiC powder additive to cement materials leads to increase in density, paste fluidity, reduction in setting time, decrease in water absorption, porosity, and increase in strength characteristics both in early and later periods of hardening. A highly dispersed additive promotes earlier hydration. The structure of the cement sample with powder additive is denser throughout the considered periods of hardening compared to the control sample. **Conclusion.** The obtained results are of great importance for understanding the action mechanism on cement materials of highly-dispersed particles of WC, TiC, which can later be used to improve the properties of composite cement-based materials in various fields of application.

KEYWORDS: composites, additive, high-dispersive powder, modification, tungsten carbide, titanium carbide, strength.

ACKNOWLEDGMENTS: The study was supported by the Russian Science Foundation Grant No. 19-19-00316 (extension), https://www.rscf.ru/prjcard_int?19-19-00316 with employment of the equipment from High-Technology Center of BSTU named after V.G. Shukhov and The Research Equipment Sharing Center «Advanced Technologies and Materials» of Sevsu.

FOR CITATION: Chayka T.V., Gavrish V.M., Pavlenko V.I., Cherkashina N.I. Influence of high-dispersive powder mixture of WC and TiC on the composite materials properties. *Nanotechnologies in Construction*. 2023; 15(1): 14–26. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2023-15-1-14-26>. – EDN: TSWXBD.

INTRODUCTION

The Production cost of composite materials for construction purposes is primary determined by the cost of binders, which have a significant potential in improving the physical and mechanical characteristics [1–6]. It is known from the scientific literature [7–13] that the most in-demand technological method for improvement the quality of cement concretes is the introduction of modifying additives. For this purpose, nano-sized additives are of particular interest, the use of which improves the pore structure and physical and mechanical properties, and also gives cement materials additional or

improved properties such as: plasticity, weight reduction, self-compaction, self-cleaning, improved air quality, self-restorability, as well as longer durability.

Commonly available and well-studied nanoadditives that quite close in composition and type of chemical bonds, and physical and chemical characteristics to the initial binders and hydration product are such as: SiO₂ nanoparticles in various forms (pyrogenous nanopowders; nanopowders precipitated from Na₂SiO₃ solution; SiO₂ colloidal sol; nano-SiO₂ in combination with other components, etc.) [14–16], aluminum oxide nanopowder Al₂O₃ [17–20], CaCO₃ nanopowder [21], titanium oxide TiO₂ [22–24], etc. Carbon nanoparticles (fuller-

enes, nanotubes, astralenes, etc.) have found application as nanosized inert additives, chemically inactive to cement systems in cement composites [25–28]. Many scholars [29–36] consider the addition of a combination of nanoparticles is more effective in improving the mechanical properties of concrete than customized usage of additives.

The study [37] examines the role of SiO_2 , CaCO_3 and $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nanoparticles, which are replaced in cement in various binary and ternary combinations by changing the dosage of 2% and 5% by mass. The results of the experiments showed that the mechanical properties of concrete mixtures were improved by 10–45% due to the additive of nanomaterials in optimal dosage; which in a triple combination is 2% and 5% for increasing corrosion resistance. However, higher durability results (from 5% to 60%) were achieved in the binary combination with 2% replacement.

According to the authors of [38], the combination 0.5% nanosized alumina Al_2O_3 and 1% nanosized titanium dioxide TiO_2 by mass of cement, leads to a compact and dense microstructure with fewer pores, which results in a high optimization of mechanical properties. Compared to the control sample, compressive strength, tensile strength and bending strength have increased by 42%, 34% and 28% respectively. The nanoparticles provide nucleation sections for extra C–S–H gel formation and control the growth of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in the cement system.

Currently, there has been much research devoted to the study of nanoparticles mix effect on physical and mechanical properties of cement materials in combination both with industrial [39–46] and agricultural waste [47–49].

The combination of 10% waste textile sludge with 3% nanostructured alumina provides improved strength and durability characteristics of cement concrete. The additive of aluminum oxide nanoparticles has a dual effect, improves hydration properties, as well performs as a filler [41].

In the study [44] authors have developed new types of concrete mixtures with improved adhesion zone and strength characteristics containing 30% rubber crumb (from rubber tire waste) as a substitute, where ordinary Portland cement was replaced by 20% crushed blast-furnace slag and various contents of nanoparticles from glass bottles waste (3, 6, 9 and 12%). Microstructure analysis of the concrete mixtures has showed the formation of dense gels and fewer pores with acceptable technical properties.

The authors [47] have found that the combination of Al_2O_3 nanoparticles with a content of 3% and 10% rice husk ash, when creating modified cement concretes with increased strength and durability characteristic, turned out to be effective and productive for an environmentally friendly concrete material. When using sugar cane waste ash as a replacement for cement and nanosilica in

the range of 1 to 6% by weight of cement, an increase in compressive strength by 80% and flexural strength by 90% was achieved compared to the control sample [49].

Due to the complex manufacturing process, the high production cost of nanomaterials, and the lack of large-scale production technology, the use of nanopowders as additives in cement materials significantly increases the cost of construction, therefore, they are not widely used in practical civil engineering. The exception is technologies where nanodispersed materials are formed as a by-product or from processing waste in various enterprises, which do not require high production costs, taking into account current trends of resource and energy saving. One such technology is the production of nanopowders from tungsten-containing scrap of solid alloys such as Tungsten-Cobalt alloys (WC+Co), Titanium-Tantalum-Tungsten-Cobalt alloys, Titanium-Tungsten alloys, Tungsten–Nickel–Iron (W+Ni+Fe), etc. [50]. However, as there is a lack of research on the possibility and feasibility of using nanosized tungsten-containing powders as additives in cement composites, it is relevant to determine the effectiveness and feasibility of their use. It requires a comprehensive study, which will expand the range of modifying additives for cement materials.

Current study presents the research results of the introduction of a highly-dispersed powder, consisting of tungsten and titanium carbides mixture, obtained from production scrap of solid alloys, on the change in the structural and physical and mechanical properties of cement materials. The choice of the additives is due to the variability of properties, as shown by previous studies [51–52], associated with the specificity of obtaining process, as well as the cost and uniqueness of the powder structure.

MATERIALS AND RESEARCH METHODS

The following materials were used as starting materials in the study of cement composites: Portland cement CEM-II / A-P42.5N (JSC Verkhnebekansky Cement Plant, Russian Federation; see Table 1 for chemical composition; specific surface area $340 \text{ m}^2/\text{kg}$, specific density 2.26 g/cm^3 , standard consistency 25%); marine gray building sand, fineness modulus 1.5–2 mm (LLC SK PRIBOY, Russian Federation); high-dispersive powder consisting of a mixture of tungsten and titanium carbides (WC, TiC) (LLC Nanotech VG, Russian Federation).

As a modifying additive, we used a powder of a mixture of tungsten and titanium carbides, that was obtained

Table 1
Chemical composition of Portland cement (mass %)

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	LOI
24.93	4.47	4.11	58.99	0.86	2.92	2.70

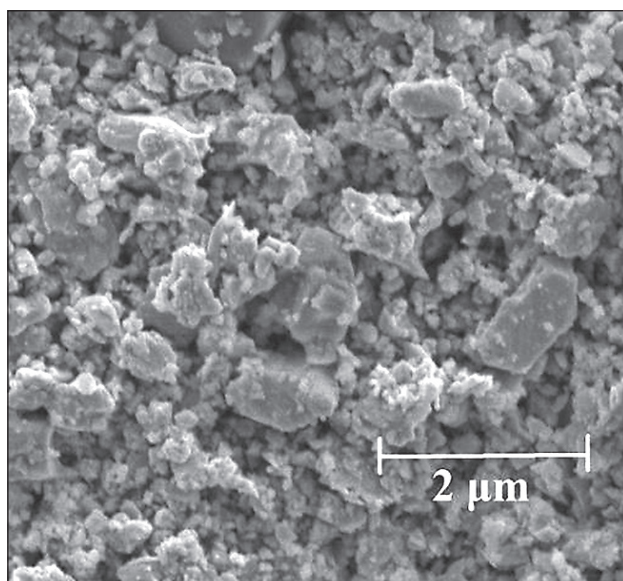


Fig. 1. Micrograph powder mixture of tungsten carbide and titanium carbide

as recycling result of solid alloy wastes from production of the Tungsten–Cobalt (WC+Co) type products (tungsten carbide WC, titanium carbide TiC, binder component cobalt Co) [50]. The surface area of the powder is $2.1 \text{ m}^2/\text{g}$. Specific density is 11.7 g/cm^3 . The powder consists mainly of two phases – titanium carbide TiC with a cubic crystal structure and tungsten carbide WC with a hexagonal crystal structure. Composition of elements is WC – $93\div 95\%$ mass, TiC $7\div 5\%$ mass. Powder purity level is 99.5%. The powder is a mixture of particles of various shapes and their agglomerates. The morphology of the particles is inhomogeneous, mostly irregular in shape. Particle size less than 150 nm, agglomerate size from 300 nm to 1.5 μm .

The cement mixture was prepared according to the proportion indicated in Table 2.

To obtain cement stone, we made samples from the cement paste in the form of a cube $20\times 20\times 20 \text{ mm}$ in size. The first full day the samples have been hardening in the molds in water, and after removal from the mold until the testing (on the 28th day of hardening) in a bath with a hydraulic seal at an ambient temperature of $20\pm 2^\circ\text{C}$ and a relative air humidity of at least 90%.

When making sand–cement mixtures, the following fixed factors were taken: cement–sand ratio $C/S = 1:3$, water–cement ratio $W/C = 0.4$. For each experiment, six samples were prepared and poured into beam molds ($4\times 4\times 16 \text{ cm}$). All specimens were compactly vibrated on a shaking table for better compaction and removed from molds after 24 hours of curing at 100% relative humidity and stored in a bath with a hydraulic seal at an ambient temperature of $20 \pm 2^\circ\text{C}$ and a relative air humidity of at least 90% until testing on compression and bending (the 3rd, 7th, 14th and 28th days of hardening).

The cement paste spreadability (studies were carried out using a mini-cone. The cement paste was prepared according to the Table 2. The total ratio of water and binder (where «binder» was defined as Portland cement + additive) was $W/C = 0.45$. A mini-cone (upper diameter 19 mm, lower diameter 38 mm and height 57 mm) was placed on a glass platform, filled with cement paste; and excess paste was removed from the cone and platform. The we lifted the cone smoothly the vertically to minimize inertial effects. Spreadability was determined by measuring the flow diameter in mutually perpendicular directions and the average was calculated. Each sample paste was tested three times using three separately mixed batches of paste.

It is quite difficult to achieve an even distribution of highly dispersed particles in the mixture, particularly in powder form, therefore, an important operation of the technological process is the method of introducing an additive into cement [53]. There are three methods of the additive input to the cement mixture that have been studied: 1 – blending the powder with mixing water is carried out with an overhead mixer for 5 minutes, then the resulting suspension is introduced into the raw mixture; 2 – cement dry mixing with the powder additive have been carried out in a C 2.0 «TURBULA» mixer (St. Petersburg, VIBROTEKHNIK LLC) for 5 minutes, then mixing water is introduced; 3 – the powder under study is subjected to two-stage ultrasonic dispersion in the water environment for 30 seconds at a frequency of 22 kHz to break large agglomerates, and 30 seconds at a frequency of 44 kHz for more efficient deagglomeration of particles using an ultrasonic disperser UZD-22/44 (Ukraine). The criterion for assessing the method effec-

Table 2

The cement mixture proportions

	The content of components in the cement mixture, g					
Marking	M0	M1	M2	M3	M4	M5
Cement, g	400	396	392	388	384	380
WC, TiC Powder additive, g	—	4	8	12	16	20
Content of WC, TiC in the mixture, %	0	1	2	3	4	5

tiveness when introducing an additive into cement is the compressive strength of the cement stone on the 28th day of hardening, 6 samples for each type of study.

The study of water absorption was carried out on cubic shape samples 20x20x20 mm in size. All the samples were dried at 80°C for 24 hours to minimize damage to the microstructure from overdrying, then placed in water containers at a constant temperature ($20 \pm 2^\circ\text{C}$). The samples were weighed every 24 hours of water saturation with an accuracy of 0.01 g. The samples had been in the water until the weighing results differed by no more than 0.01 g from the previous weighing. According to the degree of water absorption by mass and volume and the values of the solid density and mass specific gravity of the cement stone, the total porosity was calculated.

To study the strength properties, the prepared cement-sand samples have been kept for 3, 7, 14, 28 days, and then tested for compressive and bending strength. For each sample, at least six samples were tested for each type and age of the sample, the results were averaged. The study of physical and mechanical characteristics was carried out using a universal testing machine TRM-500 «Tochline» (LLC «Plant of Testing Instruments» (PTI), Ivanovo, Russia, the maximum limit load is 50 kN).

For determining the particular qualities of hydration and the effect of WC, TiC additives on cement properties in terms of heat release dynamics, a ToniCAL Trio (Computer controlled isothermal heat flow calorimeter) was used at a temperature of 20°C (Toni Technik Baustoffprüfsysteme GmbH, Germany). The measurement duration was 72 hours, the water/binder ratio was 0.5. Sample weight was 10 g.

The materials crystal structure was studied with X-ray diffraction (ARL X'TRA, Thermo Techno) with a CuK α source in the angle range 2θ from 4° to 56° in the asymmetric coplanar survey mode with a grazing incidence angle $\alpha = 3^\circ$ (θ -scan). Phase identification and peak indexing were carried out using the ICDD (International Center for Diffraction Data) JCPDF database.

The cleavage microstructure of the studied cement samples on the 3rd, 7th and 28th days of hardening was studied using a PHENOM pro X scanning electron microscope from Phenom—World B.V. (Netherlands) with an integrated energy-dispersive analysis system. Maximum magnification is 150000, resolution — 10 nm, accelerating voltage — 5, 10, 15 kV.

RESULTS AND DISCUSSION

Spreadability of cement paste

Study results in changing the flow diameter for cement mixtures in the control composition (M0) and with the additives of 1–5 wt. % powder WC, TiC (M1–M5) are presented in Figure 2.

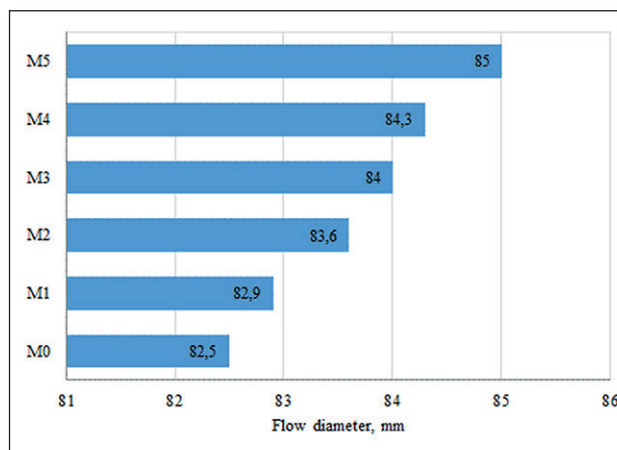


Fig. 2. Cement paste spreadability study results

The results show that with the increasing the additive percentage WC, TiC (1–5 wt.%) in the cement mortar, the flow diameter also increases, compared to the control mixture by 0.4–3%, respectively. Tungsten carbide and titanium carbide powder does not come into chemical interaction with cement components. As studies [32, 54] have shown, the introduction of highly dispersed inert particles (particle agglomerates) that act as a filler increases the lubricity of the cement paste. By occupying the empty space between the larger particles, they release free water, thereby increasing the amount of water available in the system to improve fluidity. That is, the additive acts as a lubricant, increasing the fluidity of the solution.

Setting time and density

Setting time was determined using a Vicat apparatus. The study results for the effect of high-dispersive powder mixture WC and TiC on the setting time of Portland cement are presented in Figure 3.

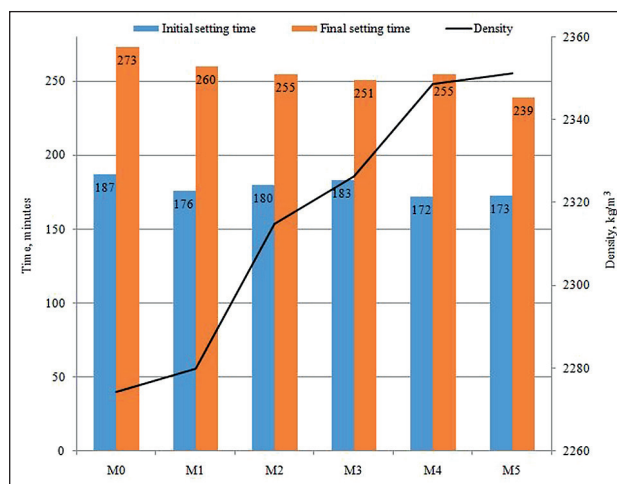


Fig. 3. Cement paste setting time results

As we can see in Figure 3 with an increase in the content of WC, TiC powder in the additive composition, cement samples density increases. This can be explained by the high specific density of the studied additive compared to the specific density of Portland cement. With a minor amount of additives WC, TiC (up to 1%), a slight increase in density (by 0.3%) is observed, in case of an additive content (4–5%), the density increases by more than 3%.

The setting time for cement samples modified with powder at a modifier concentration of 1–5 mass % is reduced: the initial setting decreases by 7.5%, the final setting – by 12.5%, which may be from both a decrease in the cement proportion due to additives WC, TiC, and with an increase in the degree of Portland cement hydration; as well as the presence of a large number WC, TiC particles in the liquid phase, which act as seeds for the new formation, which in turn also contributes to the acceleration for crystallization process and the setting acceleration.

Influence of the introducing additive method into the cement mixture

Influence of sequence methods when introducing additive into the cement mixture on the properties of the cement stone is presented in Figure 4.

As we can see from the study results (Fig. 4), to method 1 the influence of the introducing method for the powder into the cement mixture on the change in the strength properties of the samples is not significant, the maximum increase in compressive strength is 13% (at a content of 3 wt.% WC, TiC), which associated with the agglomeration of powder particles in water.

With dry mechanical mixing, the increase in the cement strength stone reaches 22% (with the addition of 1 wt.% WC, TiC), with the preliminary ultrasonic treatment of the suspension, the increase in the sample strength is 41% (with the addition of 2 wt.% WC, TiC) compared to the reference sample. This fact is explained by deagglomeration and dispersion of highly dispersed particles in a liquid as a result of ultrasonic exposure, and as a result, an even particles distribution in the volume of the cement material.

With an increase in the content of high-dispersive powder more than 2 mass % the strength of the cement stone is reduced. This may be due to the fact that, firstly, tungsten and titanium carbide do not have cementing properties, therefore, excessive replacement of cement must have led to a decrease in compressive strength, and secondly, as a result of significant agglomeration of powder particles at a dosage of more than 2 mass %. The results obtained are consistent with the data of other researchers [26, 55]. They noted that an excessively high dosage can lead to “poisoning” of the system, a significant slowdown in the processes of hydration and hardening.

Analyzing the results on assessment the influence of the methods introducing additives into the cement paste, as well as the amount of additive content on the properties of the binder, we can to determine the rational ratio of highly-dispersed additives in the cement matrix, equal to 1–2 mass % (an increase in strength is 23–41%).

Water absorption, total porosity

Table 3 shows water absorption and total porosity values of cement stone. The addition of 1–2 mass % highly-dispersed particles reduce the water absorption index by

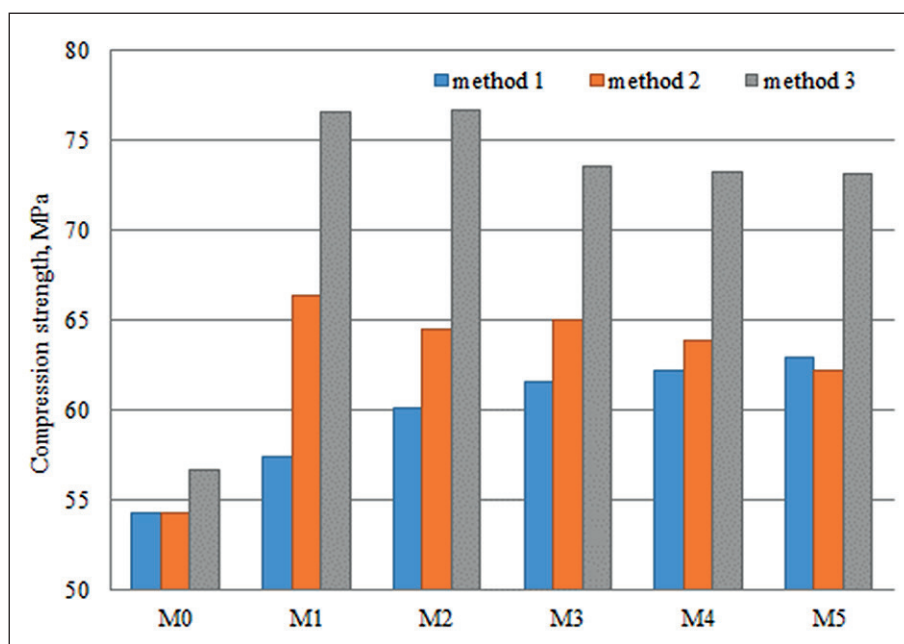


Fig. 4. Study Results. Influence of the introducing additive method into the cement mixture on the cement stone strength: method 1 – blending the additive with water; method 2 – dry mixing of the additive and cement; method 3 – ultrasonic dispersion of the additive in water environment

Table 3

Water absorption and porosity of cement stone

Marking	M0	M1	M2
Water absorption of cement stone by mass, %	5.09	4.31	4.13
Volume of open capillary pores, %	10.50	9.32	9.04
Total pore volume of samples, %	15.23	12.55	12.05
Volume of air nominally-closed pores, %	4.72	3.23	3.00

15–19%, the total porosity by 31–36%. The decrease in porosity is consistent with the results presented above (Fig. 4), with an improvement in compressive strength due to the formation of a denser structure with the inclusion of a highly dispersed additive WC, TiC.

Cement-sand samples strength kinetics development in compression and bending

The major indicators for performance properties of cement materials are change of their kinetic characteristics over time. Figure 5 shows graphs characterizing the kinetics of compressive and bending strength of cement-sand samples with 1 wt.%, 2 wt.% highly-dispersed additives WC, TiC.

The results show that the introduction into the cement-sand the powder mixture of WC, TiC leads not only to an increase in the final compressive strength (on the 28th day of hardening), but also to an increase in the early rate of

strength development of the samples starting from the age samples of 3 days. From the graphs it can be seen that there is an intensive increase in strength in the initial period of hardening for the reference sample, then a gradual decrease occurs in the rate of strength development. Portland cement modified with the additive mixture of WC, TiC has another type of strength growth. Strength development has been increasing for almost 28 days.

In particular, the compressive strength of the cement paste on the 28th day of hardening with the addition of 1–2 mass % WC, TiC, was improved by 59–63%, the bending strength was increased by 30–35%, respectively. As can be seen from the results, the most optimal concentration of the additive is 1 mass %; further studies have been carried out with the optimal concentration additive.

To explain the above obtained results and to detection the regularity of the composition formation, structure and properties of cement stone, thermokinetic studies, X-ray phase and electron microscopic analysis of control and modified samples of cement stone have been carried out.

Thermokinetic studies of the processes of the early stage of hydration of binders

In order to confirm the above obtained results, thermokinetic studies have been carried out (Table 4, Fig. 6), aimed at identifying the features of hydration of the binder with the addition of 1 mass % additives WC, TiC powder, determined by the dynamics of heat release indicators, expressed by the dependence $dQ/dt = f(t)$ during the initial period of hardening, and the total amount of heat released, described by the function $Q = f(t)$ for 72 hours, with a differential calorimeter.

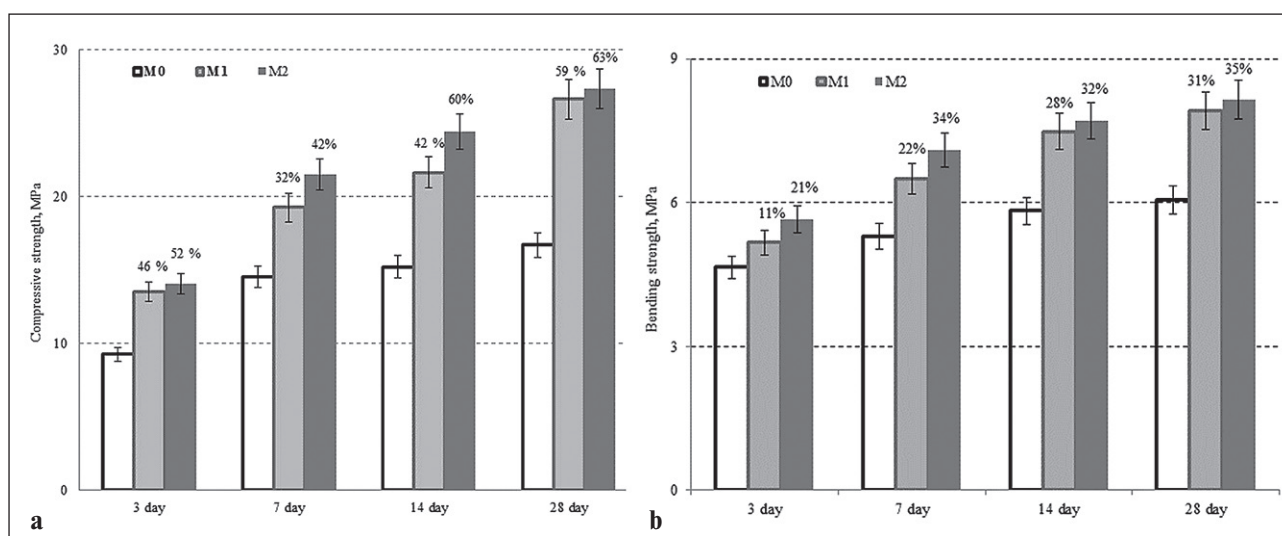


Fig. 5. Kinetics of strength development in compressing (a) and bending (b) for cement-sand mortar of the composition M0 and M1, M2

Table 4

Characteristics of thermokinetic indicators

№ Sample	Sample	Start of reaction, sec	Exo-effect			Heat release, max. for 72 h, J/g
			The time of reaching h:min:sec	Maximum value J/g · h	Heat release, J/g	
1	Portland cement	15	0:05:31	16.53	1.08	209.9
			13:03:10	8.11	70.11	
2	Portland cement + 1% WC, TiC	15	0:06:01	15.82	1.15	202.2
			12:51:31	7.76	67.38	

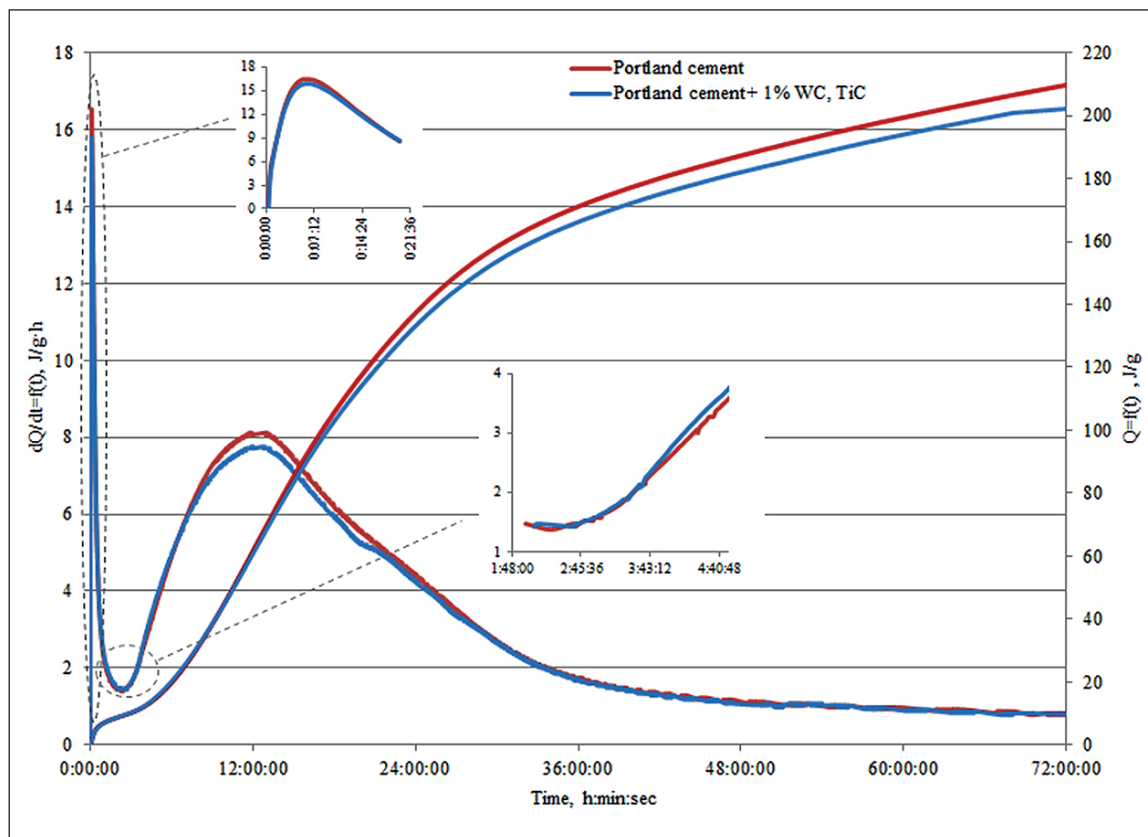


Fig. 6. Differential and integral curves of heat release during hydration of the studied samples

The first peak, which falls on a period of 4–7 minutes (Fig. 4), is associated with the process of exothermic wetting, as well as the reactions of the early stage of hydration. After 5 min 30 sec gauging, the studied systems show an intensive increase in heat release (Table 4). Its origination is associated with the dissolution of minerals that form the surface of the clinker particles. Further, the rate of cement interaction with water decreases as the solution is saturated with primary hydration products, the system enters the induction period (no significant effect of WC, TiC powder was observed for that period), after which a repeated increase in the level of heat release

of the system under study is observed – the period of active hydration. As the results of our study show, the use of WC, TiC additives accelerates the start of this period (Table 4). This may be due to the accelerated heterogeneous nucleation of hydrates on particles of highly-dispersed powders. However, despite the acceleration of the appearance of the main peak of hydration, there is a decrease in the intensity of heat release for compositions with additives, in relation to the control one, which is due to a decrease in the content of Portland cement in the mixture and a change in the amount of the liquid phase relative to cement.

X-ray phase analysis of cement stone

Comparative X-ray phase analysis of the control cement hydration products and cement with 1% WC, TiC additives is presented in Figure 7.

According to X-ray phase analysis, when 1 mass % WC, TiC additive is introduced into the cement mixture, the diffraction pattern shows a tendency to a decrease in the intensity of the peaks of Portlandite $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and peaks of clinker minerals (C_3S and C_2S), as well as an increase in the intensity of the peaks belonging to calcium hydrosilicates, in comparison with the control composition, leading to an increase in the physical and mechanical characteristics of the strength of the cement stone, which is additionally confirmed by the results of the microstruc-

tural and thermokinetic analysis, as well as mechanical tests of the developed compositions.

Microstructure of samples

In order to study the microstructure and to explain the origin for the increase in the strength characteristics of the cement material with the addition of a highly-dispersed powder, an electron microscopic study of the cleavage surface microstructure of cement samples was carried out with magnification of $\times 10,000$ times on the 3rd, 14th, 28th day of hardening (Fig. 8).

As can be seen from the presented micrographs (Fig. 8, a), there is a heterogeneity of the structure, a large volume of open pores and voids in the control sample,

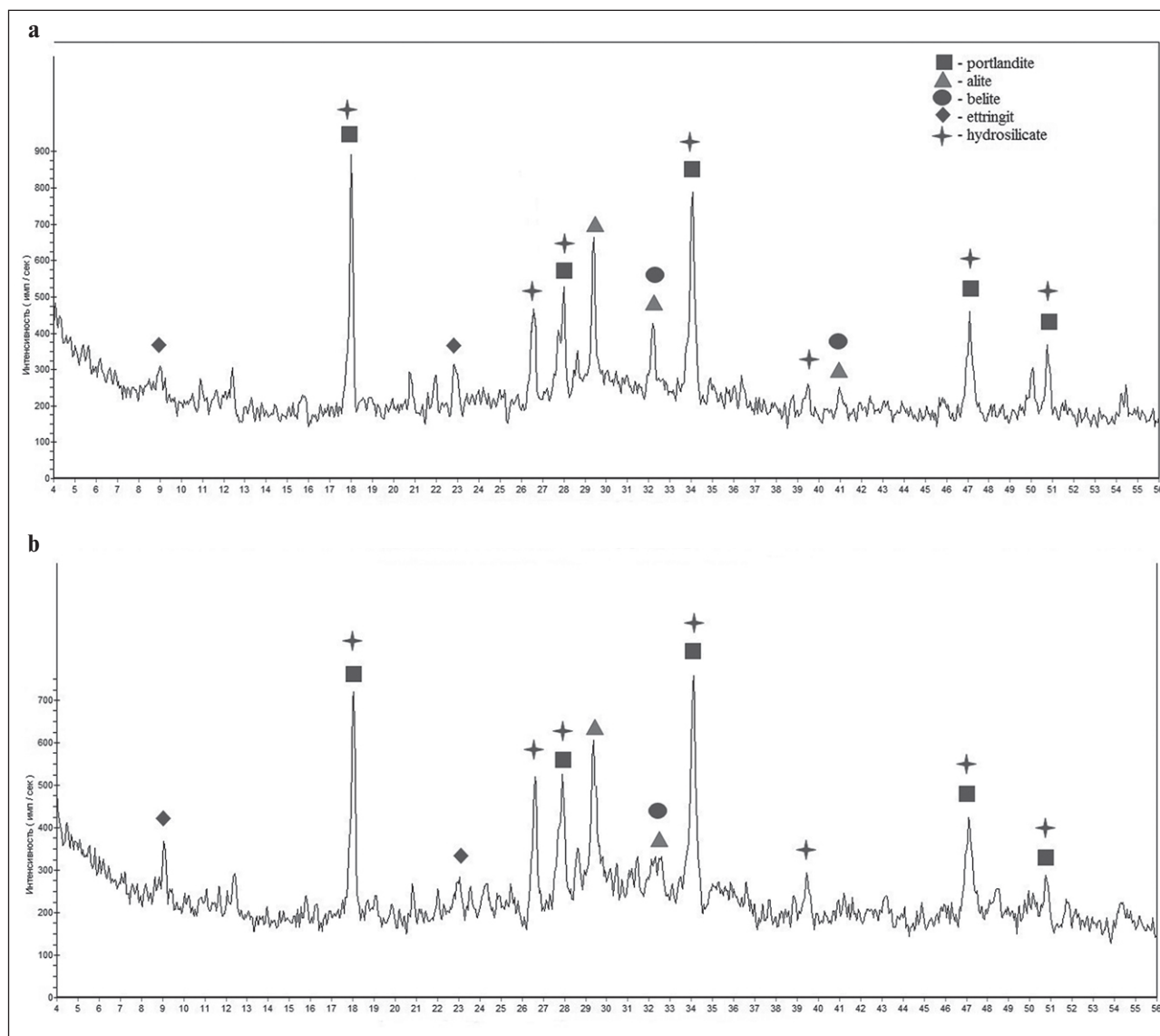


Fig. 7. X-ray of the control composition cement stone (a) and modified with 1 mass. % WC, TiC powder (b) at the age of 28 days

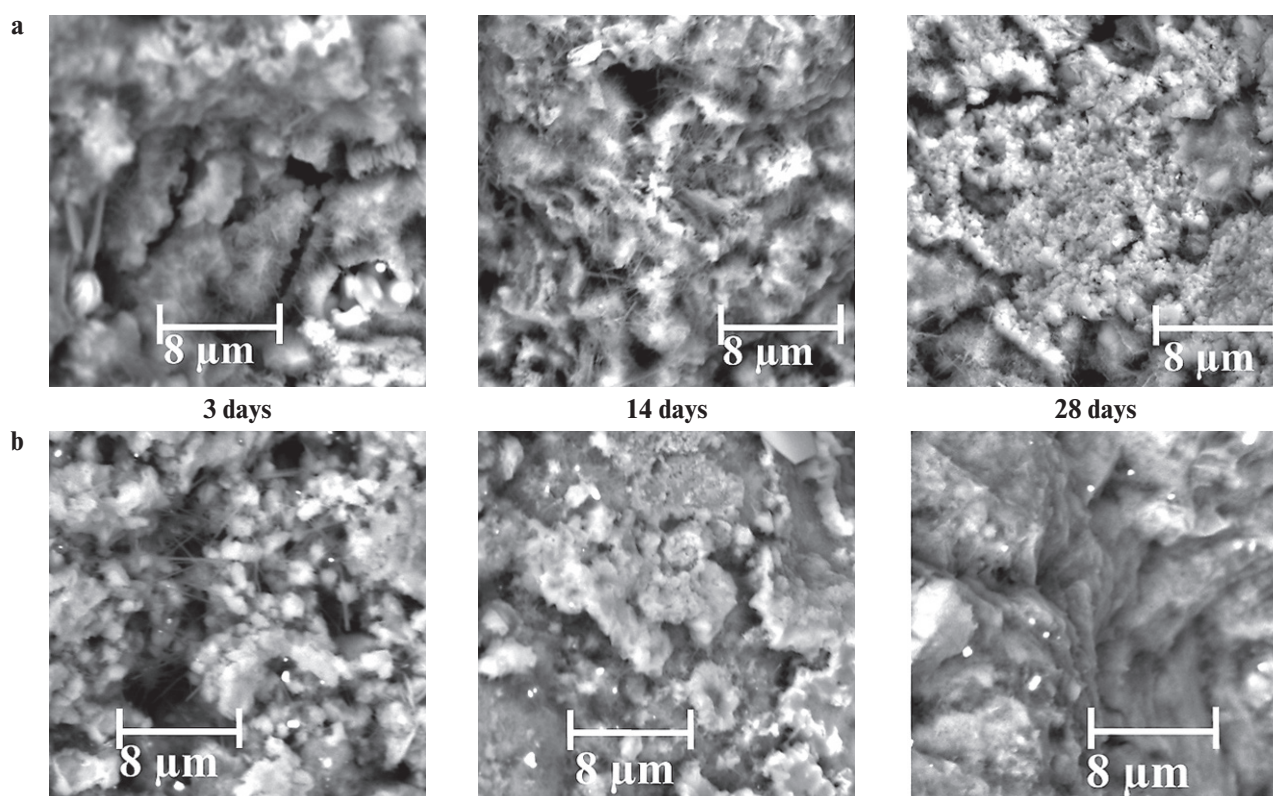


Fig. 8. Microstructure of cement samples from the control composition (a) and modified with a mixture of WC, TiC powders (b) at the age of 3, 14, 28 days

despite the cement paste achievement of hydration on the 28th day of hardening. The structure of the cement sample with the powder additive (Fig. 8, b) is denser in all the considered periods of hardening compared to the control sample.

CONCLUSION

The article is focused on the study of the effect from the content of highly-dispersed WC, TiC powder on the properties of cement pastes and cement stone: changing the setting time, spreadability, compressive strength and bending. We also analyzed the effect of WC, TiC additive on thermokinetic parameters, hydration products and the microstructure of cement hardening pastes. From the above research process, the following conclusions can be drawn:

- With an increase in the percentage of additives of 1–5 mass % WC, TiC in the cement mortar, the spreading diameter increases by 0.4–3% compared to the control mixture, the density of cement samples increases by 0.3–3%, respectively. The initial and final setting time of the modified samples decreased with an increase in the content of the additive by 7.5%, the end of setting – by 12.5%.

The article considers the issues related to the ways of introducing a highly-dispersed powder into the cement

mixture and hence the strength change in properties of the samples. With dry mechanical mixing, the increase in the strength of the cement stone reaches 22%, when using ultrasonic treatment of an aqueous suspension, more than 41% compared to the control sample.

- The addition of 1–2 mass % highly-dispersed particles reduce the water absorption index by 15–19%, the total porosity by 31–36%, respectively. The decrease in porosity is consistent with the improvement in compressive strength due to the formation of a denser structure with the WC, TiC additive.

- A categorical tendency to increase the strength characteristics was revealed when the powder of the WC, TiC mixture was introduced into the cement-sand mixture, both in the early and later periods of hardening (on the 28th day of hardening). In particular, the compressive strength of the cement paste on the 28th day of hardening with the addition of 1–2 mass % WC, TiC, was improved by 59–63%, the bending strength was increased by 30–35%, respectively.

- The addition of a highly dispersed additive contributed to earlier hydration. Those could be due to the accelerated heterogeneous nucleation of hydrates on powder particles. There was a decrease in the intensity of heat release of compositions with additives, in relation to the control one, which was due to a decrease in the content

of Portland cement in the mixture and a change in the amount of the liquid phase relative to cement.

– X-ray phase analysis of the hydration products of the control cement and cement with 1% additive WC, TiC showed a decrease in the intensity of the peaks of portlandite and clinker minerals, as well as an increase in the intensity of the peaks belonging to calcium hydrosilicates, compared with the control composition, leading to an increase in the physical and mechanical characteristics of cement stone strength.

– According to data from scanning electron microscope (SEM), the studied powder effectively reduced

voids and defects in cement-based materials, making the structure denser, while the composition of hydrated phases in cement pastes was not violated by the addition of highly-dispersed additives, which in turn not only interferes with the normal passage of the system through each stage of hydration, but also accelerates hydration.

A mixture of highly-dispersed WC and TiC powders, obtained from hard-alloy waste, can be used as a modifying additive for cement materials in the production of both structural and special-purpose concretes (hydraulic, radiation-resistant, etc.).

REFERENCES

1. Pârvan M.G., Voicu G., Bădănoiu A.I. Study of hydration and hardening processes of self-sensing cement-based materials with carbon black content. *J Therm Anal Calorim.* 2020; 139: 807–815. <https://doi.org/10.1007/s10973-019-08535-8>
2. Alnahhal W., Taha R., Al-Nasseri H. et al. Effect of Using Cement Kiln Dust as a Nano-Material on the Strength of Cement Mortars. *KSCE J Civ Eng.* 2018; 22: 1361–1368. <https://doi.org/10.1007/s12205-017-0010-6>
3. Sopin M.D., Lesovik R.V., Mitrokhin A.A. Coarse-poured concrete on composite binders for low-rise construction. *Bulletin of the Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov.* 2016; 10:45-50. <https://doi.org/10.12737/22024>
4. Askari Dolatabad Y., Kamgar R., Gouhari Nezaad I. Rheological and Mechanical Properties, Acid Resistance and Water Penetrability of Lightweight Self-Compacting Concrete Containing Nano-SiO₂, Nano-TiO₂ and Nano-Al₂O₃. *Iran J Sci Technol Trans Civ Eng.* 2020; 44: 603–618. <https://doi.org/10.1007/s40996-019-00328-1>
5. Yifan Wang, Hongbo Tan, Xianyu Gu, Xinyang He, Junjie Zhang. Preparation of nano-kaolin by wet-grinding process and its application as accelerator in Portland cement. *Journal of Building Engineering.* 2021; 44: 103401. <https://doi.org/10.1016/j.jobbe.2021.103401>
6. Ariyagounder J., Veerasamy S. Experimental Investigation on the Strength, Durability and Corrosion Properties of Concrete by Partial Replacement of Cement with Nano-SiO₂, Nano-CaCO₃ and Nano-Ca(OH)₂. *Iran J Sci Technol Trans Civ Eng.* 2022; 46: 201-222. <https://doi.org/10.1007/s40996-021-00584-0>
7. Monteiro H., Moura B., Soares N. Advancements in nano-enabled cement and concrete: Innovative properties and environmental implications. *Journal of Building Engineering.* 2022; 56: 104736. <https://doi.org/10.1016/j.jobbe.2022.104736>
8. Snehal K., Das B.B., Sudhi A. et al. Pozzolanic Reactivity, Hydration and Microstructure Characteristics of Blended Cementitious Composites Comprising of Ultrafine Particles. *Iran J Sci Technol Trans Civ Eng.* 2022. <https://doi.org/10.1007/s40996-022-00859-0>
9. Faez A., Sayari A., Manie S. Mechanical and Rheological Properties of Self-Compacting Concrete Containing Al₂O₃ Nanoparticles and Silica Fume. *Iran J Sci Technol Trans Civ Eng.* 2020; 44: 217–227. <https://doi.org/10.1007/s40996-019-00339-y>
10. Mahmood R.A., Kockal N.U. Nanoparticles used as an ingredient in different types of concrete. *SN Appl. Sci.* 2021; 3(5): 1-17. <https://doi.org/10.1007/s42452-021-04461-3>
11. Shirzadi Javid A.A., Ghoddousi P., Zareechian M. et al. Effects of Spraying Various Nanoparticles at Early Ages on Improving Surface Characteristics of Concrete Pavements. *Int J Civ Eng.* 2019; 17: 1455–1468. <https://doi.org/10.1007/s40999-019-00407-4>
12. Bharath Melugiri-Shankaramurthy, Sargam Y. et al. Evaluation of cement paste containing recycled stainless steel powder for sustainable additive manufacturing *Construction and Building Materials.* 2019; 227: 116696. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.116696>
13. Bharath Melugiri-Shankaramurthy, Sargam Y. et al. Evaluation of cement paste containing recycled stainless steel powder for sustainable additive manufacturing. *Construction and Building Materials.* 2019; 227: 116696. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.116696>

14. Potapov V., Efimenko Yu., Fediuk R., Gorev D. Effect of hydrothermal nanosilica on the performances of cement concrete. *Construction and Building Materials*. 2021; 269 (10): 121307. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.121307>
15. Chernishov E.M., Artamonova O.V., Slavcheva G.S. Nanomodification of cement-based composites in the technological life cycle. *Nanotechnologies in construction*. 2020; 2(3): 130–139. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2020-12-3-130-139>
16. Nayak C.B., Taware P.P., Jagadale U.T. et al. Effect of SiO₂ and ZnO Nano-Composites on Mechanical and Chemical Properties of Modified Concrete. *Iran J Sci Technol Trans Civ Eng*. 2022; 46: 1237–1247. <https://doi.org/10.1007/s40996-021-00694-9>
17. Gayathiri K., Praveenkumar S. Influence of Nano Silica on Fresh and Hardened Properties of Cement-based Materials – A Review. *Silicon*. 2022; 14: 8327–8357. <https://doi.org/10.1007/s12633-021-01598-z>
18. Szymanowski J., Sadowski L. The Development of Nanoalumina-Based Cement Mortars for Overlay Applications in Concrete Floors. *Materials*. 2019; 12 (21): 3465. <https://doi.org/10.3390/ma12213465>
19. Yaoyu Wang, Jiye Li, Lihan Jiang, Lihua Zhao Enhanced. Mechanical and Microstructural Properties of Portland Cement Composites Modified with Submicron Metakaolin. *Advances in Civil Engineering*. 2020; 2020: 1–13. <https://doi.org/10.1155/2020/8882385>
20. Mohan K., Pankaj M., Trivedi M.K. Strength of Cement Mortar Using Nano Oxides: An Experimental Study. *International Journal of Engineering and Advanced Technology*. 2019; 8 (3): 294–299.
21. Liu Changjiang, He Xin, Deng Xiaowei, Zheng Zhoulian et al. Application of nanomaterials in ultra-high performance concrete: A review. *Nanotechnology Reviews*. 2020; 9(1): 1427–1444. <https://doi.org/10.1515/nt-rev-2020-0107>
22. Pietrzak A., Adamus J., Langier B. Application of Titanium Dioxide in Cement and Concrete Technology. *Key Engineering Materials*. 2016; 687: 243–249. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.687.243>
23. Szymanowski J., Sadowski L. The influence of the addition of tetragonal crystalline titanium oxide nanoparticles on the adhesive and functional properties of layered cementitious composites. *Composite Structures*. 2019; 233: 111636. <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2019.111636>
24. Krushel'nickaya E. Evaluation of the photocatalytic activity of concrete. *Bulletin of Belgorod State Technological University named after. V. G. Shukhov*. 2021; 6: 13–20. <https://doi.org/10.34031/2071-7318-2021-6-4-13-20>
25. Dong Lu, Xianming Shi, Jing Zhong. Understanding the role of unzipped carbon nanotubes in cement pastes, Cement and Concrete Composites. 2022; 126: 104366. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2021.104366>
26. Muhammad Azeem, Muhammad Azhar Saleem. Role of electrostatic potential energy in carbon nanotube augmented cement paste matrix. *Construction and Building Materials*. 2020; 239: 117875. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.117875>
27. Chernishov E., Artamonova O.V., Slavcheva G. Nano-Modification of Building Composite Structures. *Strength of Materials*. 2020. <https://doi.org/10.5772/intechopen.86388>
28. Kumar Ajay, Namboodiri Vishnu, Joshi Gaurang, Mehta Kush. Fabrication and applications of fullerene-based metal nanocomposites: A review. *Journal of Materials Research*. 2021; 36: 114–128. <https://doi.org/10.1557/s43578-020-00094-1>
29. Jan A., Pu Z., Khan K.A. et al. A Review on the Effect of Silica to Alumina Ratio, Alkaline Solution to Binder Ratio, Calcium Oxide + Ferric Oxide, Molar Concentration of Sodium Hydroxide and Sodium Silicate to Sodium Hydroxide Ratio on the Compressive Strength of Geopolymer Concrete. *Silicon*. 2022; 14: 3147–3162. <https://doi.org/10.1007/s12633-021-01130-3>
30. Stefanidou Maria, Tsardaka Eirini-Chrysanthi, Karozou Aspasia. Nanoparticles controlling self-healing properties in cement pastes. *Materials Today: Proceedings*. 2021. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.07.028>
31. Nikbin Iman, Shad Mojtaba, Jafarzadeh Gholam, Dezhampannah Soudabeh. An experimental investigation on combined effects of nano-WO₃ and nano-Bi₂O₃ on the radiation shielding properties of magnetite concretes. *Progress in Nuclear Energy*, 2019, 117, 103103. <https://doi.org/10.1016/j.pnucene.2019.103103>
32. Kong D., He G., Pan H., Weng Y., Du N., Sheng J. Influences and Mechanisms of Nano-C-S-H Gel Addition on Fresh Properties of the Cement-Based Materials with Sucrose as Retarder. *Materials*. 2020; 13(10): 2345. <https://doi.org/10.3390/ma13102345>
33. Long Z., Chen Y., Yin W., Wu X., Wang Y. The Effects of Graphene Oxide-Silica Nano-Hybrid Materials on the Rheological Properties, Mechanical Properties, and Microstructure of Cement-Based Materials. *Materials*. 2022; 15: 4207. <https://doi.org/10.3390/ma15124207>
34. Tkach E., Semenov V., Shumilina Yu. Optimization of the composition and technological processes of dispersed cement systems with high performance properties. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2021; 1030: 012024. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/1030/1/012024>

35. Li H., Zuo J., Dong B. et al. Effect of Lamellar Inorganic Fillers on the Properties of Epoxy Emulsion Cement Mortar. *Int J Concr Struct Mater.* 2020; 14. <https://doi.org/10.1186/s40069-020-0395-3>
36. Danna Wang, Wei Zhang, Yanfeng Ruan, Xun Yu, Baoguo Han, Enhancements and mechanisms of nanoparticles on wear resistance and chloride penetration resistance of reactive powder concrete. *Construction and Building Materials.* 2018; 189: 487–497. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.09.041>
37. Ariyagounder J., Veerasamy S. Experimental Investigation on the Strength, Durability and Corrosion Properties of Concrete by Partial Replacement of Cement with Nano-SiO₂, Nano-CaCO₂. *Iran J Sci Technol Trans Civ Eng.* 2022; 46: 201–222. <https://doi.org/10.1007/s40996-021-00584-0>
38. Orakzai Muhammad. Hybrid Effect of Nano-Alumina and Nano-Titanium Dioxide on Mechanical Properties of Concrete. *Case Studies in Construction Materials.* 2021; 14(4): e00483. <https://doi.org/10.1016/j.cscm.2020.e00483>
39. Singh G., Saini B. Nanomaterial in cement industry: a brief review. *Innov. Infrastruct. Solut.* 2022; 7: 45. <https://doi.org/10.1007/s41062-021-00649-z>
40. Lim N.H.A.S., Mohammadhosseini H., Tahir M.M. et al. Microstructure and Strength Properties of Mortar Containing Waste Ceramic Nanoparticles. *Arab J Sci Eng.* 2018; 43: 5305–5313. <https://doi.org/10.1007/s13369-018-3154-x>
41. Praveenkumar T.R., Manigandan S., Gemed H.F. et al. Effective utilization of waste textile sludge composite with Al₂O₃ nanoparticles as a value-added application. *Appl Nanosci.* 2021. <https://doi.org/10.1007/s13204-021-02001-4>
42. Winder Raj, Chaturvedi Vaibhav, Kumar Ankit, Patel Mahesh. Utilization of Industrial Waste in Concrete Mixes – A Review. 3rd International Conference on Innovative Technologies for Clean and Sustainable Development. 2020; 29. https://doi.org/10.1007/978-3-030-51485-3_7
43. Huseien Ghasan, Faridmehr Iman, Nehdi Moncef et al. Structure, morphology and compressive strength of Alkali-activated mortars containing waste bottle glass nanoparticles. *Construction and Building Materials.* 2022; 342: 128005. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.128005>
44. Akram M. Mhaya, Shahrizan Baharom, Ghasan Fahim Huseien. Improved strength performance of rubberized Concrete: Role of ground blast furnace slag and waste glass bottle nanoparticles amalgamation. *Construction and Building Materials.* 2022; 342: 128073. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.128073>
45. Naglaa G. Fahmy, Reham M. Hussien, L.M. Abd el-Hafez et al. Comparative study on fresh, mechanical, microstructures properties and corrosion resistance of self compacted concrete incorporating nanoparticles extracted from industrial wastes under various curing conditions. *Journal of Building Engineering.* 2022; 57: 104874. <https://doi.org/10.1016/j.jobbe.2022.104874>
46. Tyukavkina V.V., Shchelokova E.A., Tsyryatyeva A.V., Kasikov A.G. TiO₂–SiO₂ nanocomposites from technological wastes for self-cleaning cement composition. *Journal of Building Engineering.* 2021; 44: 102648. <https://doi.org/10.1016/j.jobbe.2021.102648>
47. Meddah M.S., Praveenkumar T.R., Vijayalakshmi M.M., Manigandan S., Arunachalam R. Mechanical and microstructural characterization of rice husk ash and Al₂O₃ nanoparticles modified cement concrete. *Construction and Building Materials.* 2020; 255: 119358. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.119358>
48. Praveenkumar T.R., Vijayalakshmi M.M., Meddah M.S. Strengths and durability performances of blended cement concrete with TiO₂ nanoparticles and rice husk ash. *Construction and Building Materials.* 2019; 217: 343–351. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.05.045>
49. Rao M.S.C., Vijayalakshmi M.M., Praveenkumar T.R. Behaviour of green concrete (blended concrete) using agro-industrial waste as partial replacement of cement along with nanoparticles. *Appl Nanosci.* 2021. <https://doi.org/10.1007/s13204-021-01917-1>
50. Galuga A., Baranov G., Gavrish V., Smirnov S., Losenkov A., Vostrogutov S. Patent EP 3 138 932 A1, 08.30.2017.
51. Chayka T., Gavrish V., Baranov G., Oleynik A., Shagova Y. Investigation of the influence of tungsten carbide nanopowder WC and the mixture of tungsten carbides and titanium carbides (WC, TiC) on the change of concrete performance properties. *Journal of Physics: Conference Series.* 2021; 1866 (1): 012008. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1866/1/012008>
52. Gavrish V., Chayka T., Oleynik A., Derbasova N. Influence of Tungsten Nanopowders on the Kinetics of Cement Stone Strength Gain. *Key Engineering Materials.* 2022; 910 KEM: 697–702. <https://doi.org/10.4028/p-1682bh>
53. Kopanitsa N.O., Demyanenko O.V., Kulikova A.A., Samchenko S.V., Kozlova I.V., Lukyanova N.A. Influence of Activation Methods on the Structural and Technological Characteristics of Nanomodified Cement Compositions. *Nanotechnologies in Construction.* 2022; 14(6): 481–492. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2022-14-6-481-492>
54. Choi M., Park K., Oh T. Viscoelastic Properties of Fresh Cement Paste to Study the Flow Behavior. *Int J Concr Struct Mater.* 2016; 10 (3): 65–74. <https://doi.org/10.1007/s40069-016-0158-3>

55. Chernishov E.M., Artamonova O.V., Slavcheva G.S. Nanomodification of cement-based composites in the technological life cycle. *Nanotechnologies in construction*. 2020; 12 (3): 130–139. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2020-12-3-130-139>

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Tatyana V. Chayka – Assistant of the Department of Construction and Land Management, Sevastopol State University, Sevastopol, Russia, TVChayika@sevsu.ru, <https://orcid.org/0000-0002-5549-2415>

Vladimir M. Gavrish – Cand. Sci. (Eng.), Director of the Research Equipment Sharing Center «Advanced Technologies and Materials», Sevastopol State University, Sevastopol, Russia, VMGavrish@sevsu.ru, <https://orcid.org/0000-0003-2009-5812>

Vyacheslav I. Pavlenko – Dr. Sci. (Eng.), Professor, Head of the Department of Theoretical and Applied Chemistry, Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov, Belgorod, Russia, belpavlenko@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3464-1880>

Natalya I. Cherkashina – Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor, Leading Researcher, Head of the Research Laboratory «Development of scientific and technical foundations for the creation of polymer systems from renewable plant raw materials», Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov, Belgorod, Russia, natalipv13@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-0161-3266>

CONTRIBUTION OF THE AUTHORS

The authors contributed equally to this article.

The authors declare no conflicts of interests.

The article was submitted 24.11.2022; approved after reviewing 19.01.2023; accepted for publication 23.01.2023.

Научная статья

УДК 691.542

<https://doi.org/10.15828/2075-8545-2023-15-1-14-26>

CC BY 4.0

Влияние высокодисперсного порошка смеси WC и TiC на свойства композиционных материалов

Татьяна Валерьевна Чайка^{1*}, Владимир Михайлович Гавриш¹, Вячеслав Иванович Павленко²,
Наталья Игоревна Черкашина²

¹ Севастопольский государственный университет, Севастополь, Россия

² Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова, Белгород, Россия

* Автор, ответственный за переписку: e-mail: TVChayika@sevsu.ru

АННОТАЦИЯ: Введение. Исследование направлено на изучение влияния высокодисперсного порошка смеси WC, TiC, полученного в результате рециклинга твердосплавных изделий группы ТК (титановольфрамовые сплавы), на изменение структурных и физико-механических свойств цементных материалов. **Материалы и методы исследования.** Порошок WC, TiC (размер частиц 20–150 нм, агломератов 300 нм – 1,5 мкм) добавляли в цементный раствор путем частичной замены цемента в различных концентрациях 0%, 1%, 2%, 3%, 4%, 5 % по массе. Основные физико-механические показатели цементной пасты и полученных цементных материалов изучали в соответствии со стандартными методиками, с учетом требований нормативной документации российских и зарубежных стандартов. Также были применены термокинетический, рентгено-фазовый анализ, сканирующая электронная микроскопия с интегрированной системой энергодисперсионного анализа. **Результаты и обсуждение.** Установлено, что добавление высокодисперсного порошка WC, TiC в цементные материалы приводит к увеличению плотности, растекаемости теста, сокращению времени схватывания, снижению водопоглощения, пористости, повышению прочностных характеристик как в ранние, так и в более поздние сроки твердения. Добавление высокодисперсной добавки способствует более ранней гидратации. Структура цементного образца с добавлением порошка более плотная во все рассматриваемые сроки твердения по сравнению с контрольным образцом. **Заключение.** Полученные результаты исследования представляют важное значение для понимания механизмов действия высокодисперсных частиц WC, TiC на цементные материалы, что в дальнейшем может быть использовано для улучшения свойств композиционных материалов на основе цемента различных областей применений.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: композиты, добавка, высокодисперсный порошок, модифицирование, карбид вольфрама, карбид титана, прочность.

БЛАГОДАРНОСТИ: Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 19-19-00316 (продление), https://www.rscf.ru/prjcard_int?19-19-00316 с использованием оборудования на базе Центра высоких технологий БГТУ им. В.Г. Шухова и Центра коллективного пользования «Перспективные технологии и материалы» СевГУ.

ДЛЯ ЦИТИРОВАНИЯ: Чайка Т.В., Гавриш В.М., Павленко В.И., Черкашина Н.И. Влияние высокодисперсного порошка смеси WC и TiC на свойства композиционных материалов // Нанотехнологии в строительстве. 2023. Т.15, № 1. С. 14–26. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2023-15-1-14-26>. – EDN: TSWXBD.

ВВЕДЕНИЕ

Себестоимость композиционных материалов строительного назначения в основном определяется стоимостью вяжущих, которые имеют существенный потенциал в повышении физико-механических характеристик [1–6]. Из литературных источников [7–13] известно, что для повышения качества цементных бетонов наиболее востребованным является технологический прием введения модифицирующих добавок,

при этом особый интерес занимают наноразмерные добавки, использование которых улучшает структуру пор и физико-механические свойства, а также придает цементным материалам дополнительные или улучшенные свойства, такие как: пластичность, снижение веса, самоуплотнение, самоочистка, улучшение качества воздуха, самовосстанавливаемость, а также более высокую долговечность.

Наиболее распространены и изучены нанодобавки, которые достаточно близки по составу, типу

© Чайка Т.В., Гавриш В.М., Павленко В.И., Черкашина Н.И., 2023

химических связей и физико-химическим характеристикам к исходным вяжущим веществам и продуктам их гидратации, такие как наночастицы SiO_2 в различных формах (пирогенные нанопорошки; нанопорошки, осажденные из раствора Na_2SiO_3 ; коллоидный золь SiO_2 ; нано- SiO_2 в сочетании с другими компонентами и др.) [14–16], нанопорошок оксид алюминия Al_2O_3 [17–20], нанопорошок CaCO_3 [21], оксид титана TiO_2 [22–24] и др. В качестве наноразмерных инертных, химически не активных по отношению к цементным системам добавок в цементных композитах нашли применение углеродные наночастицы (фуллерены, нанотрубки, астралены и др.) [25–28]. Многие исследователи [29–36] считают, что добавление комбинации наночастиц более эффективно для улучшения механических свойств бетона, чем индивидуальное использование добавок.

В исследовании [37] рассматривается роль наночастиц SiO_2 , CaCO_3 и Ca(OH)_2 , которые заменяются в цементе в различных бинарных и тройных комбинациях путем изменения дозировки 2% и 5% по весу. Результаты экспериментов показали, что механические свойства бетонных смесей были улучшены на 10–45% благодаря добавлению наноматериалов в их оптимальной дозировке, которая в тройной комбинации составляет 2% и 5% для повышения коррозионной стойкости. Однако более высокие результаты по долговечности (от 5% до 60%) были достигнуты в бинарной комбинации с 2% заменой.

По мнению авторов [38], комбинация 0,5% наноразмерного глинозема Al_2O_3 и 1% наноразмерного диоксида титана TiO_2 от массы цемента приводит к компактной и плотной микроструктуре с меньшим количеством пор, что приводит к высокой оптимизации механических свойств. По сравнению с контрольным образцом прочность на сжатие, разрыв при растяжении и изгиб увеличилась на 42%, 34% и 28% соответственно. Наночастицы обеспечивают нуклеационные участки для образования дополнительного геля C-S-H и контролируют рост Ca(OH)_2 в цементной системе.

В настоящее время много работ уделяется исследованию влияния комбинации наночастиц как с промышленными отходами [39–46], так и с отходами сельского хозяйства [47–49] на физико-механические свойства цементных материалов.

Сочетание 10% отходов текстильного шлама с 3% наноструктурированным оксидом алюминия обеспечивает улучшенные характеристики прочности и долговечности цементного бетона. Добавление наночастиц оксида алюминия имеет двойной эффект, улучшает свойства гидратации, а также действует как наполнитель [41].

В исследовании [44] разработаны новые типы бетонных смесей с улучшенной зоной сцепления

и прочностными характеристиками, содержащие 30% резиновой крошки (из отходов резиновых шин) в качестве заменителя, обычный портландцемент был заменен 20% измельченным доменным шлаком и различным содержанием наночастиц из отходов стеклянных бутылок (3, 6, 9 и 12%). Анализ микроструктуры бетонных смесей показал образование плотных гелей и меньшего количества пор с приемлемыми техническими свойствами.

Авторами обнаружено [47], что сочетание наночастиц Al_2O_3 с содержанием 3% и 10% золы рисовой шелухи для создания модифицированных цементных бетонов с повышенными характеристиками прочности и долговечности оказалось эффективным и продуктивным для экологически чистого бетонного материала. При использовании золы отходов сахарного тростника в качестве замены цемента и нанокремнезема в диапазоне от 1 до 6% по массе цемента достигнуто увеличение прочности на сжатие на 80% и прочности на изгиб на 90% по сравнению с контрольным образцом [49].

Из-за сложного процесса получения, высокой стоимости производства наноматериалов и отсутствия технологии крупномасштабного производства применение нанопорошков в качестве добавок в цементные материалы значительно увеличивает стоимость строительства, поэтому они не нашли широкого применения в практической строительной инженерии. Исключение составляют технологии, в которых нанодисперсные материалы образуются в качестве побочного продукта или из отходов производства различных предприятий, не требующих высоких затрат при их использовании, с применением современной тенденции ресурсо- и энергосбережения. Одной из таких технологий является производство нанопорошков из вольфрамсодержащего лома твердых сплавов типа ВК, ТТК, ТК, ВНЖ и др. [50]. Однако, ввиду отсутствия достаточных исследований о возможности и целесообразности применения наноразмерных вольфрамсодержащих порошков в качестве добавок в цементные композиты, определение эффективности и целесообразности их применения является весьма актуальным и требует комплексного изучения, что позволит расширить номенклатуру модифицирующих добавок для цементных материалов.

В данной работе представлены результаты влияния введения высокодисперсного порошка, состоящего из смеси карбидов вольфрама и титана, полученных из твердосплавного лома производства, на изменение структурных и физико-механических свойств цементных материалов. Выбор данных добавок обусловлен вариативностью свойств, как показали предыдущие исследования [51–52], связанных со спецификой их получения, а также стоимостью и уникальностью структуры порошка.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве исходных материалов при проведении исследований цементных композитов использовали портландцемент ЦЕМ-П/А-Р42, 5N (ОАО «Верхнебечанский цементный завод», РФ, химический состав представлен в табл. 1, удельная площадь поверхности – $340 \text{ м}^2/\text{кг}$, удельная плотность – $2,26 \text{ г}/\text{см}^3$, нормальная густота – 25%); песок строительный морской серый, модуль крупности – 1,5–2 мм (ООО «СК ПРИБОЙ», РФ); высокодисперсные порошки, состоящие из смеси карбидов вольфрама и титана (WC, TiC) (ООО «Нанотех ВГ», РФ).

Таблица 1

Химический состав портландцемента (мас%)

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	ппп
24,93	4,47	4,11	58,99	0,86	2,92	2,70

В качестве модифицирующей добавки использовали порошок смеси карбидов вольфрама и титана, полученный в результате рециклинга твердосплавных вольфрамо-титановых отходов и изделий производства типа ТК (карбид вольфрама WC, карбид титана TiC, связующий компонент кобальт Co) [50]. Площадь поверхности порошка составляет $2,1 \text{ м}^2/\text{г}$. Удельная плотность – $11,7 \text{ г}/\text{см}^3$. Порошок состоит преимущественно из двух фаз: карбида титана TiC, имеющего кубическую кристаллическую структуру, и карбида вольфрама WC гексагональной кристаллической структуры. Элементный состав WC – 93÷95% масс, TiC – 7÷5% масс. Степень чистоты порошка – 99,5%. Порошок представляет собой смесь частиц различной формы и их агломератов. Морфология частиц неоднородная, в основном неправильной формы. Размер частиц менее 150 нм, размер агломератов от 300 нм до 1,5 мкм.

Цементная смесь готовилась по пропорции, указанной в табл. 2.

Для получения цементного камня из полученного цементного теста изготавливали образцы в форме куба размером $20 \times 20 \times 20 \text{ мм}$. Первые сутки образцы

Таблица 2

Пропорции цементной смеси

	Содержание компонентов в цементной смеси, г					
Обозначение	M0	M1	M2	M3	M4	M5
Цемент, г	400	396	392	388	384	380
Добавка порошка WC, TiC, г	—	4	8	12	16	20
Содержание WC, TiC в смеси, %	0	1	2	3	4	5

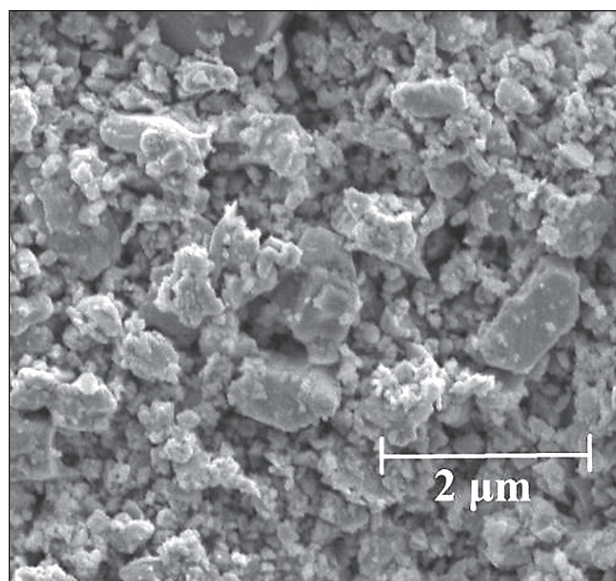


Рис. 1. Микрофотография порошка смеси карбидов вольфрама и титана

твердели в формах в воде и после распалубки до момента испытаний (на 28 суток твердения) – в ванне с гидравлическим затвором при температуре окружающей среды $20 \pm 2^\circ\text{C}$ и относительной влажности воздуха не менее 90%.

При изготовлении цементно-песчаных смесей за постоянные факторы приняты цементно-песчаное отношение Ц/П = 1:3, водоцементное отношение В/Ц = 0,4. На каждый вид исследования готовили по шесть образцов и заливали в формы-балочек ($4 \times 4 \times 16 \text{ см}$). Все образцы подвергались компактному вибрированию на встряхивающем столе для лучшего уплотнения, и были извлечены из форм после 24 часов отверждения при 100% относительной влажности, и хранились в ванне с гидравлическим затвором при температуре окружающей среды $20 \pm 2^\circ\text{C}$ и относительной влажности воздуха не менее 90% до испытания на сжатие и изгиб на 3, 7, 14 и 28 суток твердения.

Исследования растекаемости цементного теста производили с использованием мини-конуса. Цементное тесто готовили согласно таблице 2. Общее

соотношение воды и связующего (где «связующее» определяется как портландцемент + добавка) составило $V/C = 0,45$. Мини-конус (верхний диаметр 19 мм, нижний диаметр 38 мм и высота 57 мм) помещают на стеклянную площадку, заполняют его цементной пастой, убирают излишки пасты с конуса и площадки. Конус плавно поднимали в вертикальном направлении, чтобы свести к минимуму инерционные эффекты. Растекаемость определяли измерением диаметра расплава во взаимно перпендикулярных направлениях и вычисляли среднее. Каждая паста была исследована в трех экземплярах с использованием трех отдельно смешанных партий пасты.

Добиться равномерного распределения по объему материала высокодисперсных частиц, особенно в порошковом виде, достаточно сложно, поэтому важной операцией технологического процесса является способ введения добавки в цемент [53]. Исследовано три способа ввода добавки в цементную смесь: 1 — смешивание порошка с водой затворения, производилось с помощью верхнеприводной мешалки в течение 5 минут, далее полученная суспензия вводилась в сырьевую смесь; 2 — смешивание в сухом состоянии цемента с добавкой порошка, производилось в смесителе С 2.0 «Турбула» (г. Санкт-Петербург, ООО «Вибротехник») в течение 5 минут, далее вводилась вода затворения; 3 — исследуемый порошок был подвержен двухстадийному ультразвуковому диспергированию в водной среде в течение 30 секунд при частоте 22 кГц с целью разбивания крупных агломератов и 30 сек при частоте 44 кГц для более эффективной деагломерации частиц при помощи ультразвукового диспергатора УЗД-22/44 (Украина). Критерием оценки эффективности способа ведения добавки в цемент принята прочность цементного камня на сжатие на 28 суток твердения по 6 штук на каждый вид исследования.

Исследование водопоглощения производилось на образцах кубической формы $20 \times 20 \times 20$ мм. Все эти образцы были высушены при 80°C в течение 24 часов, чтобы свести к минимуму повреждение микроструктуры от чрезмерной сушки, затем помещены в емкости с водой, в которых поддерживалась постоянная температура ($20 \pm 2^\circ\text{C}$). Образцы подвергались взвешиванию через каждые 24 ч насыщения водой с точностью до 0,01 г. Насыщение образцов производилось до тех пор, пока результаты взвешиваний стали отличаться не более чем на 0,01 г от предыдущих взвешиваний. По степени водопоглощения по массе и объему и значениям истинной и средней плотности цементного камня рассчитывалась общая пористость.

Для исследования прочностных свойств, подготовленные цементно-песчаные образцы выдержи-

вали в течение 3, 7, 14, 28 суток, а затем испытывали на прочность при сжатии и изгибе. На каждый образец было испытано не менее шести образцов для каждого типа и возраста образца, результаты усреднены. Исследования физико-механических характеристик проводилось с использованием универсальной испытательной машины ТРМ — 500 «Тоchline» (ООО «Завод испытательных приборов» (ЗИП), г. Иваново, Россия, наибольшая предельная нагрузка 50 кН).

Для определения особенности гидратации и влияния добавок WC, TiC на свойства цемента с точки зрения динамики тепловыделения использовали автоматизационный дифференциальный электрокалориметр ToniCAL Trio при температуре 20°C (Toni Technik Baustoffprüfsysteme GmbH, Germany). Продолжительность измерения — 72 часа, соотношение вода/связующее составляло 0,5. Вес образца — 10 г.

Кристаллическую структуру материалов исследовали с помощью рентгеновской дифракции (ARL X'TRA, Thermo Techno) с источником $\text{CuK}\alpha$ в диапазоне углов 2θ от 4° до 56° в режиме асимметричной компланарной съемки со скользящим углом падения $\alpha = 3^\circ$ (θ -scan). Идентификация фаз и индексирование пиков осуществлялись по базе ICDD (International Centre for Diffraction Data) JCPDF.

Микроструктуру скола исследуемых цементных образцов на 3, 7 и 28 суток твердения исследовали на сканирующем электронном микроскопе PHE-NOM pro X фирмы: Phenom—World B.V. (Нидерланды) с интегрированной системой энергодисперсионного анализа. Максимальное увеличение — 150 000, разрешение — 10 нм, ускоряющее напряжение — 5, 10, 15 кВ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Растекаемость цементного теста.

Результаты изменения диаметра растекаемости для цементных смесей контрольного состава (M0) и при добавлении 1–5 мас. % порошка WC, TiC (M1–M5) приведены на рис. 2.

Результаты свидетельствуют, что по мере увеличения процентного содержания добавки WC, TiC (1–5 мас. %) в цементном растворе диаметр растекания увеличивается по сравнению с контрольной смесью на 0,4–3% соответственно. Порошок карбида вольфрама и карбида титана не вступает в химическое взаимодействие с компонентами цемента. Как показали работы [32, 54], введение высокодисперсных инертных частиц (агломератов частиц), выполняющих функцию наполнителя, повышают смазывающую способность цементного теста. Занимая пустое пространство между более

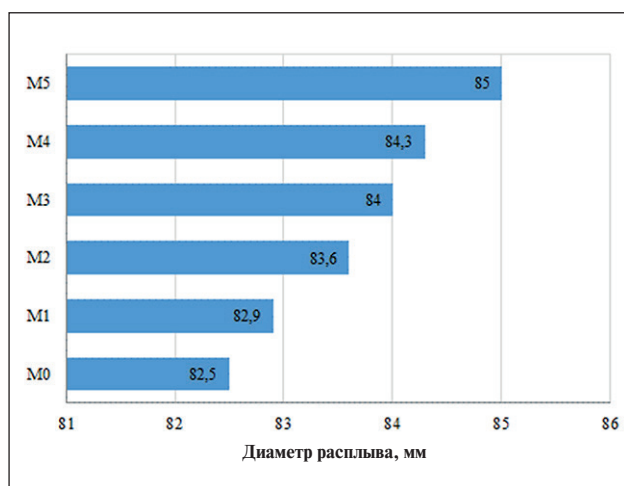


Рис. 2. Результаты исследования растекаемости цементного теста

крупными частицами, они высвобождают свободную воду, тем самым увеличивая количество воды, доступной в системе, для повышения текучести. То есть добавка выполняет роль смазки, увеличивая текучесть раствора.

Сроки схватывания и плотность

Сроки схватывания определялись с использованием прибора Вика. Результаты исследования влияния высокодисперсных порошков смеси WC, TiC на сроки схватывания портландцемента представлены на рис. 3.

Из рис. 3 видно, что с увеличением содержания в составе добавки порошка WC, TiC увеличивается плотность цементных образцов, это можно объяснить высокой удельной плотностью исследуемой добавки по сравнению с удельной плотностью портландцемента. При небольшом содержании добавки WC, TiC (до 1%) наблюдается незначительное увеличение плотности (на 0,3%), в случае содержания добавки (4–5%), плотность увеличивается более чем на 3%.

Сроки схватывания у цементных образцов, модифицированных порошком, при концентрации модификатора 1÷5 мас.% сокращаются: начало схватывания уменьшается на 7,5%, конец схватывания — на 12,5%, что может быть связано как с уменьшением доли цемента из-за включения добавок WC, TiC, так и с увеличением степени гидратации портландцемента, а также с наличием большого количества частиц WC, TiC в жидкой фазе, выполняющих роль затравок для образования новообразований, что в свою очередь также способствует ускорению процессу кристаллизации и ускорению схватывания.

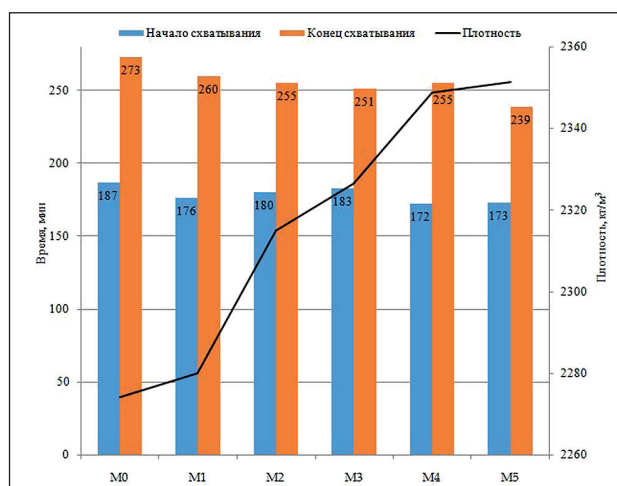


Рис. 3. Результаты времени схватывания цементного теста

Влияние способа введения добавки в цементную смесь

Влияние способов последовательности введения добавки на свойства цементного камня представлено на рис. 4

Как видно из результатов исследования (рис. 4), влияние способа введения порошка в цементную смесь на изменение прочностных свойств образцов по способу 1 незначительно, максимальное увеличение прочности на сжатие — 13% (при содержании 3 мас.% WC, TiC), что связано с агломерацией частиц порошка в воде.

При сухом механическом перемешивании повышение прочности цементного камня достигает 22% (при добавлении 1 мас.% WC, TiC), при использовании предварительной ультразвуковой обработки суспензии увеличение прочности образца составляет 41% (при добавлении 2 мас.% WC, TiC) по сравнению с контрольным образцом. Данный факт объясняется деагломерированием и диспергированием высокодисперсных частиц в жидкости в результате ультразвукового воздействия и, как результат, равномерным распределением частиц в объеме цементного материала.

При увеличении содержания высокодисперсного порошка более 2 мас.% прочность цементного камня снижается. Это может быть связано с тем, что, во-первых, карбид вольфрама и титана не обладают цементирующими свойствами, поэтому чрезмерная замена цемента, должно быть, привела к снижению прочности на сжатие, во-вторых, в результате значительной агломерации частиц порошка при дозировке более 2 масс.%. Полученные результаты согласуются с данными других исследователей [26, 55], в работах которых отмечено, что чрезмерно высокая до-

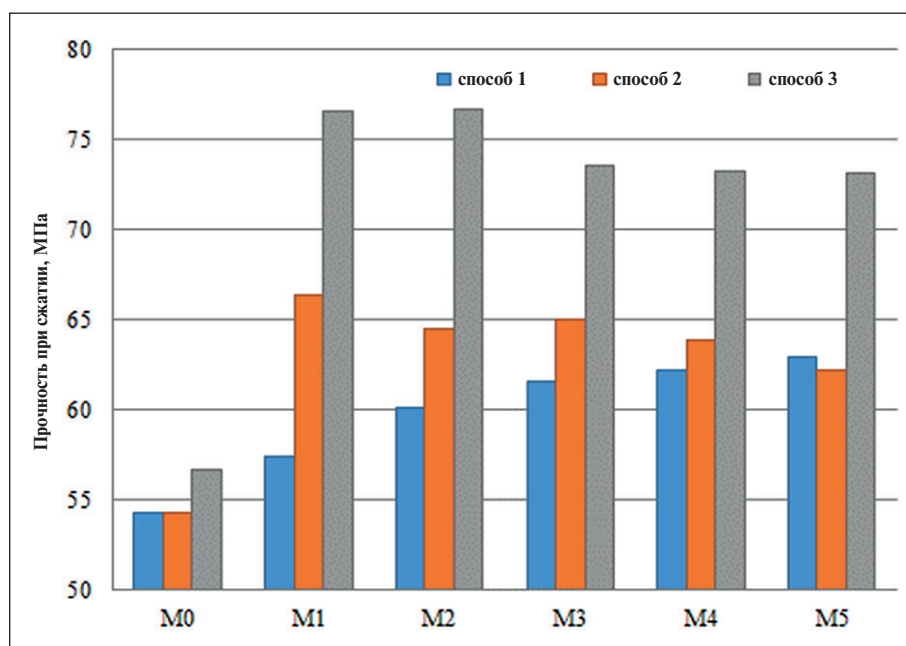


Рис. 4. Результаты исследования влияния способа введения добавки в цементную смесь на прочность цементного камня: способ 1 — перемешивание добавки в воде; способ 2 — сухое перемешивание добавки и цемента; способ 3 — ультразвуковое диспергирование добавки в водной среде).

зировка, может привести к «отравлению» системы, значительному замедлению процессов гидратации и твердения.

Анализ результатов по оценке влияния способов введения добавок в цементное тесто, а также количество содержания добавок на свойства вяжущего позволил определить рациональное соотношение высокодисперсных добавок в цементной матрице, равное 1–2 мас.% от массы цемента (прирост прочности составляет 23–41%).

Водопоглощение, общая пористость

В табл. 3 показаны значения водопоглощения и полной пористости цементного камня. Добавление 1–2 мас.% высокодисперсных частиц снизило показатель водопоглощения на 15–19%, полную пористость на 31–36%. Уменьшение пористости со-

Таблица 3

Водопоглощение и пористость цементного камня

Показатель	M0	M1	M2
Водопоглощение цементного камня по массе, %	5,09	4,31	4,13
Объем открытых капиллярных пор, %	10,50	9,32	9,04
Полный объем пор образцов, %	15,23	12,55	12,05
Объем воздушных условно-замкнутых пор, %	4,72	3,23	3,00

гласуется с результатами, представленными выше (рис. 4), с улучшением прочности при сжатии, за счет образования более плотной структуры при включении высокодисперсной добавки WC, TiC.

Кинетика набора прочности на сжатие и изгиб цементно-песчаных образцов

Важнейшими показателями эксплуатационных свойств цементных материалов являются кинетические характеристики изменения их во времени. На рис. 5 представлены графики, характеризующие кинетику прочности при сжатии и изгибе цементно-песчаных образцов с добавлением 1 мас.%, 2 мас.% высокодисперсных добавок WC, TiC и без них.

Результаты показывают, что ввод в цементно-песчаный порошок смеси WC, TiC приводит не только к увеличению конечной прочности при сжатии (на 28 суток твердения), но и к увеличению ранней скорости набора прочности образцами начиная с возраста образцов 3 суток. Из диаграммы видно, что у контрольного образца наблюдается интенсивный рост прочности в начальный период твердения, затем постепенно происходит снижение скорости набора прочности. Другой характер роста прочности у портландцемента, модифицированного добавками смеси WC, TiC, практически на протяжении 28 суток происходит увеличение набора прочности.

В частности, прочность цементного теста на сжатие на 28 суток твердения при добавлении 1–2 мас.% WC, TiC была улучшена на 59–63%, прочность на изгиб была увеличена на 30–35% соответственно. Как видно из результатов, наиболее оптимальной концентрацией добавки является 1 мас.%, дальнейшие

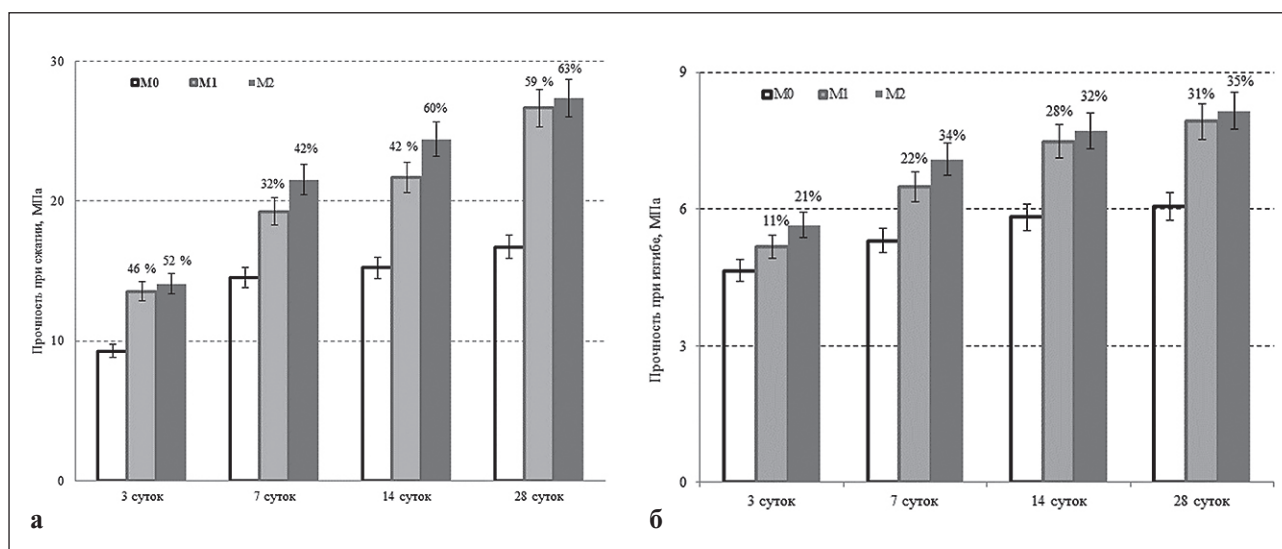


Рис. 5. Кинетика набора прочности при сжатии (а) и изгибе (б) цементно-песчаного раствора состава М0 и М1, М2

исследования проводились с этим содержанием добавки.

Для объяснения полученных выше результатов и установления закономерностей формирования состава, структуры и свойств цементного камня были проведены термокинетические исследования, рентгенофазный и электронно-микроскопический анализ контрольных и модифицированных образцов цементного камня.

Термокинетические исследования процессов ранней стадии гидратации вяжущих

С целью подтверждения полученных выше результатов были проведены термокинетические исследования (табл. 4, рис. 6), направленные на выявление особенностей гидратации вяжущего с добавлением 1 мас.% добавок порошка WC, TiC, определяемые по динамике показателей тепловыделения,

выраженной зависимостью $dQ/dt = f(t)$ в начальный период твердения, и общего количества выделившегося тепла, описываемого функцией $Q = f(t)$ в течение 72 часов, с использованием дифференциального калориметра.

Первый пик, приходящийся на период 4–7 минут (рис. 4), связан с процессом экзотермического смачивания, а также реакциями ранней стадии гидратации. Через 5 мин 30 сек после затворения изучаемые системы показывают интенсивный рост тепловыделения (табл. 4). Его возникновение связано с растворением минералов, формирующих поверхность клинкерных частиц. В дальнейшем скорость взаимодействия цемента с водой снижается по мере насыщения раствора первичными продуктами гидратации, система входит в индукционный период (существенного влияния порошка WC, TiC на данный период не наблюдалось), после которого наблюдается повторное повышение уровня тепло-

Таблица 4

Характеристика термокинетических показателей

№ пробы	Образец	Начало реакции, сек	Экзоэффект			Тепловыделение макс. за 72 ч, Дж/г
			Момент достижения, ч:мин:сек	Величина максимума Дж/г·ч	Тепловыделение, Дж/г	
1	Портландцемент	15	0:05:31	16,53	1,08	209,9
			13:03:10	8,11	70,11	
2	Портландцемент + 1% WC, TiC	15	0:06:01	15,82	1,15	202,2
			12:51:31	7,76	67,38	

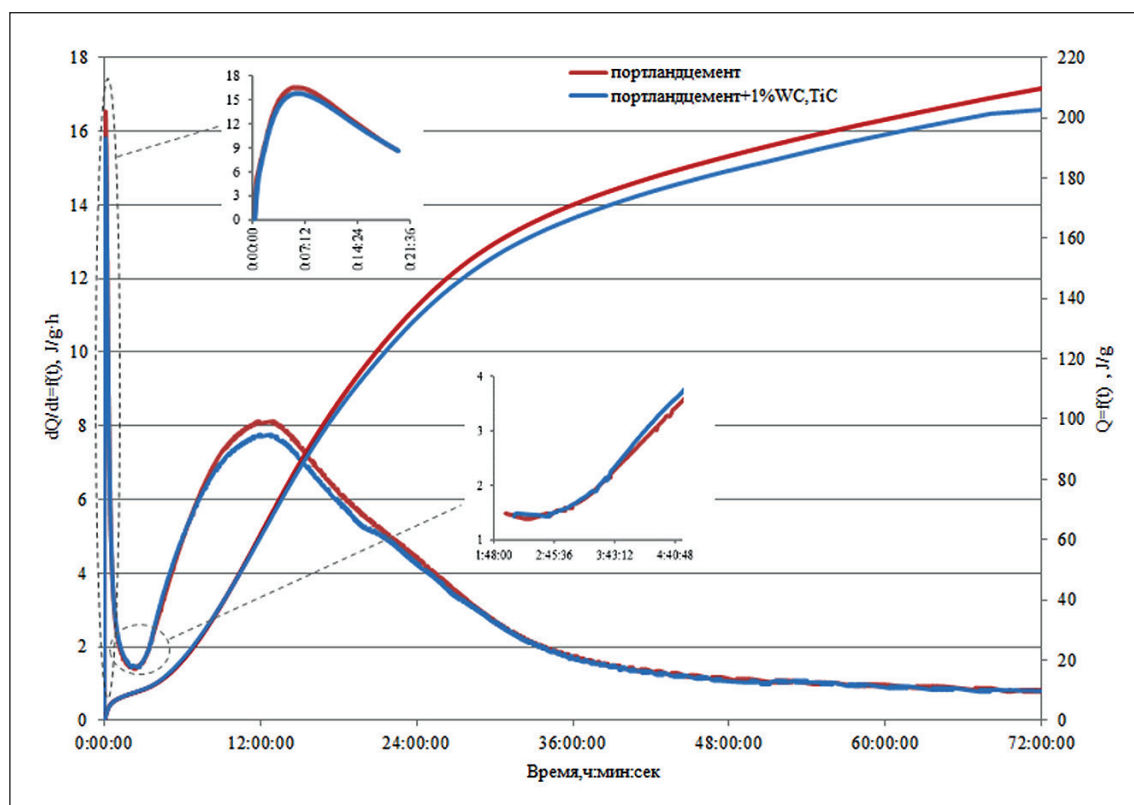


Рис. 6. Дифференциальные и интегральные кривые тепловыделения при гидратации исследуемых образцов

выделения исследуемой системы — период активной гидратации. Как показали результаты исследования, использование добавки WC, TiC ускоряет начало данного периода (табл. 4). Это может быть связано с ускоренным гетерогенным зародышеобразованием гидратов на частицах высокодисперсных порошков. Однако, несмотря на ускорение появления основного пика гидратации, наблюдается уменьшение интенсивности тепловыделения составов с добавками по отношению к контрольному, что обусловлено уменьшением содержания портландцемента в смеси и изменением количества жидкой фазы по отношению к цементу.

Рентгенофазный анализ цементного камня

Сравнительный рентгенофазовый анализ продуктов гидратации контрольного цемента и цемента с добавлением 1% добавки WC, TiC представлен на рис. 7.

По данным рентгенофазового анализа при введении в цементную смесь 1 мас.% добавки WC, TiC на дифрактограмме наблюдается тенденция к уменьшению интенсивности пиков портландита $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и пиков клинкерных минералов (C_3S и C_2S), а также повышение интенсивности пиков, принадлежащих

гидросиликатам кальция, по сравнению с контрольным составом, приводящее к увеличению физико-механических характеристик прочности цементного камня, что дополнительно подтверждают результаты проведенного микроструктурного и термокинетического анализа, а также механических испытаний разработанных композиций.

Микроструктура образцов

С целью изучения микроструктуры и для объяснения причин повышения прочностных характеристик цементного материала при добавлении высокодисперсного порошка было проведено электронно-микроскопическое исследование микроструктуры поверхности скола цементных образцов при увеличении $\times 10\,000$ раз на 3, 14, 28 суток твердения (рис. 8).

Как видно из представленных микрофотографий (рис. 8а), у контрольного образца, несмотря на достижение гидратации цементной пасты 28 суток твердения, наблюдается неоднородность структуры, большой объем открытых пор и пустот. Структура цементного образца с добавлением порошка (рис. 8б) более плотная во все рассматриваемые сроки твердения по сравнению с контрольным образцом.

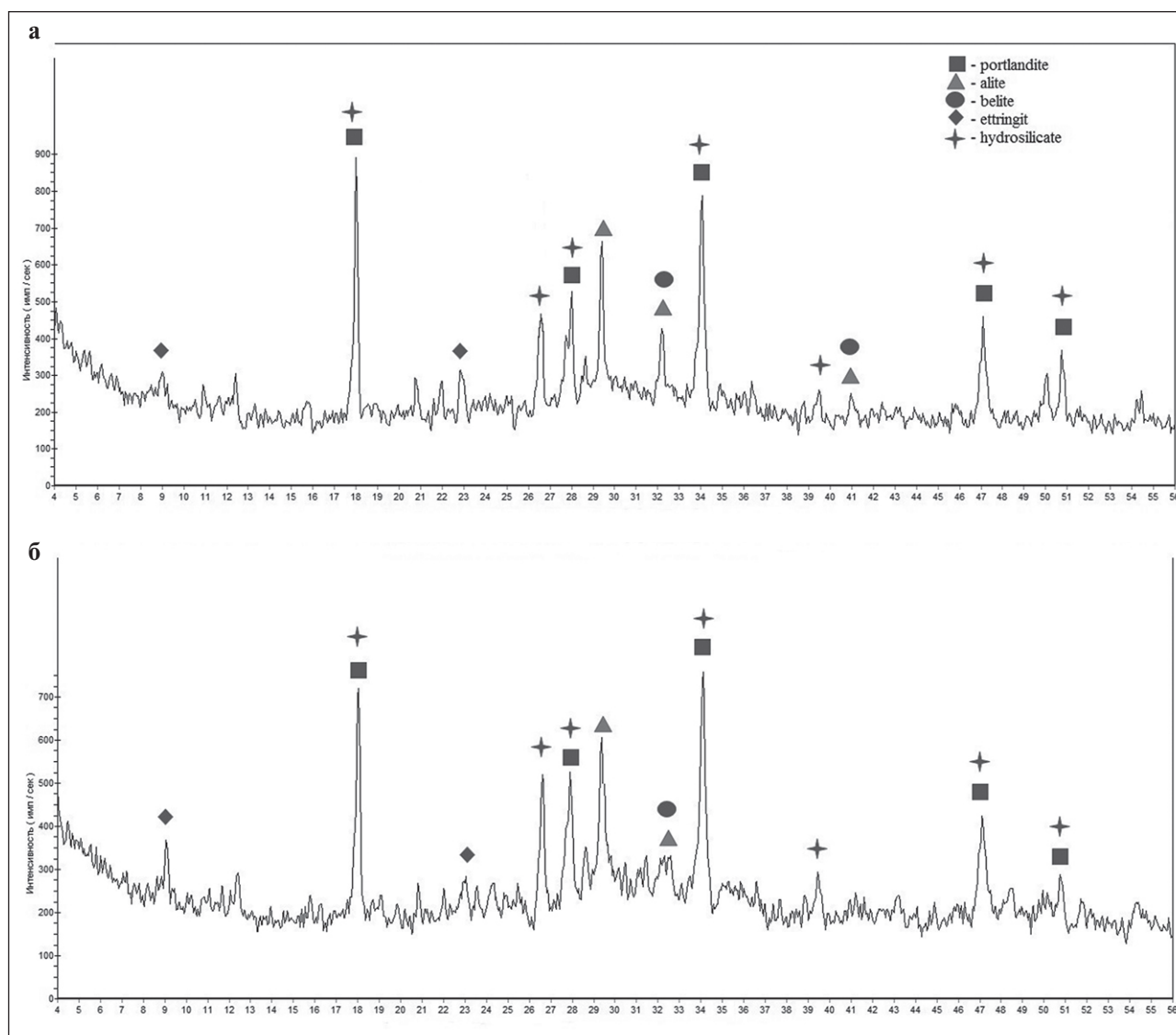


Рис. 7. Рентгенограмма цементного камня контрольного состава (а) и модифицированного 1 мас. % порошком WC, TiC (б) в возрасте 28 суток

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В статье основное внимание уделялось влиянию содержания высокодисперсного порошка WC, TiC на свойства цементных паст и цементного камня: изменение сроков схватывания, растекаемости, прочности при сжатии и изгиб, а также проанализировано влияние добавления WC, TiC на термокинетические показатели, продукты гидратации и микроструктуру цементных затвердевающих паст. Из приведенного выше процесса исследования можно сделать следующие выводы:

— С увеличением процентного содержания добавки 1–5 мас.% WC, TiC в цементном растворе диаметр растекания увеличивается по сравнению с контрольной смесью на 0,4–3%, плотность цементных

образцов увеличивается на 0,3–3% соответственно. Начальное и конечное время схватывания модифицированных образцов сократилось по мере увеличения содержания добавки на 7,5%, конец схватывания — на 12,5%.

— Рассмотрены способы введения высокодисперсного порошка в цементную смесь на изменение прочностных свойств образцов. При сухом механическом перемешивании повышение прочности цементного камня достигает 22%, при использовании ультразвуковой обработки водной суспензии — более 41% по сравнению с контрольным образцом.

— Добавление 1–2 мас.% высокодисперсных частиц снизило показатель водопоглощения на 15–19%, полную пористость на 31–36% соответственно. Уменьшение пористости согласуется с улучшением

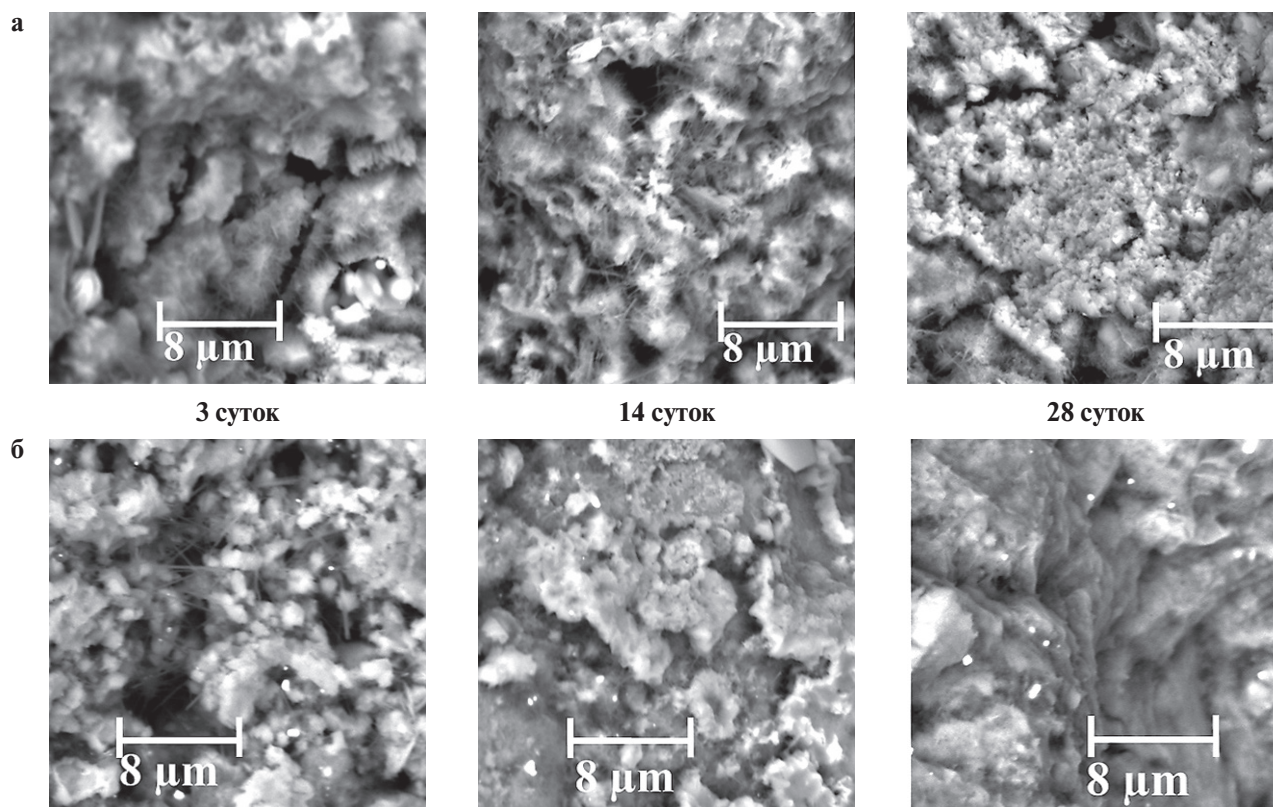


Рис. 8. Микроструктура цементных образцов контрольного состава (а) и модифицированного смесью порошков WC, TiC (б) в возрасте 3, 14, 28 суток

прочности при сжатии за счет образования более плотной структуры при включении добавки WC, TiC.

— Выявлена однозначная тенденция повышения прочностных характеристик при введении в цементно-песчаную смесь порошка смеси WC, TiC как в ранние, так и в более поздние сроки твердения (на 28 суток твердения). В частности, прочность цементного теста на сжатие на 28 суток твердения при добавлении 1–2 мас.% WC, TiC была улучшена на 59–63%, прочность на изгиб была увеличена на 30–35% соответственно.

— Добавление высокодисперсной добавки способствовало более ранней гидратации. Это может быть связано с ускоренным гетерогенным зародышеобразованием гидратов на частицах порошков. Наблюдается уменьшение интенсивности тепловыделения составов с добавками по отношению к контрольному, что обусловлено уменьшением содержания портландцемента в смеси и изменением количества жидкой фазы по отношению к цементу.

— Рентгенофазовый анализ продуктов гидратации контрольного цемента и цемента с добавлением 1% добавки WC, TiC показал уменьшение интенсив-

ности пиков портландита и клинкерных минералов, а также повышение интенсивности пиков, принадлежащих гидросиликатам кальция, по сравнению с контрольным составом, приводящее к увеличению физико-механических характеристик прочности цементного камня.

— Согласно данным сканирующего электронного микроскопа (SEM), исследуемый порошок эффективно уменьшает пустоты и дефекты в материалах на основе цемента, делая распределение продуктов гидратации более плотным. Добавление добавок повлияло на микроструктуру матрицы, при этом состав гидратированных фаз в цементных пастах не был нарушен добавлением высокодисперсных добавок, что в свою очередь не только не мешает нормальному прохождению системы через каждую стадию гидратации, но и ускоряют гидратацию.

Смесь нанопорошков WC и TiC, полученная из твёрдосплавных отходов, может найти применение в качестве модифицирующей добавки для цементных материалов при производстве бетонов как конструкционных, так и специального назначения (гидротехнических, радиационно-стойких и др.).

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Pârvan M.G., Voicu G., Bădănoiu A.I. Study of hydration and hardening processes of self-sensing cement-based materials with carbon black content. *J Therm Anal Calorim.* 2020; 139: 807–815. <https://doi.org/10.1007/s10973-019-08535-8>
2. Alnahhal W., Taha R., Al-Nasseri H. et al. Effect of Using Cement Kiln Dust as a Nano-Material on the Strength of Cement Mortars. *KSCE J Civ Eng.* 2018; 22: 1361–1368. <https://doi.org/10.1007/s12205-017-0010-6>
3. Сопин М.Д., Лесовик Р.В., Митрохин А.А. Крупнопористый бетон для малоэтажного строительства на композиционных вяжущих // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. 2016. 10. 45–50. <https://doi.org/10.12737/22024>
4. Askari Dolatabad Y., Kamgar R., Gouhari Neza I. Rheological and Mechanical Properties, Acid Resistance and Water Penetrability of Lightweight Self-Compacting Concrete Containing Nano-SiO₂, Nano-TiO₂ and Nano-Al₂O₃. *Iran J Sci Technol Trans Civ Eng.* 2020; 44: 603–618. <https://doi.org/10.1007/s40996-019-00328-1>
5. Yifan Wang, Hongbo Tan, Xianyu Gu, Xinyang He, Junjie Zhang. Preparation of nano-kaolin by wet-grinding process and its application as accelerator in Portland cement. *Journal of Building Engineering.* 2021; 44: 103401. <https://doi.org/10.1016/j.jobbe.2021.103401>
6. Ariyagounder J., Veerasamy S. Experimental Investigation on the Strength, Durability and Corrosion Properties of Concrete by Partial Replacement of Cement with Nano-SiO₂, Nano-CaCO₃ and Nano-Ca(OH)₂. *Iran J Sci Technol Trans Civ Eng.* 2022; 46: 201–222. <https://doi.org/10.1007/s40996-021-00584-0>
7. Monteiro H., Moura B., Soares N. Advancements in nano-enabled cement and concrete: Innovative properties and environmental implications. *Journal of Building Engineering.* 2022; 56: 104736. <https://doi.org/10.1016/j.jobbe.2022.104736>
8. Snehal K., Das B.B., Sudhi A. et al. Pozzolanic Reactivity, Hydration and Microstructure Characteristics of Blended Cementitious Composites Comprising of Ultrafine Particles. *Iran J Sci Technol Trans Civ Eng.* 2022. <https://doi.org/10.1007/s40996-022-00859-0>
9. Faez A., Sayari A., Manie S. Mechanical and Rheological Properties of Self-Compacting Concrete Containing Al₂O₃ Nanoparticles and Silica Fume. *Iran J Sci Technol Trans Civ Eng.* 2020; 44: 217–227. <https://doi.org/10.1007/s40996-019-00339-y>
10. Mahmood R.A., Kockal N.U. Nanoparticles used as an ingredient in different types of concrete. *SN Appl. Sci.* 2021; 3(5): 1–17. <https://doi.org/10.1007/s42452-021-04461-3>
11. Shirzadi Javid A.A., Ghoddousi P., Zareechian M. et al. Effects of Spraying Various Nanoparticles at Early Ages on Improving Surface Characteristics of Concrete Pavements. *Int J Civ Eng.* 2019; 17: 1455–1468. <https://doi.org/10.1007/s40999-019-00407-4>
12. Bharath Melugiri-Shankaramurthy, Sargam Y. et al. Evaluation of cement paste containing recycled stainless steel powder for sustainable additive manufacturing *Construction and Building Materials.* 2019; 227: 116696. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.116696>
13. Bharath Melugiri-Shankaramurthy, Sargam Y. et al. Evaluation of cement paste containing recycled stainless steel powder for sustainable additive manufacturing. *Construction and Building Materials.* 2019; 227: 116696. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.116696>
14. Potapov V., Efimenko Yu., Fediuk R., Gorev D. Effect of hydrothermal nanosilica on the performances of cement concrete. *Construction and Building Materials.* 2021; 269 (10): 121307. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.121307>
15. Chernishov E.M., Artamonova O.V., Slavcheva G.S. Nanomodification of cement-based composites in the technological life cycle. *Nanotechnologies in construction.* 2020; 2(3): 130–139. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2020-12-3-130-139>
16. Nayak C.B., Taware P.P., Jagadale U.T. et al. Effect of SiO₂ and ZnO Nano-Composites on Mechanical and Chemical Properties of Modified Concrete. *Iran J Sci Technol Trans Civ Eng.* 2022; 46: 1237–1247. <https://doi.org/10.1007/s40996-021-00694-9>
17. Gayathiri K., Praveenkumar S. Influence of Nano Silica on Fresh and Hardened Properties of Cement-based Materials – A Review. *Silicon.* 2022; 14: 8327–8357. <https://doi.org/10.1007/s12633-021-01598-z>
18. Szymanowski J., Sadowski L. The Development of Nanoalumina-Based Cement Mortars for Overlay Applications in Concrete Floors. *Materials.* 2019; 12 (21): 3465. <https://doi.org/10.3390/ma12213465>
19. Yaoyu Wang, Jiye Li, Lihan Jiang, Lihua Zhao Enhanced. Mechanical and Microstructural Properties of Portland Cement Composites Modified with Submicron Metakaolin. *Advances in Civil Engineering.* 2020; 2020: 1–13. <https://doi.org/10.1155/2020/8882385>
20. Mohan K., Pankaj M., Trivedi M.K. Strength of Cement Mortar Using Nano Oxides: An Experimental Study. *International Journal of Engineering and Advanced Technology.* 2019; 8 (3): 294–299.
21. Liu Changjiang, He Xin, Deng Xiaowei, Zheng Zhoulian et al. Application of nanomaterials in ultra-high performance concrete: A review. *Nanotechnology Reviews.* 2020; 9(1): 1427–1444. <https://doi.org/10.1515/ntrev-2020-0107>

22. Pietrzak A., Adamus J., Langier B. Application of Titanium Dioxide in Cement and Concrete Technology. *Key Engineering Materials*. 2016; 687: 243–249. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.687.243>
23. Szymanowski J., Sadowski L. The influence of the addition of tetragonal crystalline titanium oxide nanoparticles on the adhesive and functional properties of layered cementitious composites. *Composite Structures*. 2019; 233: 111636. <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2019.111636>
24. Krushel'nickaya E. Evaluation of the photocatalytic activity of concrete. *Bulletin of Belgorod State Technological University named after. V. G. Shukhov*. 2021; 6: 13–20. <https://doi.org/10.34031/2071-7318-2021-6-4-13-20>
25. Dong Lu, Xianming Shi, Jing Zhong. Understanding the role of unzipped carbon nanotubes in cement pastes, Cement and Concrete Composites. 2022; 126: 104366. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2021.104366>
26. Muhammad Azeem, Muhammad Azhar Saleem. Role of electrostatic potential energy in carbon nanotube augmented cement paste matrix. *Construction and Building Materials*. 2020; 239: 117875. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.117875>
27. Chernishov E, Artamonova O.V., Slavcheva G. Nano-Modification of Building Composite Structures. *Strength of Materials*. 2020. <https://doi.org/10.5772/intechopen.86388>
28. Kumar Ajay, Namboodiri Vishnu, Joshi Gaurang, Mehta Kush. Fabrication and applications of fullerene-based metal nanocomposites: A review. *Journal of Materials Research*. 2021; 36: 114–128. <https://doi.org/10.1557/s43578-020-00094-1>
29. Jan A., Pu Z., Khan K.A. et al. A Review on the Effect of Silica to Alumina Ratio, Alkaline Solution to Binder Ratio, Calcium Oxide + Ferric Oxide, Molar Concentration of Sodium Hydroxide and Sodium Silicate to Sodium Hydroxide Ratio on the Compressive Strength of Geopolymer Concrete. *Silicon*. 2022; 14: 3147–3162. <https://doi.org/10.1007/s12633-021-01130-3>
30. Stefanidou Maria, Tsardaka Eirini-Chrysanthi, Karozou Aspasia. Nanoparticles controlling self-healing properties in cement pastes. *Materials Today: Proceedings*. 2021. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.07.028>
31. Nikbin Iman, Shad Mojtaba, Jafarzadeh Gholam, Dezhampanah Soudabeh. An experimental investigation on combined effects of nano-WO₃ and nano-Bi₂O₃ on the radiation shielding properties of magnetite concretes. *Progress in Nuclear Energy*, 2019, 117, 103103. <https://doi.org/10.1016/j.pnucene.2019.103103>
32. Kong D., He G., Pan H., Weng Y., Du N., Sheng J. Influences and Mechanisms of Nano-C-S-H Gel Addition on Fresh Properties of the Cement-Based Materials with Sucrose as Retarder. *Materials*. 2020; 13(10): 2345. <https://doi.org/10.3390/ma13102345>
33. Long Z., Chen Y., Yin W., Wu X., Wang Y. The Effects of Graphene Oxide-Silica Nano-Hybrid Materials on the Rheological Properties, Mechanical Properties, and Microstructure of Cement-Based Materials. *Materials*. 2022; 15: 4207. <https://doi.org/10.3390/ma15124207>
34. Tkach E., Semenov V., Shumilina Yu. Optimization of the composition and technological processes of dispersed cement systems with high performance properties. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2021; 1030: 012024. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/1030/1/012024>
35. Li H., Zuo J., Dong B. et al. Effect of Lamellar Inorganic Fillers on the Properties of Epoxy Emulsion Cement Mortar. *Int J Concr Struct Mater*. 2020; 14. <https://doi.org/10.1186/s40069-020-0395-3>
36. Danna Wang, Wei Zhang, Yanfeng Ruan, Xun Yu, Baoguo Han, Enhancements and mechanisms of nanoparticles on wear resistance and chloride penetration resistance of reactive powder concrete. *Construction and Building Materials*. 2018; 189: 487–497. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.09.041>
37. Ariyagounder J., Veerasamy S. Experimental Investigation on the Strength, Durability and Corrosion Properties of Concrete by Partial Replacement of Cement with Nano-SiO₂, Nano-CaCO₂. *Iran J Sci Technol Trans Civ Eng*. 2022; 46: 201–222. <https://doi.org/10.1007/s40996-021-00584-0>
38. Orakzai Muhammad. Hybrid Effect of Nano-Alumina and Nano-Titanium Dioxide on Mechanical Properties of Concrete. *Case Studies in Construction Materials*. 2021; 14(4): e00483. <https://doi.org/10.1016/j.cscm.2020.e00483>
39. Singh G., Saini B. Nanomaterial in cement industry: a brief review. *Innov. Infrastruct. Solut.* 2022; 7: 45. <https://doi.org/10.1007/s41062-021-00649-z>
40. Lim N.H.A.S., Mohammadhosseini H., Tahir M.M. et al. Microstructure and Strength Properties of Mortar Containing Waste Ceramic Nanoparticles. *Arab J Sci Eng*. 2018; 43: 5305–5313. <https://doi.org/10.1007/s13369-018-3154-x>
41. Praveenkumar T.R., Manigandan S., Gemed H.F. et al. Effective utilization of waste textile sludge composite with Al₂O₃ nanoparticles as a value-added application. *Appl Nanosci*. 2021. <https://doi.org/10.1007/s13204-021-02001-4>
42. Winder Raj, Chaturvedi Vaibhav, Kumar Ankit, Patel Mahesh. Utilization of Industrial Waste in Concrete Mixes – A Review. 3rd International Conference on Innovative Technologies for Clean and Sustainable Development. 2020; 29. https://doi.org/10.1007/978-3-030-51485-3_7
43. Huseien Ghasan, Faridmehr Iman, Nehdi Moncef et al. Structure, morphology and compressive strength of Alkali-activated mortars containing waste bottle glass nanoparticles. *Construction and Building Materials*. 2022; 342: 128005. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.128005>

44. Akram M. Mhaya, Shahrizan Baharom, Ghasan Fahim Huseien. Improved strength performance of rubberized Concrete: Role of ground blast furnace slag and waste glass bottle nanoparticles amalgamation. *Construction and Building Materials*. 2022; 342: 128073. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.128073>
45. Naglaa G. Fahmy, Reham M. Hussien, L.M. Abd el-Hafez et al. Comparative study on fresh, mechanical, micro-structures properties and corrosion resistance of self compacted concrete incorporating nanoparticles extracted from industrial wastes under various curing conditions. *Journal of Building Engineering*. 2022; 57: 104874. <https://doi.org/10.1016/j.jobbe.2022.104874>
46. Tyukavkina V.V., Shchelokova E.A., Tsyryatyeva A.V., Kasikov A.G. TiO₂–SiO₂ nanocomposites from technological wastes for self-cleaning cement composition. *Journal of Building Engineering*. 2021; 44: 102648. <https://doi.org/10.1016/j.jobbe.2021.102648>
47. Meddah M.S., Praveenkumar T.R., Vijayalakshmi M.M., Manigandan S., Arunachalam R. Mechanical and micro-structural characterization of rice husk ash and Al₂O₃ nanoparticles modified cement concrete. *Construction and Building Materials*. 2020; 255: 119358. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.119358>
48. Praveenkumar T.R., Vijayalakshmi M.M., Meddah M.S. Strengths and durability performances of blended cement concrete with TiO₂ nanoparticles and rice husk ash. *Construction and Building Materials*. 2019; 217: 343–351. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.05.045>
49. Rao M.S.C., Vijayalakshmi M.M., Praveenkumar T.R. Behaviour of green concrete (blended concrete) using agro-industrial waste as partial replacement of cement along with nanoparticles. *Appl Nanosci*. 2021. <https://doi.org/10.1007/s13204-021-01917-1>
50. Galuga A., Baranov G., Gavrish V., Smirnov S., Losenkov A., Vostrogutov S. Patent EP 3 138 932 A1, 08.30.2017.
51. Chayka T., Gavrish V., Baranov G., Oleynik A., Shagova Y. Investigation of the influence of tungsten carbide nanopowder WC and the mixture of tungsten carbides and titanium carbides (WC, TiC) on the change of concrete performance properties. *Journal of Physics: Conference Series*. 2021; 1866 (1): 012008. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1866/1/012008>
52. Gavrish V., Chayka T., Oleynik A., Derbasova N. Influence of Tungsten Nanopowders on the Kinetics of Cement Stone Strength Gain. *Key Engineering Materials*. 2022; 910 KEM: 697–702. <https://doi.org/10.4028/p-1682bh>
53. Копаница Н.О., Демьяненко О.В., Куликова А.А., Самченко С.В., Козлова И.В., Лукьянова Н.А. Влияние способов активации на структурно-технологические характеристики наномодифицированных цементных композиций. *Нанотехнологии в строительстве*. 2022. Т. 14, № 6. 481–492. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2022-14-6-481-492>
54. Choi M., Park K., Oh T. Viscoelastic Properties of Fresh Cement Paste to Study the Flow Behavior. *Int J Concr Struct Mater*. 2016; 10 (3): 65–74. <https://doi.org/10.1007/s40069-016-0158-3>
55. Chernishov E.M., Artamonova O.V., Slavcheva G.S. Nanomodification of cement-based composites in the technological life cycle. *Nanotechnologies in construction*. 2020; 12 (3): 130–139. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2020-12-3-130-139>

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Чайка Татьяна Валерьевна – ассистент кафедры «Строительство и землеустройство», Севастопольский государственный университет, Севастополь, Россия, TVChayika@sevsu.ru, <https://orcid.org/0000-0002-5549-2415>

Гавриш Владимир Михайлович – кандидат технических наук, директор Центра коллективного пользования «Перспективные технологии и материалы», Севастопольский государственный университет, Севастополь, Россия, VMGavrish@sevsu.ru, <https://orcid.org/0000-0003-2009-5812>

Павленко Вячеслав Иванович – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой «Теоретическая и прикладная химия», Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова, Белгород, Россия, belpavlenko@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3464-1880>

Черкашина Наталья Игоревна – кандидат технических наук, доцент, ведущий научный сотрудник-руководитель научно-исследовательской лаборатории «Разработка научно-технических основ создания полимерных систем из возобновляемого растительного сырья», Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова, Белгород, Россия, natalipv13@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-0161-3266>

ВКЛАД АВТОРОВ

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Статья поступила в редакцию 24.11.2022; одобрена после рецензирования 19.01.2023; принята к публикации 23.01.2023.

New Protective Coatings Based on Sulfur Nanoparticles Produced from Potassium Polysulfide

Ismail A. Massalimov^{1, 2*} , Alexander E. Chuikin³ , Burkhan I. Massalimov⁴ , Akhat G. Mustafin¹ 

¹ Ufa University of Science and Technology, Ufa, Russia

² Research Technological Institute of Herbicides of the Academy of Sciences of the Republic of Bashkortostan, Ufa, Russia

³ Ufa State Petroleum Technological University, Ufa, Russia

⁴ Lebedev Physical Institute of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

* Corresponding author: e-mail: ismail_mass@mail.ru

ABSTRACT. Introduction. Impregnation with a new solution based on potassium polysulfide showed excellent results in the hydrophobization of cement stone and cement-sand mortar due to the formation of a nanoscale water-repellent coating on the surface of the pores from sulfur nanoparticles formed as a result of the destruction of the molecule during the drying process. An innovative solution based on potassium polysulfide refers to polysulfur compounds, from which, as a result of the destruction of polysulfide molecules, a nanoscale layer of sulfur particles is formed on the surface. **Materials and research methods.** Potassium polysulfide solutions of different densities were used for impregnation; the properties of the solutions were tested on cubic samples with a 40 mm edge, made on the basis of cement and cement-sand mortar. Particle characteristics were evaluated using a laser particle size analyzer, an electron microscope and a diffractometer. **Results.** The analysis showed that the average size of the particles forming the protective coating is 20 nm, they have a spherically symmetric shape and crystallize into an orthorhombic crystal lattice structure. The treatment of concrete with a solution of potassium polysulfide ensures the formation of a coating based on nanosized sulfur on the surface of the pores of the stone, which partially fills the pore space and, being hydrophobic, reduces the water absorption of samples by 2–3 times, and the water absorption of samples impregnated under vacuum for 0.5 hours, decreases to values of 1.3–1.9%. **Results and discussion.** Modification of concrete with an impregnating composition developed by us with a solution based on potassium polysulfide. The impregnating solution based on potassium polysulfide is stable in the concentration range of 1.15–1.35 g/cm³; upon impregnation, it penetrates into the pore structure of concrete at a level of up to 4 cm or more, depending on the growth and structure of the sample. When the material dries in its pores, sulfur nanoparticles crystallize from the polysulfide solution, partially filling the pore space and forming a protective durable insoluble hydrophobic coating that makes it difficult for water to penetrate into the pores of concrete, but retains its vapor permeability, which is important for wall and facing materials. **Conclusions.** Impregnation of road building materials and concrete products with a composition based on potassium polysulfide improves their performance properties, increases durability and resistance to weathering, which makes it possible to recommend it for use in the climatic conditions of the Russian Federation.

KEY WORDS: concrete, sulfur, impregnation, hydrophobization, potassium polysulfide, nanoparticle

ACKNOWLEDGMENTS: The study was financially supported by the government task "Development of modern technologies, digital methods of analysis and models designed to work with large volumes of disparate biochemical, chemical and technical information with and without taking into account the influence of external conditions" (FZU-2023-0002), Registration number: 1022033100240 -2-1.7.1.

FOR CITATION: Massalimov I.A., Chuikin A.E., Massalimov B.I., Mustafin A.G. New Protective Coatings Based on Sulfur Nanoparticles Produced from Potassium Polysulfide. *Nanotechnologies in Construction*. 2023; 15(1): 27–36. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2023-15-1-27-36>. – EDN: HDSIDW.

INTRODUCTION

All known building materials (concrete, brick, slate, Gypsum, limestone, etc.) are porous and hydrophilic; when in contact with water, they are wetted by it, as a result, water easily gets inside the materials. The main reason for the degradation of building structures is the atmospheric-chemical factor. Aggressive chemical and atmospheric components that cause carbonization, sulfate deposition, chloride reactions, freeze-thaw cycles, increased mechanical stress — all this contributes to pore degradation, reduced water resistance and reduces the strength of concrete and other building materials. Water acts as a carrier for all aggressive agents and chemical reactions described above. Therefore, it is not difficult to understand the importance of waterproofing concrete and other building materials.

The most effective way to prevent the degradation of materials is to use various kinds of protective compounds. Now there is a huge number of different protective coatings for building materials, but most of them retain their protective properties for a certain, fairly short (2–3 years) time. Everyone knows the need to re-apply protective materials on the facades of buildings due to the destruction of the previous protective layer. Even more acute is the problem of protecting elements of buildings and structures exposed to hydrostatic water (hydraulic structures, flumes, drains, culverts, etc.), as well as to groundwater (foundations, tunnels, underground structures, etc.).

The building materials market has a huge selection of various protective coatings for building materials and structures. The main problem is that most of them retain their protective properties for a fairly short time. The short service life of the vast majority of protective materials is due to the fact that under atmospheric conditions (solar radiation, rain, snow, hail, alternating temperatures) they quickly lose their properties [1].

In this regard, the problem of creating specialized impregnating compositions that allow maintaining a high level of protective properties of building materials for a long time is very relevant. In works [2, 3], it was proposed to protect building materials by impregnating them with a solution based on calcium polysulfide (“Aquastat” impregnation), intellectual property objects were issued [4, 5], and good results were obtained. The water-repellent effect for a long time is provided by a composition based on calcium polysulfide and is similar to the action of water repellents such as Penetron (USA) and many others based on the principle of pore clogging. The advantages of this type of impregnating compositions, in contrast to organic and organosilicon coatings, are the depth of their penetration into the depth of concrete (more than 10 cm) and mineral nature, which provide reliable and long-term protection of concrete [6, 7]. The limited use of penetrating waterproofing is due to the relatively high cost of the materials used.

The use of penetron and others provides long-term protection of concrete, but water repellents based on calcium polysulfide are universal and protect not only concrete, but also ceramic and silicate bricks, shell rock, aerated concrete. The developed impregnating composition based on sulfur provides protection of building materials from atmospheric influences and aggressive environments for a long time. The technology for processing structural elements and products is simple and affordable: like most paints and varnishes, they are applied by brush, pouring, spraying, immersion at any positive temperatures. The fundamental novelty of the proposed solution lies in the fact that hydrophobization is achieved by using a material of inorganic nature — sulfur. The presence of sulfur in the pores of building materials gives them water-repellent properties for a long time, unlike organic paints and varnishes. The originality of the approach lies in the fact that at the impregnation stage a water-soluble substance is used, in which polysulfide molecules enter the smallest pores of the material. During the drying stage, this substance decomposes, and a water-insoluble (hydrophobic) layer of elemental sulfur forms on the surface of the pores.

The use of deep impregnation solves the main task of protecting building materials — the penetration of water into the pores stops. Water that has fallen on the surface of materials treated with “Aquastat” does not penetrate into the pores even with prolonged contact with water, for example, for foundations when exposed to groundwater, water pressure in hydraulic structures. But, there are a number of issues associated with the production of calcium polysulfide that make it difficult to produce. Firstly, during its production, quite a lot of waste is generated (up to 30% of the initial reagents) and they must be disposed of. Secondly, the calcium polysulfide solution is unstable, and special storage is necessary for long-term storage. In addition, the calcium polysulfide solution has a slight hydrogen sulfide odor.

In this regard, it is proposed to protect building materials a new composition from the family of polysulfides, namely, potassium polysulfide, devoid of the disadvantages inherent in calcium polysulfide. It should be noted that only potassium silicate has been used as a silicate paint on inorganic and organic surfaces to protect building materials from potassium salts [8–12]. Impregnation based on calcium polysulfide belongs to the type of penetrating waterproofing, which protects the material under conditions of constant exposure to water, and therefore is relevant, work in this direction does not stop to this day [13–18].

Potassium polysulfide is a multifunctional product with many practical applications. But it should be noted that solutions of potassium polysulfide have not yet been used for the purpose of hydrophobization of building materials, although they have been known for a long

time. They can be obtained by a reaction between sulfur and potassium in a boiling aqueous solution, they are dark red solutions containing potassium polysulfide molecules with the formula K_2S_n , where $n = 2 \div 6$. It was found in [19] that the formula of the compound is potassium polysulfide K_2S_3 and that sulfur nanoparticles with an average size of 20 nm can be obtained from it by chemical precipitation. This work formed the basis of the present work. We assumed that if impregnation with a solution based on calcium polysulfide can give building materials (concrete, brick, aerated concrete, etc.) water-repellent properties, then impregnation with potassium polysulfide can give a hydrophobic effect. If impregnation with a solution of potassium polysulfide for building materials gives a hydrophobic effect, it will be more preferable in many cases, since no waste is generated during the synthesis of potassium polysulfide and solutions of sufficiently high concentrations can be obtained. In addition, the potassium polysulfide solution is stable in storage and does not deteriorate for a long time, does not smell of hydrogen sulfide, and therefore is more convenient to use.

MATERIALS AND RESEARCH METHODS

The particle sizes were measured with a Shimadzu SALT 7101 laser analyzer, the particle shape was analyzed with a Solver PRO-M probe microscope, and the structural and thermal characteristics were analyzed with a Rigaku Ultima IV X-ray diffractometer.

For impregnation, solutions of different densities were used – in Fig. 1a shows 1.33 g/m³ (flask on the left) and 1.18 g/cm³ (flask on the right). Sample cubes with a cement stone edge of 40 mm were made on the basis of cement TsEM II V-K (Sh-I) 42.5N (GOST 31108-2020) with a water-cement ratio W/C = 0.32, hardening time – 28 days. Similar samples of cement-sand mortar were prepared on the basis of cement CEM II V-K (Sh-I) 42.5N and sand with fineness modulus Mk = 1.4 at a ratio

(cement: sand) = 1:3.5 at a water-cement ratio B/C = 0.52, hardening period – 28 days.

RESULTS AND DISCUSSION

To protect building materials, the hydrophobic effect of sulfur, which is characteristic of this chemical element, is used (Fig. 1b). But to protect materials from the effects of water, it is necessary that sulfur covers the entire surface of the material, including the surface of the pores. For this purpose, sulfur is transferred to a liquid state, in which sulfur is in the form of polysulfide molecules (Fig. 1a). The originality of this approach lies in the fact that at the impregnation stage a water-soluble substance (polysulfide) is used, in which sulfur molecules enter the smallest pores of the material. During the drying stage, this substance decomposes, and a water-insoluble hydrophobic layer of elemental sulfur forms on the surface of the pores.

Figure 1c shows the transition from the polysulfide state (lower part of the figure) to the state of transition to elemental sulfur in the form of a hydrosol (Fig. 1c). When analyzing protective materials, the distribution of the impregnating solution over the surface of the material is considered. To analyze the particle size and shape, it is convenient to examine the images with a transmission microscope that appeared on the glass surface after the application of a potassium polysulfide solution. In Fig. 1c, the solution begins to become cloudy, and the transition from potassium polysulfide molecules to sulfur nanoparticles begins.

Figure 2 shows images obtained on glass at 40x magnification (2a) and at 100x magnification (2b) 4 hours after treatment; these objects also contain water along with potassium polysulfide molecules. In the process of processing building materials, a polysulfide solution is applied to the material, penetrates into the pores. As the solution dries, water is removed, dispersed sulfur remains on the surface and gives its hydrophobic effect. It can be seen from Fig. 2 that in all cases, spherically symmetrical

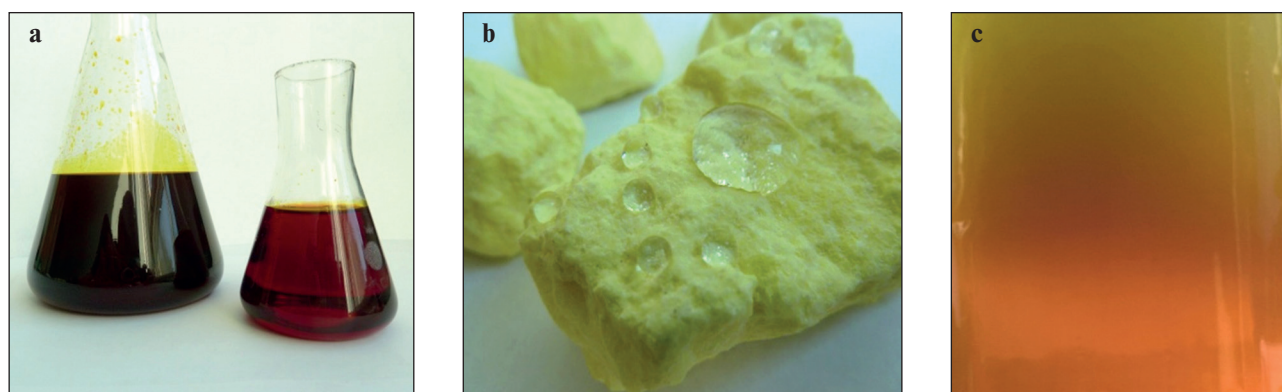


Fig. 1. Potassium polysulfide solutions of different concentrations (a), image of lump sulfur (b), and image of sol-gel transition of potassium polysulfide (c)

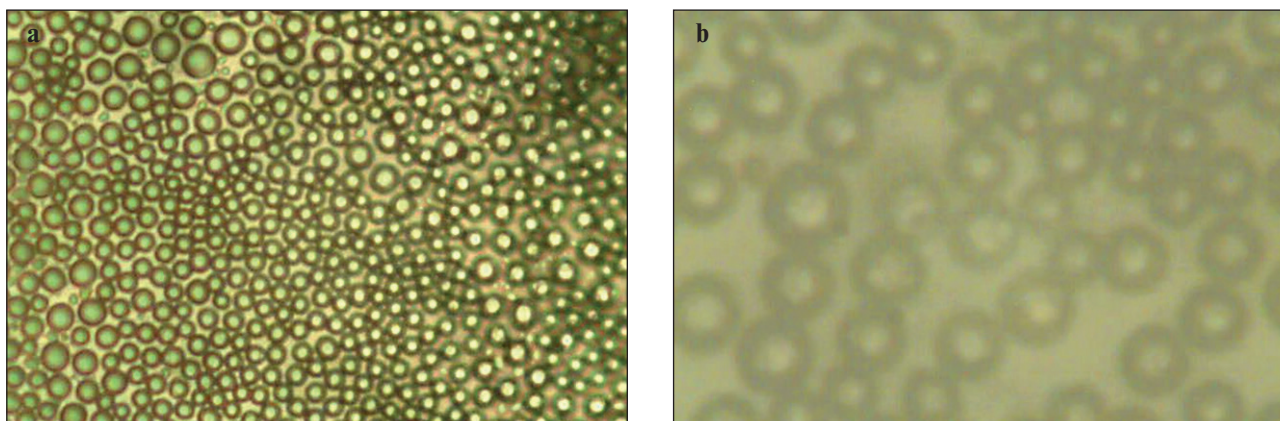


Fig. 2. Image of particles deposited on a glass substrate from a solution of potassium polysulfide: a – 40-fold increase; b – 100-fold increase

objects (a mixture of potassium polysulfide and water molecules) are formed on the surface, uniformly distributed over the surface.

It also turned out that when removing sulfur particles from the glass surface (Fig. 2) and measuring their sizes in a laser particle size analyzer, the particles in the aquatic environment decompose into sulfur particles with an average size of 20 nm. The discovered fact indicates that Fig. 2 shows agglomerates consisting of sulfur nanoparticles with an average size of 20 nm. Earlier for calcium polysulfide, it was found [20] that, when diluted with water, a sulfur hydrosol is formed from it; similarly, for a solution of potassium polysulfide, cloudiness of the solution was experimentally found (Fig. 1c).

Measurements on a laser analyzer showed that sulfur nanoparticles with an average size of 20 nm are formed

in an aqueous medium (see Fig. 3a). Further, particles of sulfur powder were isolated from the aqueous medium and measurements were taken on an electron microscope; determination of their sizes showed that the main part of the sizes lies in the range of 20–30 nm (see Fig. 3b). X-ray phase analysis of these powder particles isolated from the hydrosol showed that it corresponds to the sulfur diffraction (Fig. 4)

Thus, nanoparticles 20 nm in size are deposited from a solution of potassium polysulfide, just as from a solution of calcium polysulfide, and are evenly distributed over the surface of the material. To illustrate the possibilities of potassium polysulfide solution as a method of protecting building materials, experimental data obtained for concrete materials tested under various conditions are presented. The potassium polysulfide solution is supposed

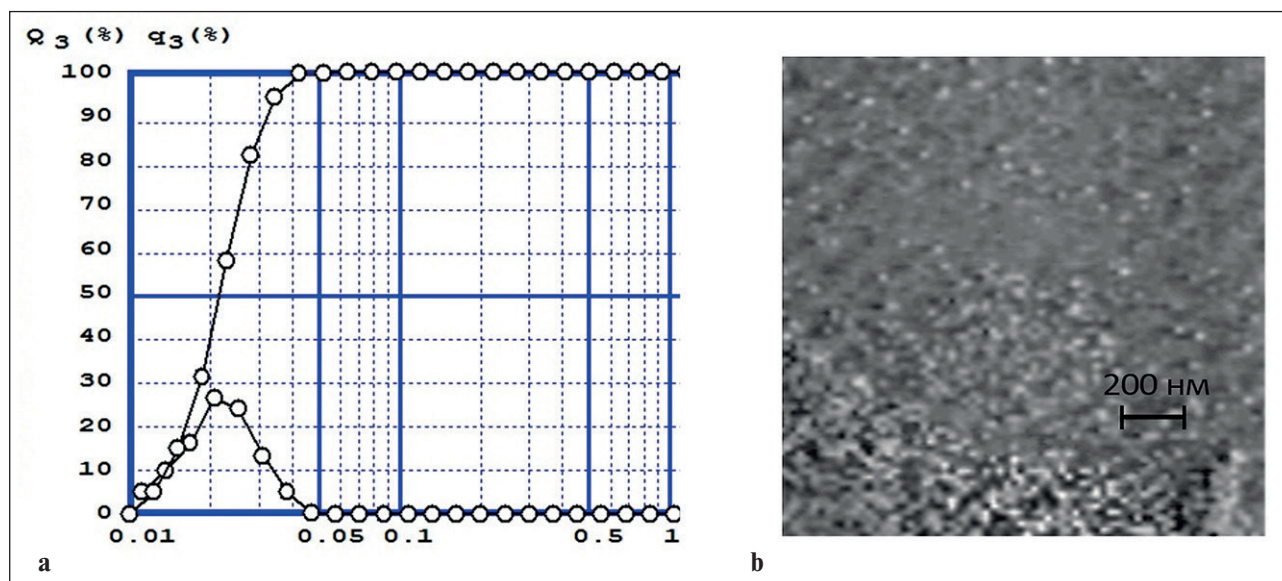


Fig. 3. Size distribution of sulfur particles isolated from potassium polysulfide by diluting it with water. Differential curve from below and integral curve from above (a) and image of powder of sulfur nanoparticles (b)

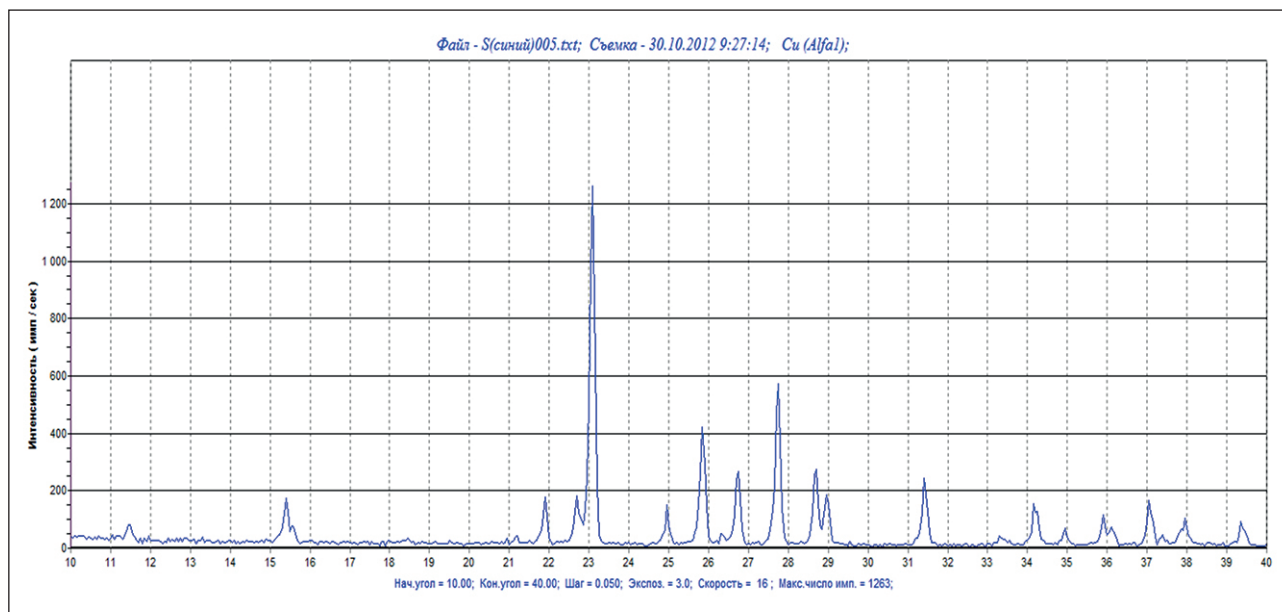


Fig. 4. X-ray phase analysis of sulfur

to be used in the same way as Aquastat, which is based on a calcium polysulfide solution, which is used mainly to protect building materials that are operated under conditions of constant exposure to moisture. Therefore, a study was made of the effect of impregnation with this composition on the water absorption of cement and sand-concrete samples by immersing them in a bath with a solution of potassium polysulfide.

Figure 5 shows experimental data on the measurement of water absorption by weight (Wm) for samples-cubes of

cement stone impregnated by immersion in a bath filled with a solution based on potassium polysulfide for 1, 2, 4 hours, and also after vacuum impregnation at a temperature $22 \pm 1^\circ\text{C}$. The first column “untreat” means the observed water absorption from the unimpregnated sample. Columns with signs 1, 2, 4 hours correspond to immersion treatment for 1, 2 and 4 hours and corresponding values of the water absorption parameter from them. In addition, the last column with the sign “vacuum” corresponds to the value of water absorption from samples that were

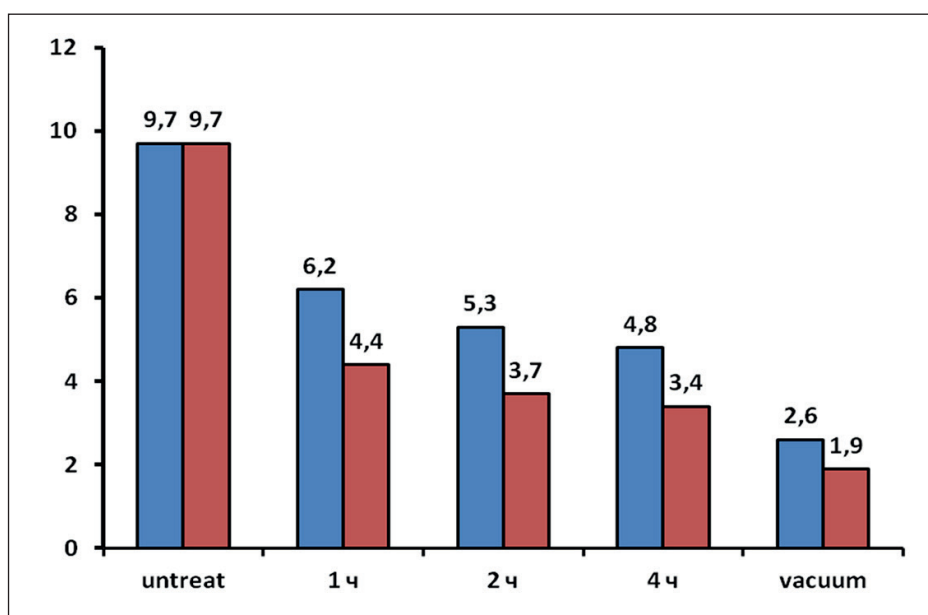


Fig. 5. Dependence of water absorption by weight of cement stone samples on the method of impregnation with solutions with a density of 1.18 g/cm^3 (■) and 1.33 g/cm^3 (■)

previously evacuated before treatment with a solution. For samples of cement stone, it was found that the first treatment for 1-hour leads to a decrease in water absorption to 6.2%, treatment for 4 hours leads to a decrease in water absorption to 4.8%. A further increase in the duration of the impregnation did not lead to any significant decrease in water absorption below the value of 4.8%. Therefore, the water absorption of samples previously evacuated before treatment with a solution was measured, as a result, a water absorption parameter value of 2.6% was obtained.

In Fig. 5 also shows a diagram of the dependence of the water absorption parameter by weight of cement stone samples on the method of treatment with a solution with a density of 1.33 g/cm^3 . Treatment with a denser solution led to a more significant decrease in the values of the water absorption parameter: it was found that the first treatment for 1 hour leads to a decrease in water absorption to 4.4%, and treatment for 4 hours leads to a decrease in water absorption to 3.4%.

The influence of treatment with a solution based on potassium polysulfide on cement-sand samples is also considered. Figure 6 shows the dependences of the water absorption parameter by weight for samples of cement-sand samples on the method of treatment with solutions with densities of 1.18 g/cm^3 and 1.33 g/cm^3 . From the data shown in Fig. 6, it can be seen that an increase in the holding time in the solution and an increase in the density of the solution lead to a decrease in the amount of absorbed water.

It was found that the water absorption parameter of the samples, pre-evacuated before treatment with a more concentrated solution, makes it possible to reduce the value

of the water absorption parameter, equal to 1.9%. Figure 7 shows the dependence of the penetration depth of cement-sand stone samples on the method of impregnation with a solution with a density of 1.33 g/cm^3 . Fig. 7a shows a general view of the impregnated sample, and Fig. 7b shows a cleavage of a sample impregnated for 4 hours, it can be seen from it that the potassium polysulfide solution has a good penetrating ability, during the impregnation, equal in time to 4 hours, it penetrates to a depth of 2 cm. Using the pre-vacuum method, it penetrates to the entire depth (see Fig. 7c) within 15 minutes of impregnation

In general, the values of the water absorption coefficient for a cement sample are higher than for cement-sand samples. Thus, we observe a significant decrease in the water absorption parameter when treated with a solution based on potassium polysulfide of different density, and the results are better for a more concentrated solution. The results of the experiment show that impregnation based on potassium polysulfide can be used to protect against the negative effects of water in industrial and civil construction. As the main impregnating composition, it can be used to protect all structural elements exposed to intense moisture: foundation blocks, well rings, culverts, sleepers, wall sections, piles, arches, ceilings, curbstones, paving slabs. Impregnation based on potassium polysulfide provides reliable penetrating waterproofing of building structures by using the dipping method and the application method on facade surfaces on various building materials. Moreover, the method of hydrophobization with a composition based on potassium polysulfide is suitable both for recently created materials and for structures that have existed for more than a dozen years.

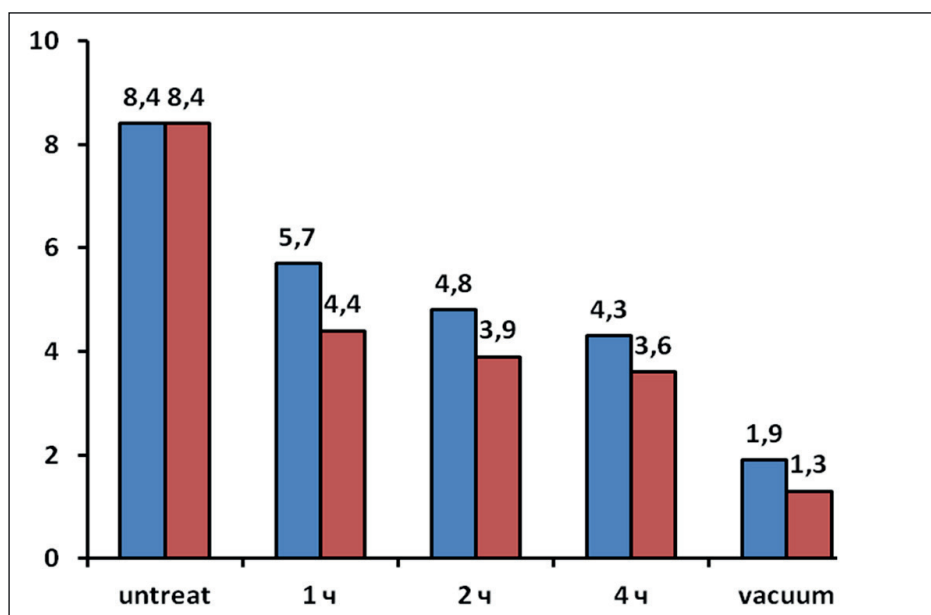


Fig. 6. Dependence of water absorption by weight of cement-sand stone samples on the method of impregnation with solutions with a density of 1.18 g/cm^3 (■) and 1.33 g/cm^3 (■)

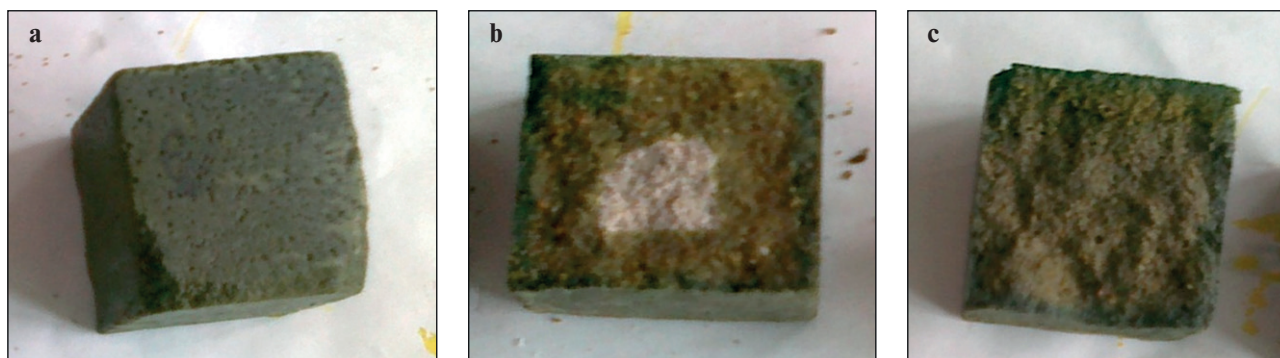


Fig. 7. Dependence of the depth of penetration of samples of cement-sand stone on the method of impregnation with a solution of density and 1.33 g/cm^3 : a – appearance of the impregnated sample; b – soaked for 4 hours; c – impregnated using the method of preliminary evacuation

It should be noted that along with the above methods of protecting building structures using penetron and similar materials, attempts were made to protect building materials using impregnation with monomers and sulfur melts [21–24]. Despite the fact that the impregnation with monomers has shown good results, its practical application is limited due to the high cost; impregnation with molten sulfur has become more widespread. As a result of impregnation with molten sulfur, the density and mechanical characteristics of concrete increase, water resistance, frost resistance and chemical resistance increase. At the same time, the use of a large-capacity sulfur product obtained in the processes of oil and gas desulphurization as an impregnating material is also characterized by a number of undeniable advantages, including a rather low cost of sulfur compared to monomers used for the manufacture of concrete polymers.

The impregnation of sulfur-impregnated concrete is characterized by a lower energy intensity, as well as a lower complexity of the technological process than the production of a concrete polymer. All this, as well as the need to utilize the excess amount of sulfur accumulated at the enterprises of the gas and oil industries, contributed to the resumption of studies carried out back in the 20s of the last century on the study of the properties of concrete impregnated with molten sulfur, but then did not find practical application due to the high sulfur cost. Impregnation of materials with molten sulfur includes a number of successive technological processes: heating of sulfur to 150°C ; drying and heating of products at a temperature of $130\text{--}140^\circ\text{C}$; immersion of products in the melt and impregnation; extraction of products from the sulfur melt and their cooling. For effective impregnation with molten sulfur, it is necessary to use a sealed bath equipped with a vacuum system.

As practice has shown, the method of impregnating concrete products with molten sulfur also has the following disadvantages. Firstly, in order to impregnate with a sulfur melt, it is necessary to heat both sulfur and

concrete products to a temperature of $140\text{--}150^\circ\text{C}$, which significantly increases the energy intensity of the process. In addition, heating products to such temperatures can cause stress in the material and lead to a decrease in strength. Secondly, due to the relatively high viscosity of the sulfur melt, it is necessary to use vacuum or overpressure, which significantly complicates and increases the cost of the sulfur melt impregnation technology.

The use of a composition based on potassium polysulfide is an alternative method that solves the problem of creating reliable protective and durable coatings for building materials. As a means of long-term protection of building materials, it is proposed to treat the porous surfaces of building materials with a new sulfur-containing composition. The developed impregnating composition based on sulfur provides protection of building materials from atmospheric influences and aggressive environments for a long time. The technology for processing structural elements and products is simple and affordable: like most paints and varnishes, they are applied by brush, pouring, spraying, immersion at any positive temperatures.

Thus, the results show that a new method has been proposed for the long-term protection of building materials from water penetration in conditions of its constant presence using potassium polysulfide, which complements the class of polysulfide water repellents based on calcium polysulfide. The fundamental novelty of the proposed solution lies in the fact that hydrophobization is achieved using a material of inorganic nature – sulfur. The presence of sulfur in the pores of building materials gives them water-repellent properties for a long time – unlike organic paints and varnishes.

The novelty of the approach lies in the fact that at the impregnation stage a water-soluble substance is used, in which sulfur molecules enter the smallest pores of the material. During the drying stage, this substance decomposes and a water-insoluble (hydrophobic) layer of elemental sulfur forms on the surface of the pores. The use of deep impregnation allows, along with an increase in strength and

frost resistance, a decrease in water absorption, to significantly increase resistance to atmospheric factors, as well as to acids, salt solutions, and petroleum products. The mineral nature of the coating ensures its durability, and the water-repellent properties inherent in elemental sulfur block the access of water. Surfaces treated with the proposed composition acquire not only hydrophobic properties, but also pronounced bactericidal properties, as a result, the processes of decay and mold formation are prevented.

CONCLUSIONS

The images presented in Fig.1 indicate that the natural hydrophobic properties of sulfur (Fig.1b) make it possible for sulfur to be converted into potassium polysulfide molecules (Fig. 1a), as in the case of calcium polysulfide. At the impregnation stage, a water-soluble substance is used, in which sulfur molecules enter the smallest pores of the material and turn into sulfur hydrosol (Fig. 1c). It has been experimentally established (Fig. 2) that the impregnating solution is evenly distributed over the surface of the sample. During the drying stage, this substance decomposes, and a water-insoluble (hydrophobic) layer of elemental sulfur forms on the surface of the pores. The sizes of these particles, measured on a laser analyzer and an electron microscope, showed average values equal to 20 nm (Fig. 3). These particles have the structure of orthorhombic sulfur (Fig. 4). It is they who fill the porous structure of concrete and its voids fill the pores of concrete with a water-repellent material. During the drying stage, this substance decomposes, and a water-insoluble (hydrophobic) layer of elemental sulfur forms on the surface of the pores. The use of deep impregnation allows, along with an increase in strength and frost resistance, a decrease in water absorption, to significantly increase resistance to atmospheric factors, acids, salt solutions, and petroleum products. The mineral nature of the coating ensures its durability, and the water-repellent properties inherent in elemental sulfur block the access of water.

The data shown in Fig. 5 and 6 show that impregnation with a mortar leads to a significant decrease in water absorption by weight for both cement stone samples and cement-sand mortar samples. Moreover, the result is affected by both the duration of impregnation and the density of the solution. A successive increase in the duration of impregnation leads to a decrease in the value of the water absorption coefficient, since the impregnating solution penetrates into a greater number of pores over a longer time. A higher concentration solution contains less water and more polysulfide molecules, and when the solution dries, more sulfur remains. So, for the impregnation of a cement sample with a solution with a density of 1.33 g/cm^3 , after 4 hours of exposure to a solution with a density of 1.33 g/cm^3 , a value of 3.4% was achieved, and as a result of processing using a vacuum, a value of 1.9% was achieved. And

for the impregnation of the solution sample with a solution with a density of 1.33 g/cm^3 , after 4 hours of exposure to a solution with the same density of 1.33 g/cm^3 , a value of 3.4% was achieved, and as a result of processing using a vacuum, a value of 1.3% was achieved g/cm^3 .

The results of potassium polysulfide cement-sand samples were compared with the results for calcium polysulfide [4]. When impregnated with calcium polysulfide for 1 hour, a water absorption coefficient of 6.2% is achieved, and for potassium polysulfide at $\rho = 1.18 \text{ g/cm}^3 - 6.2\%$ and at $\rho = 1.33 \text{ g/cm}^3$ the water absorption coefficient is 4.4%. When impregnated for 4 hours, calcium polysulfide shows a water absorption coefficient of 4.5%, and potassium polysulfide at $\rho = 1.18 \text{ g/cm}^3$ achieves a water absorption coefficient of 4.8%, and at $\rho = 1.33 \text{ g/cm}^3 -$ water absorption coefficient 3.4%. As a result, for a cement sample, when impregnated with a solution of potassium polysulfide $\rho = 1.33 \text{ g/cm}^3$, we obtain values very close to values of the order of 3–4%, and under vacuum – a value equal to 1.3 g/cm^3 .

The data shown in Fig. 7 show that even a concentrated solution of potassium polysulfide with a density of 1.33 g/cm^3 has a good penetrating ability, and the penetration depth depends on the method of impregnation with the solution. Four hours of impregnation is enough for the solution to penetrate to a depth of 2 cm, and using the pre-vacuum method, it penetrates to the full depth (see Fig. 7c).

Thus, the use of a solution of potassium polysulfide to protect concrete, at least in terms of water absorption, is not inferior to a solution of calcium polysulfide and can be recommended as a means of protecting concrete. It can replenish the class of polysulfide water repellents [25–28], successfully serve in cases of penetrating hydrophobization as a means of long-term protection of building materials, treatment of porous surfaces of building materials, with a new sulfur-containing composition. The developed impregnating composition based on sulfur provides protection of building materials from atmospheric influences and aggressive environments for a long time.

CONCLUSIONS

Based on the work performed, we can draw the following conclusions:

1. Nanoparticles with an average size of 20 nm are deposited from a solution based on potassium polysulfide, as indicated by the results of measurements by a laser analyzer and probe microscopy. Sulfur nanoparticles are evenly distributed over the surface of the material and penetrate deep into the capillary tracts, resulting in the formation of a water-insoluble (hydrophobic) layer of elemental sulfur.

2. The results obtained in the work showed the high efficiency of the proposed hydrophobization method using a solution based on potassium polysulfide. It was found

that the efficiency of its use is ensured by the transformation of polysulfide molecules in the pores of materials into nanoparticles during the drying of the impregnating solution.

3. Comparison of the proposed method showed that the preparation of a solution of potassium polysulfide is technologically more convenient compared to the method of preparation of calcium polysulfide. The proposed method makes it possible to apply mortars at room temperature on construction sites using dipping, pouring, brushing, spraying methods.

4. It has been established that impregnation with sulfur-containing compositions can significantly reduce the water absorption of cement-sand and cement samples (2–3 times), makes it possible to vary the level of protection of materials by changing the concentration of the solution and the duration of treatment. Potential areas of application are

objects of industrial and civil construction, the proposed method of protection is effective for processing elements of road construction: sidewalk and road slabs, elements of underground communications for energy and water supply, sewerage, curbstones, well rings, trays, etc.

5. Impregnation with potassium polysulfide and subsequent removal of water as a result of drying leads to the formation of sulfur-based nanoscale coatings, which makes it possible to protect not only concrete from the effects of aggressive environments: acids, sewage and groundwater, sea water, but also other important building materials in the future, such as brick (ceramic and silicate), gypsum, asbestos, expanded clay, limestone and any other inorganic building materials. Processed materials acquire resistance to carbonates, chlorides, sulfates, nitrates, etc., increase water resistance, strength, and frost resistance of concrete.

REFERENCES

1. Mitkin B.A., Titov A.I. *Reference manual for finishing materials*. Minsk: Higher School: 1977.
2. Massalimov I.A., Yanakhmetov M.R., Chuikin A.E., Massalimov B.I., Urakaev F.Kh., Uralbekov B.M., Burkitbaev M.M. Hydrophobization of dense and fine-grained concrete with polysulfide solutions. *Nanotechnologies in construction*. 2016; 8(5):85–99. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2016-8-5-85-99>
3. Massalimov I.A., Yanakhmetov M.R., Chuikin A.E. Strength and durability of concrete modified with impregnating compositions based on sulfur. *Nanotechnologies in construction*. 2015; 7(3):61–75. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2015-7-3-61-77>
4. Massalimov I.A., Babkov V.V., Mustafin A.G. Composition for the processing of building materials and a method for their processing. RF Patent 2416589. Appl. 09.23.2009. Published 04.20.2011. Bull. N11.
5. Massalimov I.A., Chuikin A.E., Yanakhmetov M.R. Method for processing building materials with polysulfide solutions. Eurasian patent No. 024383 dated 03.26.2014.
6. F.-L. Tamas, I. Tuns, T.F. Galatanu: State of the art waterproofing technology. *Bulletin of the Transilvania University of Brasov. Special Issue N1 Series I: Engineering Sciences*. 2018; 11(60): 175–180.
7. Tuns I., F.-L. Tamas, M. Mantulescu: Waterproofing solution of an existing basement against water under hydrostatic pressure. Case study. *Bulletin of the Transilvania University of Braşov*, v.10 (59) No.1, 2017 Series I: Engineering Sciences, pp. 211–218.
8. Loganina V.I., Kislitsyna S.N., Mazhitov E.B. Long-term strength of coatings based on sol-silicate paint. *Vestnik MGSU*. 2018; 13-7 (118): 877–884. <https://doi.org/10.22227/1997-0935.2018.7.877-884>
9. Osswald, J., Fehr, K.T. FTIR spectroscopic study on liquid silica solutions and nanoscale particle size determination. *J Mater Sci*. 2006; 41:1335–1339. <https://doi.org/10.1007/s10853-006-7327-8>
10. Maohong Li, Yuanxiao Hong, HongYu, ShuxinQu, PingWang A novel high solar reflective coating based on potassium silicate for track slab in high-speed railway. *Construction and Building Materials*. 2019; 225:900–908. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.07.223>
11. Xu R., He T., Yang R., Da Y., Chen C. Application zinc silicate-potassium silicate coating for anticorrosion of steel bar in autoclaved aerated concrete. *Construction and Building Materials*. 2020; 237(2):117521. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.117521>
12. Antořová B., Kalendová A., Antoř P. Protective coatings based on alkali silicate *Sci. Pap. Univ. Pardubice*. Ser. A. 2013; 19 (2013):99–115.
13. Cappellesso V.G., Petry N dos Santos Dal Molin, D. C. C., Masuero A. B. Use of crystalline waterproofing to reduce capillary porosity in concrete, *Journal of Building Rehabil*. 2016; 1:9. <https://doi.org/10.1007/s41024-016-0012-7>
14. Zhang Y.T., Zuo L., Yang J.C., Zhao W.X., Zeng X.X. Influence of Cementitious Capillary Crystalline Waterproofing Material on the Water Impermeability and Microstructure of Concrete. *MSF*. 2019; 953:209–14. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/msf.953.209>

15. Jie Sheng Liu, Jie Sheng Liu Application of Interpenetrating Silicone Waterproofing Material in the Protection of the Concrete. *Advanced Materials Research*. 2011; 701-704. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.306-307.701>
16. Nair, P.S. Gettu R. Commercially available waterproofing agents in India: A review – Indian Concr. J. 2016; 90(5): 36–53.
17. Kapustin F.L. *The use of penetrating waterproofing to improve the corrosion resistance of cement stone*. In: Kapustin F.L., Spiridonova A.M., Pomazkin E.P. (ed.) Technology of concrete. M.: Collection of the XXI century: 2015.
18. Valtsifer I.V. Astafiev S.A., Sizneva I.P. The effectiveness of the use of penetrating waterproofing compounds for concrete structures. *Proceedings of the I International Scientific and Practical Conference "Problems of construction production and real estate management"*. Kuzbass State Technical University, Kemerovo 2010; 209–212.
19. Massalimov I.A., Shainurova A.R., Khusainov A.N., Mustafin A.G. Obtaining sulfur nanoparticles from an aqueous solution of potassium polysulfide. *Zhurnal prikl. chemistry*. 2012; 85(2): 1944–1949.
20. Massalimov I.A., Khusainov A.N., Abdurakipova L.F., Mustafin A.G. Determination of the size of sulfur nanoparticles obtained from solutions of polysulfides of alkali and alkaline earth metals. *Nanotechnics*. 2009; 82(12):1946–1951.
21. Bazhenov Yu. M. *Concrete polymers*. Moscow: Stroyizdat; 1983.
22. Ramachandran V., Feldman R., Baudouin J. *The Science of Concrete. Physical and chemical concrete science*. Ed. Ratinova V.B. Moscow: Stroyizdat; 1986.
23. Pokrovsky N.S. *Impregnation waterproofing of concrete*. Moscow: Energiya; 1964.
24. Korolev E.V., Bazhenov Yu.M. Albbakasov A.I. *Radiation-protective and chemically resistant sulfur building materials*. Orenburg: Publishing House of the Orenburg State University; 2010.
25. Massalimov I.A., Yanakhmetov M.R., Chuykin A.E., Mustafin A.G. Protection of Building Constructions with Sulfur Impregnating Solution. *Study of Civil Engineering and Architecture (SCEA)*. 2013; 2(2):19–24.
26. Massalimov I.A., Mustafin A.G., Chuikin A.E., Volgushev A.N., Khusainov A.N. Strengthening and increasing the water resistance of concrete with coatings based on nanosized sulphur. *Nanotechnologies in construction*. 2010; 2: 54–61.
27. Agzamov F.A., Tokunova E.F., Sabirzyanov R.R. Application of calcium polysulfide to improve the corrosion resistance of well lining. *Nanotechnologies in construction*. 2019; 11(3): 308–324. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2019-11-3-308-324>
28. Sabirzyanov R.R. Agzamov F.A. Tokunova T.F. Increasing the durability and corrosion protection of cement stone in aggressive environments. *Materials of youth technical sessions. World Petroleum Council*. London, UK. 2019; 352–358.

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS:

Ismail A. MASSALIMOV – Dr. Sci. (Eng.), Professor, Ufa University of Science and Technology; Head laboratory, Research Technological Institute of Herbicides of the Academy of Sciences of the Republic of Bashkortostan; ismail_mass@mail.ru; <https://orcid.org/0000-0002-4789-9469>

Alexander E. CHUIKIN – Ph.D., Ass. Prof., Ufa State Petroleum Technological University, Department of Building Structures; an2100@yandex.ru; <https://orcid.org/0000-0001-7024-2134>

Burkhan I. MASSALIMOV – Junior Researcher, Physical Institute. P.N. Lebedev RAS; burkhan.massalimov@gmail.com; <https://orcid.org/0000-0003-2456-5113>

Akhat G. MUSTAFIN – Dr. Sci. (Chem.), Professor; Ufa University of Science and Technology; mag@anrb.ru; <https://orcid.org/0000-0002-8342-8787>

CONTRIBUTION OF THE AUTHORS

Ismail A. Massalimov – scientific guidance; setting goals and objectives of the study; development of research methodology; analysis of research results.

Akhat G. Mustafin – literature review; conducting the experimental part of the study; processing results; discussion of the original text.

Alexander E. Chuikin – conducting the experimental part of the study; processing results; graphical and tabular presentation of results.

Burkhan I. Massalimov – conducting the experimental part of the study; development of research methodology; analysis of research results; graphical and tabular presentation of results.

The authors declare no conflicts of interests.

The article was submitted 08.12.2022; approved after reviewing 17.01.2023; accepted for publication 02.02.2023.

Научная статья

УДК 691

<https://doi.org/10.15828/2075-8545-2023-15-1-27-36>

CC BY 4.0

Новые защитные покрытия на основе наночастиц серы, полученные из полисульфида калия

Исмаил Александрович Массалимов^{1,2*} , Александр Евгеньевич Чуйкин³ ,
Бурхан Исмаилович Массалимов⁴ , Ахат Газизьянович Мустафин¹ 

¹ Уфимский университет науки и технологий, Уфа, Россия

² Научно-исследовательский технологический институт гербицидов Академии наук Республики Башкортостан, Уфа, Россия

³ Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа, Россия

⁴ Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН; Москва, Россия

* Автор, ответственный за переписку: e-mail: ismail_mass@mail.ru

АННОТАЦИЯ: Введение. Пропитка новым раствором на основе полисульфида калия показала отличные результаты гидрофобизации цементного камня и цементно-песчаного раствора за счет образования наноразмерного водоотталкивающего покрытия на поверхности пор из наночастиц серы, образовавшихся в результате разрушения молекулы в процессе высыхания. Инновационный раствор на основе полисульфида калия относится к многосернистым соединениям, из которых в результате разрушения молекул полисульфида на поверхности формируется наноразмерный слой из частиц серы. **Материалы и методы исследования.** Для пропитки использовали растворы полисульфида калия разной плотности, свойства растворов проверяли на кубических образцах с ребром 40 мм, изготовленных на основе цемента и цементно-песчаного раствора. Характеристики частиц оценивали с помощью лазерного анализатора размера частиц, электронного микроскопа и дифрактометра. **Результаты.** Анализ показал, что средний размер частиц, образующих защитное покрытие, равен 20 нм, они имеют сферически симметричную форму и кристаллизуются в орторомбическую структуру кристаллической решетки. Обработка бетона раствором полисульфида калия обеспечивает образование на поверхности пор камня покрытия на основе наноразмерной серы, которое частично заполняет поровое пространство и, обладая гидрофобностью, уменьшает водопоглощение образцов в 2–3 раза, а водопоглощение образцов, пропитанных под вакуумом в течение 0,5 часов, снижается до значений 1,3–1,9%. **Результаты и обсуждение.** Модифицирование бетона разработанной нами пропиточной композицией раствором на основе полисульфида калия позволяет существенно снизить водопоглощение и, соответственно, повысить долговечность. Пропиточный раствор на основе полисульфида калия является устойчивым в интервале концентраций 1,15–1,35 г/см³, при пропитке проникает в поровую структуру бетона на уровне до 4 см и более, в зависимости от роста и структуры образца. При высыхании материала в его порах из полисульфидного раствора выкристаллизовываются наночастицы серы, частично заполняющие поровое пространство и формирующие защитное долговечное нерастворимое гидрофобное покрытие, затрудняющее проникновение воды в поры бетона, но сохраняющее его паропроницаемость, что важно для стеновых и облицовочных материалов. **Выводы.** Пропитка дорожных строительных материалов и изделий из бетона композицией на основе полисульфида калия улучшает их эксплуатационные свойства, повышает долговечность и стойкость к атмосферным воздействиям, что позволяет рекомендовать ее для применения в климатических условиях Российской Федерации.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: бетон, сера, пропитка, гидрофобизация, полисульфид калия, наночастица.

БЛАГОДАРНОСТИ: Исследование выполнено при финансовой поддержке государственного задания «Разработка современных технологий, цифровых методов анализа и моделей, предназначенных для работы с большими объемами разрозненной биохимической, химической и технической информации с учетом и без учета влияния внешних условий» (FZWU-2023-0002), Регистрационный номер: 1022033100240 -2-1.7.1.

ДЛЯ ЦИТИРОВАНИЯ: Массалимов И.А., Чуйкин А.Е., Массалимов Б.И., Мустафин А.Г. Новые защитные покрытия на основе наночастиц серы, полученных из полисульфида калия // Нанотехнологии в строительстве. 2023. Т. 15, № 1. С. 27–36. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2023-15-1-27-36>. – EDN: HDSIDW.

© Массалимов И.А., Чуйкин А.Е., Массалимов Б.И., Мустафин А.Г., 2023

ВВЕДЕНИЕ

Все известные строительные материалы (бетон, кирпич, шифер, гипс, известняк и др.) являются пористыми и гидрофильными, т.е. при соприкосновении с водой они ею смачиваются, в результате вода легко попадает внутрь материалов. Основной причиной деградации строительных конструкций является атмосферно-химический фактор. Агрессивные химические и атмосферные компоненты, обуславливающие карбонизацию, отложение сульфатов, хлоридные реакции, циклы «мороз-оттепель», увеличение механического воздействия – все это способствует деградации пор, снижению водонепроницаемости и уменьшает прочность бетона и других строительных материалов. Вода действует как носитель для всех агрессивных агентов и химических реакций, описанных выше. Поэтому совсем несложно понять важность гидроизоляции бетона и других строительных материалов.

Наиболее эффективным способом предотвращения деградации материалов является использование различного рода защитных составов. Сейчас существует огромное количество различных защитных покрытий для строительных материалов, однако большинство из них сохраняют свои защитные свойства в течение определенного, достаточно короткого (2–3 года) времени. Всем известна необходимость повторного нанесения защитных материалов на фасады зданий из-за разрушения предыдущего защитного слоя. Еще более остро стоит проблема защиты элементов зданий и конструкций, подвергающихся гидростатическому воздействию воды (гидротехнические сооружения, лотки, водостоки, водопропускные трубы и др.), а также воздействию грунтовых вод (фундаменты, тоннели, подземные сооружения и др.).

На рынке строительных материалов имеется огромный выбор различных защитных покрытий для строительных материалов и конструкций. Основная проблема заключается в том, что большинство из них сохраняют свои защитные свойства в течение достаточно короткого времени. Короткий срок службы подавляющего большинства защитных материалов обусловлен тем, что в условиях атмосферных воздействий (солнечная радиация, дождь, снег, град, знакопеременные температуры) они довольно быстро теряют свои свойства [1].

В связи с этим проблема создания специализированных пропиточных составов, позволяющих поддерживать высокий уровень защитных свойств строительных материалов в течение длительного времени, является очень актуальной. В работах [2, 3] было предложено защищать строительные материалы путем пропитки их раствором на основе по-

лисульфида кальция (пропитка «Аквастат»), были оформлены объекты интеллектуальной собственности [4, 5], получены хорошие результаты. Водоотталкивающий эффект на длительное время обеспечивается составом на основе полисульфида кальция и является подобным действию гидрофобизаторов типа пенетрон (США) и многих других, основанных на принципе коагуляции пор. Преимуществами указанного типа пропиточных составов, в отличие от органических и кремнийорганических покрытий, являются глубина их проникновения вглубь бетона (более 10 см) и минеральная природа, обеспечивающие надежную и долговременную защиту бетона [6, 7]. Ограниченное использование гидроизоляции проникающего действия обусловлено относительно высокой стоимостью используемых материалов.

Использование пенетрона и др. обеспечивает долговременную защиту бетона, но гидрофобизаторы на основе полисульфида кальция являются универсальными и защищают не только бетон, но и керамический и силикатный кирпич, ракушечник, газобетон. Разработанный пропиточный состав на основе серы обеспечивает защиту строительных материалов от атмосферных воздействий и агрессивных сред в течение длительного времени. Технология обработки элементов конструкций и изделий проста и доступна: как и большинство лакокрасочных материалов, они наносятся кистью, наливом, распылением, погружением при любых положительных температурах. Принципиальная новизна предлагаемого решения заключается в том, что гидрофобизация достигается применением материала неорганической природы – серы. Наличие серы в порах строительных материалов придает им водоотталкивающие свойства на длительное время, в отличие от органических лакокрасочных материалов. Оригинальность подхода заключается в том, что на стадии пропитки используется растворимое в воде вещество, в составе которого молекулы полисульфидов попадают в мельчайшие поры материала. На этапе сушки это вещество распадается, и на поверхности пор образуется нерастворимый в воде (гидрофобный) слой элементной серы.

Применением глубокой пропитки решается главная задача защиты строительных материалов – прекращается проникновение воды в поры. Вода, попавшая на поверхность материалов, обработанных «Аквастат», не проникает в поры даже при длительном соприкосновении с водой, например, для фундаментов при воздействии грунтовых вод, напора воды в гидротехнических сооружениях. Но с производством полисульфида кальция связан ряд моментов, которые затрудняют его производство. Во-первых, при его производстве образуется достаточно много отходов (до 30% исходных реагентов) и их надо

утилизировать. Во-вторых, раствор полисульфида кальция нестойкий, и для длительного хранения необходимо специальное хранение. Кроме того, раствор полисульфида кальция обладает слабым запахом сероводорода.

В связи с этим предлагается для защиты строительных материалов новый состав из семейства полисульфидов, а именно, полисульфид калия, лишенный недостатков, присущих полисульфиду кальция. Необходимо отметить, что для защиты строительных материалов из солей калия до сих пор применялся лишь силикат калия в качестве силикатной краски по неорганическим и органическим поверхностям [8–12]. Пропитка на основе полисульфида кальция относится к типу проникающей гидроизоляции, которая защищает материал в условиях постоянного воздействия воды, а потому является актуальной, работы в этом направлении не прекращаются и по сей день [13–18].

Полисульфид калия является многофункциональным продуктом, имеющим множество практических применений. Но необходимо отметить, что растворы полисульфида калия до сих пор не применялись в целях гидрофобизации строительных материалов, хотя известны давно. Их можно получить реакцией между серой и калием в кипящем водном растворе, они представляют собой растворы темно-красного цвета, в которых содержатся молекулы полисульфида калия с формулой K_2S_n , где $n = 2 \div 6$. В работе [19] было установлено, что формула соединения полисульфида калия K_2S_3 и что из него химическим осаждением можно получить наночастицы серы со средним размером 20 нм. Эта работа послужила основой настоящей работы. Мы предположили, что если пропиткой раствором на основе полисульфида кальция можно придать строительным материалам (бетону, кирпичу, газобетону и др.) водоотталкивающие свойства, то и пропитка полисульфидом калия может дать гидрофобизирующий эффект. Если пропитка раствором полисульфида калия для строительных материалов даст гидрофобизирующий эффект, он будет во многих случаях более предпочтительным, так как при синтезе полисульфида калия не образуется отходов и можно получать растворы достаточно высоких концентраций. Кроме того, раствор полисульфида калия является стойким в хранении и не портится длительное время, не обладает запахом сероводорода поэтому более удобен в применении.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Измерения размеров частиц осуществлялись лазерным анализатором Shimadzu SALT 7101, форма частиц анализировалась зондовым микроскопом Solver PRO-M, анализ структурных и термических

характеристик проводился на рентгеновском дифрактометре Rigaku Ultima IV.

Для пропитки использованы растворы разной плотности – на рис. 1а показаны 1,33 г/м³ (колба слева) и 1,18 г/см³ (колба справа). Образцы-кубы с ребром 40 мм цементного камня были изготовлены на основе цемента ЦЕМ II В-К (Ш-И) 42.5Н (ГОСТ 31108-2020) при водоцементном отношении В/Ц = 0,32, срок твердения – 28 суток. Аналогичные образцы цементно-песчаного раствора были приготовлены на основе цемента ЦЕМ II В-К (Ш-И) 42.5Н и песка с модулем крупности $M_k = 1,4$ при соотношении (цемент : песок) = 1:3,5 при водоцементном отношении В/Ц = 0,52, срок твердения – 28 суток.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для защиты строительных материалов используется эффект гидрофобности серы, свойственный этому химическому элементу (рис. 1б). Но для защиты материалов от воздействия воды необходимо, чтобы сера покрывала всю поверхность материала, включая поверхность пор. Для этой цели сера переводится в жидкое состояние, в котором сера находится в виде молекул полисульфида (рис. 1а). Оригинальность такого подхода заключается в том, что на стадии пропитки используется растворимое в воде вещество (полисульфид), в составе которого молекулы серы попадают в мельчайшие поры материала. На этапе сушки это вещество распадается, и на поверхности пор образуется нерастворимый в воде гидрофобный слой элементной серы.

На рис. 1в показан переход от полисульфидного состояния (нижняя часть рисунка) в состояние перехода в элементарную серу в виде гидрозоля (рис. 1в). При анализе защитных материалов рассматривают распределение пропиточного раствора по поверхности материала. Для анализа размеров частиц и их формы удобно рассматривать изображения на просвечивающем микроскопе, возникшие на поверхности стекла после нанесения раствора полисульфида калия. На рис. 1в раствор начинает мутнеть, начинается переход от молекул полисульфида калия к наночастицам серы.

На рис. 2 приведены изображения, полученные на стекле при 40-кратном увеличении (2а) и при 100-кратном увеличении (2б) через 4 часа после обработки, в этих объектах наряду с молекулами полисульфида калия содержится также вода. В процессе обработки строительных материалов полисульфидный раствор наносится на материал, проникает в поры. По мере высыхания раствора, удаления воды дисперсная сера остается на поверхности и дает свой гидрофобизирующий эффект. Из рис. 2 видно, что во всех случаях на поверхности образуются сфери-

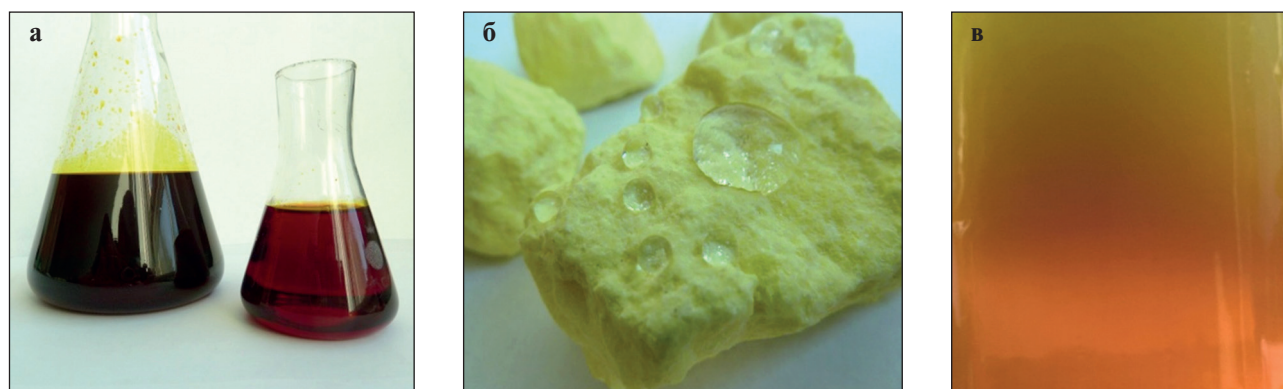


Рис. 1. Растворы полисульфидов калия разной концентрации (а), изображение комовой серы (б) и изображение золь-гель перехода полисульфида калия (в)

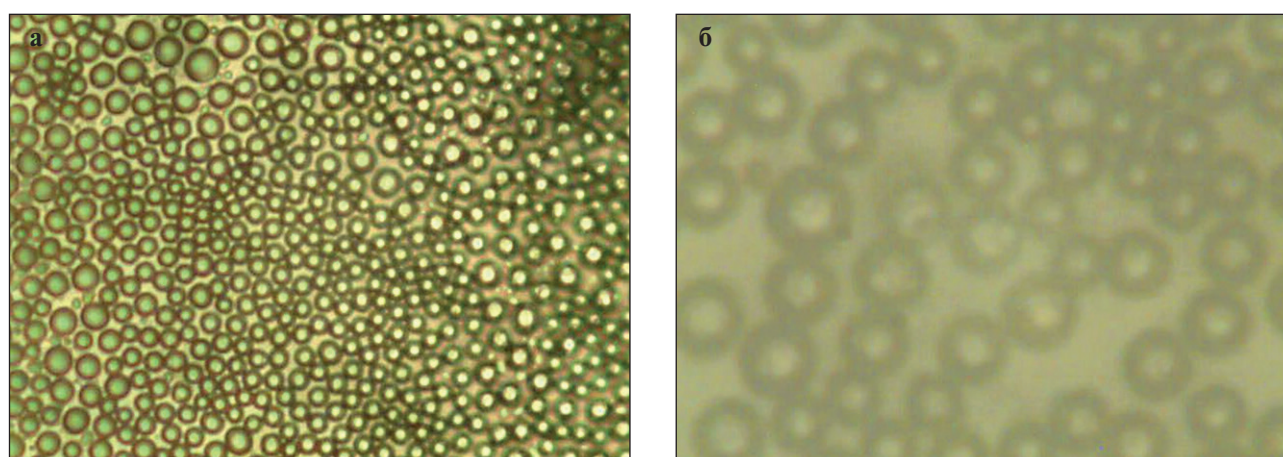


Рис. 2. Изображение частиц осажденных на стеклянную подложку раствора полисульфида калия: а – 40-кратное увеличение; б – 100-кратное увеличение

чески симметричные объекты (смесь молекул полисульфида калия и воды), равномерно распределенные по поверхности. Также выяснилось, что при снятии с поверхности стекла (рис. 2) частиц серы и измерении их размеров в лазерном анализаторе размеров частиц, частицы в водной среде распадаются на частицы серы со средним размером 20 нм. Обнаруженный факт свидетельствует о том, что на рис. 2 представлены агломераты, состоящие из наночастиц серы со средним размером 20 нм. Ранее для полисульфида кальция было установлено [20], что при разбавлении водой образуется гидрозоль серы, аналогично для раствора полисульфида калия экспериментально было найдено помутнение раствора (рис. 1в).

Измерения на лазерном анализаторе показали, что в водной среде формируются наночастицы серы со средним размером 20 нм (см. рис. 3а). Далее были выделены из водной среды частицы порошка серы и проведены измерения на электронном микроскопе, определение их размеров показало, что основная часть размеров лежит в диапазоне 20–30 нм (см.

рис. 3б). Рентгеновский фазовый анализ этих частиц порошка, выделенных из гидрозоля, показал, что он соответствует дифрактограмме серы (рис. 4).

Таким образом, из раствора полисульфида калия так же, как из раствора полисульфида кальция осаждаются наночастицы размером 20 нм и равномерно распределяются по поверхности материала. Для иллюстрации возможностей раствора полисульфида калия в качестве метода защиты строительных материалов предлагаются экспериментальные данные, полученные для бетонных материалов, испытанных в различных условиях. Раствор полисульфида калия предполагается использовать, так же, как и «Аква-стат», в основе которого лежит раствор полисульфида кальция, который используется, в основном, для защиты стройматериалов, эксплуатируемых в условиях постоянного воздействия влаги. Поэтому проведено исследование влияния пропитки этим составом на водопоглощение образцов цементных и песчано-бетонных образцов, путем погружения их в ванну с раствором полисульфида калия.

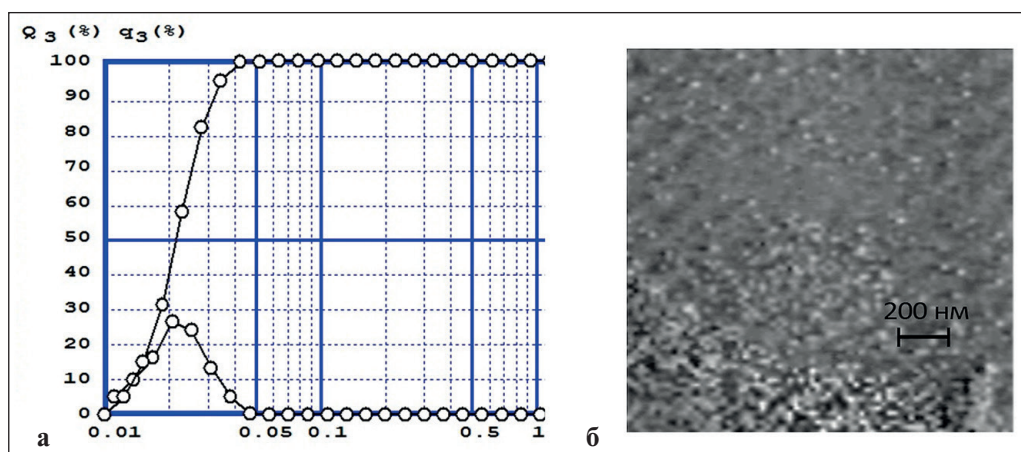


Рис. 3. Распределение частиц серы по размерам, выделенной из полисульфида калия разбавлением ее водой (а), и изображение порошка наночастиц серы (б)

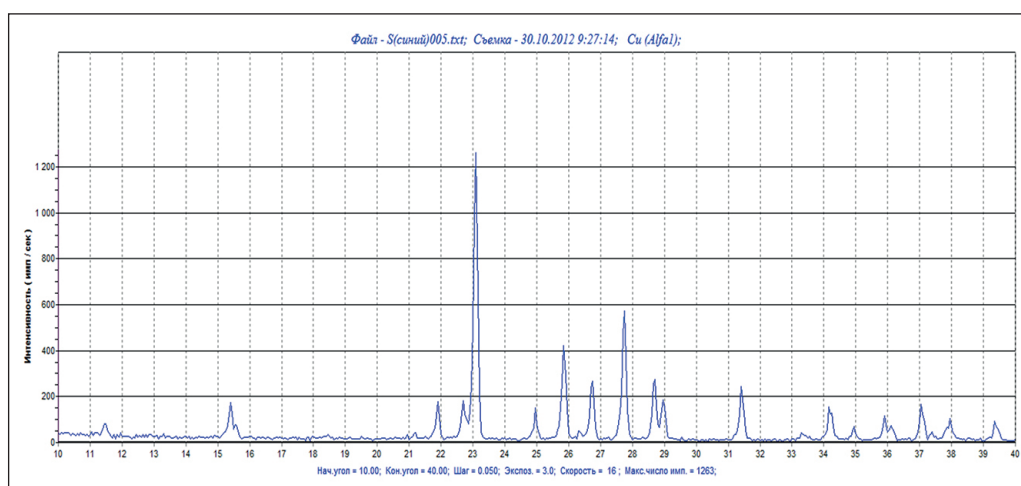


Рис. 4. Рентгеновский фазовый анализ серы

На рис. 5 приведены экспериментальные данные по измерению водопоглощения по массе (W_m) для образцов-кубов цементного камня, пропитанных погружением в ванну, заполненную раствором на основе полисульфида калия, в течение 1, 2, 4 ч, а также после вакуумной пропитки при температуре $22 \pm 1^\circ\text{C}$. Первый столбец «непроп» означает наблюдаемое водопоглощение от непропитанного образца. Столбцы со знаками 1, 2, 4 ч соответствуют обработке погружением на 1, 2 и 4 часа и соответствующие значения параметра водопоглощения от них. А последний столбик со знаком «вакуум» соответствует значению водопоглощения от образцов, предварительно вакуумированных перед обработкой раствором. Для образцов из цементного камня установлено, что первая же обработка в течение 1 часа приводит к снижению водопоглощения до 6,2%, обработка в течение 4 часов приводит к снижению водопоглощения до 4,8%. Дальнейшее увеличение продолжительности про-

питки не привели к какому-либо существенному снижению водопоглощения ниже значения 4,8%. Поэтому было измерено водопоглощение образцов, предварительно вакуумированных перед обработкой раствором, в результате получено значение параметра водопоглощения, равное 2,6%.

На рис. 5 также приведена диаграмма зависимости параметра водопоглощения по массе образцов цементного камня от способа обработки раствором плотностью $1,33 \text{ г/см}^3$. Обработка более плотным раствором привела к более значительному снижению значений параметра водопоглощения: установлено, что первая обработка в течение 1 часа приводит к снижению водопоглощения до 4,4%, а обработка в течение 4 часов приводит к снижению по водопоглощению до 3,4%.

Рассмотрено также влияние обработки раствором на основе полисульфида калия на цементно-песчаные образцы. На рис. 6 приведены зависимости

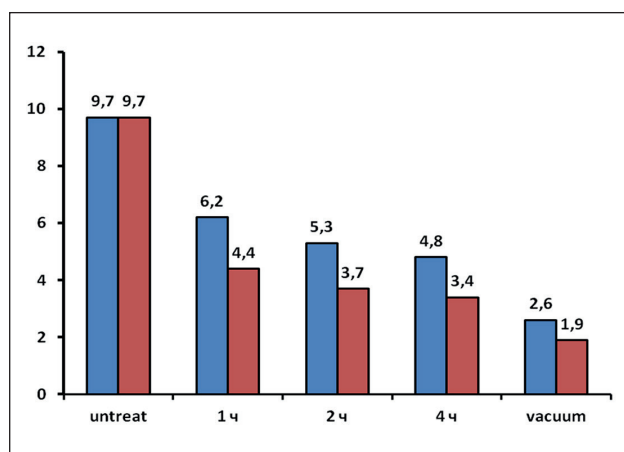


Рис. 5. Зависимость водопоглощения по массе образцов цементного камня от способа пропитки растворами плотностью 1,18 г/см³ (■) и 1,33 г/см³ (■)

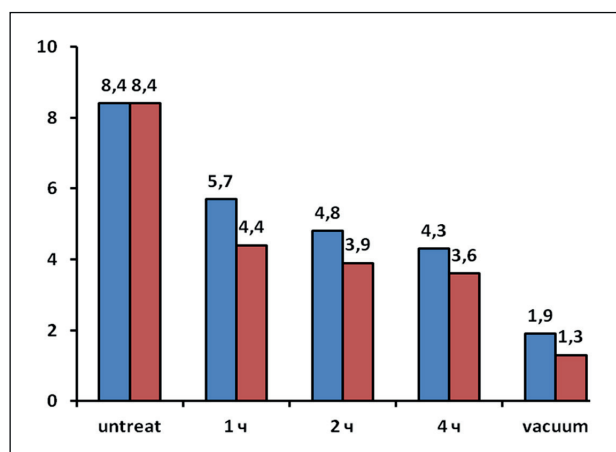


Рис. 6. Зависимость водопоглощения по массе образцов цементно-песчаного камня от способа пропитки растворами плотностью 1,18 г/см³ (■) и 1,33 г/см³ (■)

параметра водопоглощения по массе для образцов цементно-песчаных образцов от способа обработки растворами с плотностями 1,18 и 1,33 г/см³. Из данных, приведенных на рис.6, видно, что увеличение времени выдерживания в растворе и увеличение плотности раствора приводят к уменьшению количества поглощенной воды.

Обнаружено, что параметр водопоглощения образцов, предварительно вакуумированных перед обработкой более концентрированным раствором, дает возможность снизить значение параметра водопоглощения, равное 1,9%. На рис. 7 приведена зависимость глубины проникновения образцов цементно-песчаного камня от способа пропитки раствором плотностью 1,33 г/см³. На рис. 7а приведен общий вид пропитанного образца, а на рис. 7б приводится скол образца, пропитанного в течение 4 часов, из него видно, что раствор полисульфида калия обладает хорошей проникающей способностью, в течение пропитки, равной по времени 4 часам, он проникает на глубину 2 см. С применением метода

предварительного вакуумирования он проникает на всю глубину (см. рис. 7в) в течение 15 минутной пропитки.

В целом, значения коэффициента водопоглощения для цементного образца выше, чем для цементно-песчаных образцов. Таким образом, наблюдаем значительное снижение параметра водопоглощения при обработке раствором на основе полисульфида калия разной плотности, причем результаты лучше для более концентрированного раствора. Результаты эксперимента показывают, что пропитку на основе полисульфида калия можно использовать для защиты от негативного воздействия воды в промышленном и гражданском строительстве. В качестве основного пропиточного состава он может применяться для защиты всех элементов конструкций, подверженных интенсивному воздействию влаги: фундаментных блоков, колодезных колец, водопропускных труб, шпал, участков стен, свай, арок, перекрытий, бордюрных камней, тротуарной плитки. Пропитка на основе полисульфида калия обеспечи-

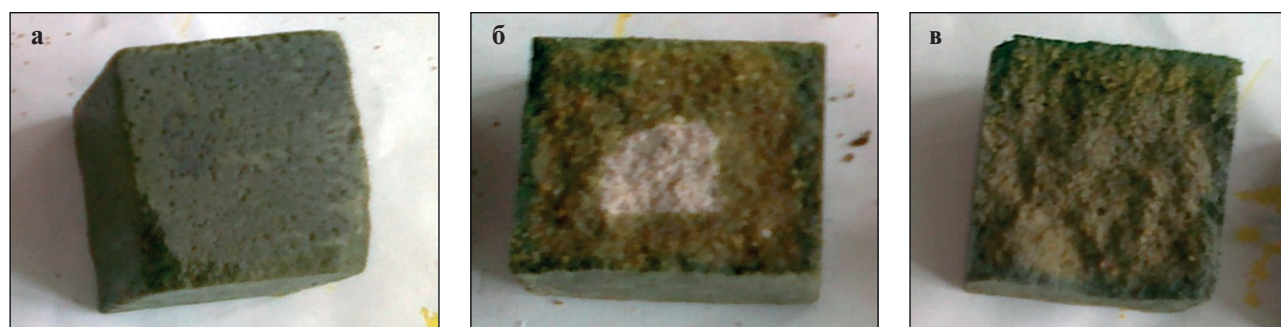


Рис. 7. Зависимость глубины проникновения образцов цементно-песчаного камня от способа пропитки раствором плотностью 1,33 г/см³: а – внешний вид пропитанного образца; б – пропитанный в течение 4 часов; в – пропитанный с применением метода предварительного вакуумирования

вадет надежную проникающую гидроизоляцию строительных конструкций применением на различных строительных материалах метода окунания и метода нанесения на поверхности фасадов. Причем, метод гидрофобизации составом на основе полисульфида калия годится как для не так давно созданных материалов, так и для конструкций, существующих не один десяток лет.

Следует отметить, что наряду с отмеченными выше способами защиты строительных конструкций с применением пенетрона и ему подобных материалов были применены попытки защиты строительных материалов с применением пропитки мономерами и расплавами серы [21–24].

Несмотря на то, что пропитка мономерами показала хорошие результаты, применение ее на практике ограничено из-за большой стоимости, большее распространение получила пропитка расплавом серы. В результате пропитки расплавом серы увеличивается плотность и механические характеристики бетона, повышается водостойкость, морозостойкость и химическая стойкость. В то же самое время использование в качестве пропиточного материала серы крупнотоннажного продукта, получаемого в процессах сероочистки нефти и газа, характеризуется и рядом неоспоримых преимуществ, в том числе довольно низкой по сравнению с мономерами, применяемыми для изготовления бетонополимеров, стоимостью серы.

Пропитка бетона, пропитанного серой, характеризуется меньшей энергоемкостью, а также меньшей сложностью технологического процесса, чем получение бетонополимера. Все это, а также необходимость утилизации избыточного количества серы, накопившейся на предприятиях газовой и нефтяной промышленности, способствовало возобновлению проводившихся еще в 20-х годах прошлого столетия исследований по изучению свойств бетонов, пропитанных расплавом серы, но не нашедших тогда практического применения из-за высокой стоимости серы. Пропитка материалов расплавом серы включает ряд последовательных технологических процессов: разогрев серы до 150°C; сушку и подогрев изделий при температуре 130–140°C; погружение изделий в расплав и пропитку; извлечение изделий из расплава серы и их охлаждение. Для осуществления эффективной пропитки расплавом серы необходимо использовать герметичную ванну, снабженную системой вакуумирования.

Как показала практика, методу пропитки бетонных изделий расплавом серы присущи также следующие недостатки. Во-первых, для осуществления пропитки расплавом серы необходим разогрев и серы, и бетонных изделий до температуры 140–150°C, что существенно увеличивает энергоемкость процесса.

Кроме того, разогрев изделий до таких температур может вызвать напряжение в материале и привести к снижению прочности. Во-вторых, из-за относительно высокой вязкости расплава серы необходимо использовать вакуумирование или избыточное давление, что значительно усложняет и удорожает технологию пропитки расплавом серы.

Применение же состава на основе полисульфида калия является альтернативным методом, который решает задачу создания надежных защитных и долговечных покрытий строительных материалов. В качестве средства долговременной защиты строительных материалов предлагается обработка пористых поверхностей строительных материалов новым серосодержащим составом. Разработанный пропиточный состав на основе серы обеспечивает защиту строительных материалов от атмосферных воздействий и агрессивных сред в течение длительного времени. Технология обработки элементов конструкций и изделий проста и доступна: как и большинство лакокрасочных материалов, они наносятся кистью, наливом, распылением, погружением при любых положительных температурах.

Таким образом, результаты показывают, что предложен новый способ долговечной защиты строительных материалов от проникновения воды в условиях ее постоянного присутствия с применением полисульфида калия, который дополняет класс полисульфидных гидрофобизаторов на основе полисульфида кальция. Принципиальная новизна предлагаемого решения заключается в том, что гидрофобизация достигается с применением материала неорганической природы — серы. Наличие серы в порах строительных материалов придает им водоотталкивающие свойства на длительное время — в отличие от органических лакокрасочных материалов.

Новизна подхода заключается в том, что на стадии пропитки используется растворимое в воде вещество, в составе которого молекулы серы попадают в мельчайшие поры материала. На этапе сушки это вещество распадается и на поверхности пор образуется нерастворимый в воде (гидрофобный) слой элементной серы. Применение глубокой пропитки позволяет наряду с повышением прочности и морозостойкости, уменьшением водопоглощения существенно повысить стойкость к атмосферным факторам, а также к кислотам, солевым растворам, нефтепродуктам. Минеральная природа покрытия обеспечивает его долговечность, а присущие элементной сере водоотталкивающие свойства перекрывают доступ воды. Поверхности, обработанные предлагаемым составом, приобретают не только гидрофобные свойства, но также и ярко выраженные бактерицидные свойства, в результате предотвращаются процессы гниения и образования плесени.

ОБСУЖДЕНИЕ

Изображения, представленные на рис. 1, свидетельствуют о том, что естественные гидрофобные свойства серы (рис. 1б) делают возможным превращение серы в молекулы полисульфида калия (рис. 1а), как и в случае полисульфида кальция. На стадии пропитки используется растворимое в воде вещество, в составе которого молекулы серы попадают в мельчайшие поры материала и превращаются в гидрозоль серы (рис. 1в). Экспериментально установлено (рис. 2), что пропиточный раствор равномерно распределяется по поверхности образца. На этапе сушки это вещество распадается, и на поверхности пор образуется нерастворимый в воде (гидрофобный) слой элементной серы. Размеры этих частиц измерением на лазерном анализаторе и электронном микроскопе показали средние значения, равные 20 нм (рис. 3). Эти частицы имеют структуру орторомбической серы (рис. 4). Именно они заполняют пористую структуру бетона и его пустоты, заполняют поры бетона водоотталкивающим материалом. На этапе сушки это вещество распадается, и на поверхности пор образуется нерастворимый в воде (гидрофобный) слой элементной серы. Применение глубокой пропитки позволяет наряду с повышением прочности и морозостойкости, уменьшением водопоглощения существенно повысить стойкость к атмосферным факторам, кислотам, солевым растворам, нефтепродуктам. Минеральная природа покрытия обеспечивает его долговечность, а присущие элементной сере водоотталкивающие свойства перекрывает доступ воды.

Данные, приведенные на рис. 5 и рис. 6, показывают, что пропитка раствором приводит к существенному снижению водопоглощения по массе как для образцов цементного камня, так и для образцов цементно-песчаного раствора. Причем на результат влияет как продолжительность пропитки, так и плотность раствора. Последовательное увеличение продолжительности пропитки приводит к снижению величины коэффициента водопоглощения, так как за большее время пропиточный раствор проникает в большее число пор. В растворе большей концентрации содержится меньшее количество воды и большее количество молекул полисульфида, и при высыхании раствора остается большее количество серы. Так, для пропитки цементного образца раствором плотностью 1,33 г/см³ после 4-х часов выдерживания в растворе плотностью 1,33 г/см³ достигнуто значение 3,4%, а в результате обработки с применением вакуума достигнуто значение 1,9%. А для пропитки растворного образца раствором плотностью 1,33 г/см³ после 4-х часов выдерживания в растворе такой же плотностью 1,33 г/см³ достигнуто значение 3,4%,

а в результате обработки с применением вакуума достигнуто значение 1,3% г/см³.

Проведено сравнение результатов полисульфида калия цементно-песчаных образцов с результатами для полисульфида кальция [4]. При пропитке полисульфидом кальция продолжительностью 1 час достигается коэффициент водопоглощения 6,2%, а для полисульфида калия при $\rho = 1,18 \text{ г/см}^3$ – 6,2% и при $\rho = 1,33 \text{ г/см}^3$ коэффициент водопоглощения – 4,4%. При пропитке продолжительностью 4 часа полисульфид кальция показывает коэффициент водопоглощения 4,5%, а полисульфид калия при $\rho = 1,18 \text{ г/см}^3$ достигается коэффициент водопоглощения, равный 4,8%, и при $\rho = 1,33 \text{ г/см}^3$ – коэффициент водопоглощения 3,4%. В результате, для цементного образца при пропитке раствором полисульфида калия $\rho = 1,33 \text{ г/см}^3$ получаем значения, очень близкие к значениям порядка 3–4%, а под вакуумом – значение, равное 1,3 г/см³.

Данные, приведенные на рис. 7, показывают, что даже концентрированный раствор полисульфида калия с плотностью 1.33 г/см³ обладает хорошей проникающей способностью, а глубина проникновения зависит от способа пропитки раствором. Четырех часов пропитки достаточно, чтобы раствор проник на глубину 2 см, а с применением метода предварительного вакуумирования он проникает на всю глубину (см. рис. 7в).

Таким образом, применение раствора полисульфида калия для защиты бетона, по крайней мере, по параметру водопоглощения не уступает раствору полисульфида кальция и может быть рекомендовано в качестве средства защиты бетона. Он может пополнить класс полисульфидных гидрофобизаторов [25–28], с успехом служить в случаях проникающей гидрофобизации в качестве средства долговременной защиты строительных материалов обработки пористых поверхностей строительных материалов новым серосодержащим составом. Разработанный пропиточный состав на основе серы обеспечивает защиту строительных материалов от атмосферных воздействий и агрессивных сред в течение длительного времени.

ВЫВОДЫ

На основании выполненной работы можно сделать следующие выводы:

1. Из раствора на основе полисульфида калия осаждаются наночастицы со средним размером 20 нм, на что указывают результаты измерений лазерного анализатора и зондовой микроскопии. Наночастицы серы равномерно распределяются по поверхности материала и проникают вглубь по капиллярным трактам, в результате образуется нерастворимый в воде (гидрофобный) слой элементной серы.

2. Результаты, полученные в работе, показали высокую эффективность предлагаемого метода гидрофобизации с использованием раствора на основе полисульфида калия. Выявлено, что эффективность применения его обеспечивается трансформацией молекул полисульфида в порах материалов в наночастицы в процессе высыхания пропиточного раствора.

3. Сравнение предлагаемого метода показало, что приготовление раствора полисульфида калия является технологически более удобным по сравнению со способом приготовления полисульфида кальция. Предлагаемый метод позволяет наносить растворы при комнатной температуре на строительных площадках, используя методы окунания, налива на поверхность, нанесения кистью, распылением.

4. Установлено, что пропитка серосодержащими составами позволяет существенно уменьшить водопоглощение цементно-песчаных и цементных образцов (в 2–3 раза), дает возможность варьировать уровень защиты материалов путем изменения концентрации раствора и продолжительности обработки. Потенци-

альными областями применения являются объекты промышленного и гражданского строительства, предлагаемый метод защиты эффективен для обработки элементов дорожного строительства: тротуарных и дорожных плит, элементов подземных коммуникаций энерго- и водоснабжения, канализации, бордюрных камней, колодезных колец, лотков и др.

5. Пропитка полисульфидом калия и последующее удаление воды в результате высыхания приводит к образованию наноразмерных покрытий на основе серы, позволяет защитить не только бетон от воздействия агрессивных сред: кислот, сточных и грунтовых вод, морской воды, – но также в перспективе и другие важные строительные материалы, такие как кирпич (керамический и силикатный), гипс, асбест, керамзит, известняк и любые другие строительные материалы неорганической природы. Обработанные материалы приобретают стойкость к воздействию карбонатов, хлоридов, сульфатов, нитратов и пр., повышают показатели водонепроницаемости, прочности, морозостойкости бетона.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Миткин Б.А., Титов А.И. Справочное пособие по отделочным материалам. Минск: Высшая школа, 1977. С. 271.
2. Массалимов И.А., Янахметов М.Р., Чуйкин А.Е., Массалимов Б.И., Уракаев Ф.Х., Уралбеков Б.М., Буркитбаев М.М. Гидрофобизация плотного и мелкозернистого бетонов полисульфидными растворами. Нанотехнологии в строительстве. 2016. Т. 8, № 5. С. 85–99. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2016-8-5-85-99>
3. Массалимов И.А., Янахметов М.Р., Чуйкин А.Е. Прочность и долговечность бетона, модифицированного пропиточными составами на основе серы. Нанотехнологии в строительстве. 2015. Т. 7, № 3. С. 61–75. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2015-7-3-61-77>
4. Массалимов И.А., Бабков В.В., Мустафин А.Г. Состав для обработки строительных материалов и способ их обработки // Патент РФ 2416589. Заявл. 23.09.2009. Опубл. 20.04.2011. Бюл. № 11.
5. Массалимов И.А., Чуйкин А.Е., Янахметов М.Р. Способ обработки строительных материалов полисульфидными растворами. Евразийский патент № 024383 от 26.03.2014.
6. F.-L. Tamas, I. Tuns, T.F. Galatanu: State of the art waterproofing technology. *Bulletin of the Transilvania University of Brasov. Special Issue N1 Series I: Engineering Sciences*. 2018; 11(60): 175–180.
7. Tuns I., F.-L. Tamas, M. Mantulescu: Waterproofing solution of an existing basement against water under hydrostatic pressure. Case study. *Bulletin of the Transilvania University of Brasov*, v.10 (59) No.1, 2017 Series I: Engineering Sciences, pp. 211–218.
8. Логанина В.И., Кислицына С.Н., Мажитов Е.Б. Длительная прочность покрытий на основе золь-силикатной краски. Вестник МГСУ. 2018. Т.13. Вып.7 (118). С. 877–884. <https://doi.org/10.22227/1997-0935.2018.7.877-884>
9. Osswald, J., Fehr, K.T. FTIR spectroscopic study on liquid silica solutions and nanoscale particle size determination. *J Mater Sci*. 2006; 41:1335–1339. <https://doi.org/10.1007/s10853-006-7327-8>
10. Maohong Li, Yuanxiao Hong, HongYu, ShuxinQu, PingWang A novel high solar reflective coating based on potassium silicate for track slab in high-speed railway. *Construction and Building Materials*. 2019; 225:900–908. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.07.223>
11. Xu R., He T., Yang R., Da Y., Chen C. Application zinc silicate-potassium silicate coating for anticorrosion of steel bar in autoclaved aerated concrete. *Construction and Building Materials*. 2020; 237(2):117521. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.117521>
12. Antořová B., Kalendová A., Antoř P. Protective coatings based on alkali silicate *Sci. Pap. Univ. Pardubice*. Ser. A. 2013; 19 (2013):99–115.
13. Cappelless V.G., Petry N dos Santos Dal Molin, D. C. C., Masuero A. B. Use of crystalline waterproofing to reduce capillary porosity in concrete, *Journal of Building Rehabil*. 2016; 1:9. <https://doi.org/10.1007/s41024-016-0012-7>
14. Zhang Y.T., Zuo L., Yang J.C., Zhao W.X., Zeng X.X. Influence of Cementitious Capillary Crystalline Waterproofing Material on the Water Impermeability and Microstructure of Concrete. *MSF*. 2019; 953:209–14. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/msf.953.209>

15. Jie Sheng Liu, Jie Sheng Liu Application of Interpenetrating Silicone Waterproofing Material in the Protection of the Concrete. *Advanced Materials Research*. 2011; 701-704. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.306-307.701>
16. Nair, P.S. Gettu R. Commercially available waterproofing agents in India: A review - Indian Concr. J. 2016; 90(5): 36-53.
17. Капустин Ф.Л. Применение проникающей гидроизоляции для повышения коррозионной стойкости цементного камня. В: Капустин Ф.Л., Спиридонова А.М., Помазкин Е.П. (ред.) Технология бетона. М.: Сборник XXI в. № 3–4 (104–105). С. 44–47 (2015)
18. Вальцифер И.В. Эффективность применения проникающих гидроизоляционных составов для бетонных конструкций. В кн.: Вальцифер И.В., Астафьев С.А., Сизнева И.П. и др. (ред.) Материалы I Международной научно-практической конференции «Проблемы строительного производства и управления недвижимостью». С. 209–212. Кузбасский государственный технический университет. Кемерово (2010).
19. Массалимов И.А., Шайнурова А.Р., Хусаинов А.Н., Мустафин А.Г. Получение наночастиц серы из водного раствора полисульфида калия. Журнал прикладной химии. 2012. Т. 85, № 12. С. 1944–1949.
20. Массалимов И.А., Хусаинов А.Н., Абдракипова Л.Ф., Мустафин А.Г. Определение размеров наночастиц серы, полученных из растворов полисульфидов щелочных и щелочно-земельных металлов. Нанотехника. 2009. Т. 82. Вып. 12. С. 1946–1951.
21. Баженов Ю.М. Бетонополимеры. М.: Стройиздат, 1983. 472 с.
22. Рамачандран В., Фельдман Р., Бодуэн Дж. Наука о бетоне. Физико-химическое бетоноведение. Пер. с англ. Под ред. Ратинова В.Б. М.: Стройиздат, 1986. 278 с.
23. Покровский Н.С. Пропиточная гидроизоляция бетона. М.: Энергия, 1964. 112 с.
24. Королев Е.В., Баженов Ю.М. Алббакасов А.И. Радиационно-защитные и химически стойкие серные строительные материалы. Оренбург: Изд-во Оренбургского государственного университета, 2010. 364 с.
25. Massalimov I.A., Yanakhmetov M.R., Chuykin A.E., Mustafin A.G. Protection of Building Constructions with Sulfur Impregnating Solution. *Study of Civil Engineering and Architecture (SCEA)*. 2013; 2(2):19-24.
26. Массалимов И.А., Мустафин А.Г., Чуйкин А.Е., Волгушев А.Н., Хусаинов А.Н. Упрочнение и увеличение водонепроницаемости бетона покрытиями на основе наноразмерной серы. Нанотехнологии в строительстве. 2010. № 2. С. 54–61.
27. Агзамов Ф.А., Токунова Э.Ф., Сабирзянов Р.Р. Применение полисульфида кальция для повышения коррозионной стойкости крепи скважин. Нанотехнологии в строительстве. 2019. 11 (3). С.308–324. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2019-11-3-308-324>
28. Сабирзянов Р.Р. Агзамов Ф.А. Токунова Т.Ф. Повышение долговечности и защита от коррозии цементного камня в агрессивных средах. Материалы молодежных технических сессий. Всемирный нефтяной совет. 2019. Лондон, Великобритания. С. 352–358. 420 с. – ISBN 978-0-367-34668-3.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Массалимов Исмаил Александрович – доктор технических наук, профессор, Уфимский университет науки и технологий; зав. лабораторией, Научно-исследовательский технологический институт гербицидов Академии наук Республики Башкортостан, Уфа, Россия, ismail_mass@mail.ru; <https://orcid.org/0000-0002-4789-9469>

Чуйкин Александр Евгеньевич – кандидат технических наук, доцент, Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа, Россия, an2100@yandex.ru; <https://orcid.org/0000-0001-7024-2134>

Массалимов Бурхан Исмаилович – младший научный сотрудник, Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН; Москва, Россия, burkhan.massalimov@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0003-2456-5113>

Мустафин Ахат Газизьянович – доктор химических наук, профессор, Уфимский университет науки и технологий; Уфа, Россия, mag@anrb.ru, <https://orcid.org/0000-0002-8342-8787>

ВКЛАД АВТОРОВ

Массалимов И.А. – научное руководство; постановка целей и задач исследования; разработка методологии исследования; анализ результатов исследования.

Чуйкин А.Е. – проведение экспериментальной части исследования; результаты обработки; графическое и табличное представление результатов.

Массалимов Б.И. – проведение экспериментальной части исследования; разработка методологии исследования; анализ результатов исследований; графическое и табличное представление результатов.

Мустафин А.Г. – литературный обзор; проведение экспериментальной части исследования; результаты обработки; обсуждение оригинального текста.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Статья поступила в редакцию 08.12.2022; одобрена после рецензирования 17.01.2023; принята к публикации 02.02.2023.

Inventions in the area of nanotechnologies and nanomaterials. Part I

Leonid A. Ivanov^{1*} , Li D. Xu² , Zhanna V. Pisarenko³ , Svetlana R. Muminova⁴ , Nadezda G. Miloradova⁵ 

¹ Russian Academy of Engineering, Moscow, Russia

² Old Dominion University, Norfolk, Virginia, USA

³ Saint-Petersburg State University, Saint-Petersburg, Russia

⁴ Financial University under the Government of the Russian Federation, Moscow, Russia

⁵ Moscow State University of Civil Engineering (National Research University), Moscow, Russia

* Corresponding author: e-mail: L.a.ivanov@mail.ru

ABSTRACT: Introduction. Advanced technologies inspire people by demonstrating the latest achievements (materials, methods, systems, technologies, devices etc.) that dramatically change the world. This, first of all, concerns nanotechnological inventions designed by scientists, engineers and specialists from different countries. **Main part.** The article provides an abstract overview of inventions of scientists, engineers and specialists from different countries: Germany, Russia, China, USA et al. The results of the creative activity of scientists, engineers and specialists, including inventions in the field of nanotechnology and nanomaterials allow, when introduced to industry, achieving a significant effect in construction, housing and communal services, and related sectors of the economy. For example, the invention «The composition and manufacturing method of non-fired zirconium heat-resistant concrete» refers to the construction materials industry and can be used in the manufacture of products from zirconium non-fired heat-resistant concrete obtained without pre-firing. The purpose of the invention is to increase the thermal resistance at 1300°C, improve the water resistance of non-fired zirconium heat-resistant concrete and the exclusion a technologically complex method of converting the above-mentioned components into nanoscale particles and heat-shock treatment requiring high energy costs. The following inventions in the field of nanotechnology can also be interesting for specialists: a method to obtain multi-layered nanocomposite coating; a method for modifying carbon nanomaterials in nitrogen-containing plasma; a method for regeneration of aerosol filters and protective membranes; a method for obtaining a polymer nanocomposite material with reduced flammability; a robotic complex for obtaining nanostructured chromium coatings; a method for producing hydrogen from methane, a method for forming a combined hydrophilic coating; thermochromic nanoencapsulated material, production method and a product containing such material; a method for obtaining a water-soluble paint-and-lacquer material with photobactericidal activity for applying photobactericidal coatings based on water-soluble paint-and-lacquer materials et al. **Conclusion.** One of the most challenging tasks the economy of every country face is to increase industrial competitiveness through technological upgrade. From the side of the state and companies the principal object to control in this process are the people and enterprises dealing with introduction of inventions and new technologies.

KEYWORDS: nanotechnologies in construction, zirconium non-fired heat-resistant concrete products, method for modifying carbon nanomaterials, method for obtaining a polymeric nanocomposite material, thermochromic nanoencapsulated material.

FOR CITATION: Ivanov L.A., Xu L.D., Pisarenko Zh.V., Muminova S.R., Miloradova N.G. Inventions in the area of nanotechnologies and nanomaterials. Part I. *Nanotechnologies in Construction*. 2023; 15(1): 37–47. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2023-15-1-37-47>. – EDN: PPOMEI.

INTRODUCTION

Nanotechnologies and nanomaterials amaze the imagination of people, demonstrating more and more advances (materials, methods, systems, tech-

nologies, devices, etc.) that radically change the world around us. This is primarily can be attributed to the inventions of scientists, engineers and specialists from different countries (Germany, Russia, China, USA, etc.) in the nanotechnology field.

MAIN PART

Composition and a method of manufacturing non-fired zirconium heat-resistant concrete (RU 2784296 C1)

The invention relates to the construction materials industry and could be used in the manufacture zirconium heat-resistant concretes obtained without pre-firing [1].

The purpose of the invention is to increase the thermal resistance at 1300°C, water resistance of non-fired zirconium heat-resistant concrete and the eliminating a technologically complex method converting above mentioned components into nanoscale particles and heat-shock treatment requiring high energy costs.

It is achieved by binder inclusion into the composition: for the manufacture of non-fired zirconium heat-resistance concrete, with zirconium filler, finely ground additives: zirconium, diatomite, binder – nanosized particles of sodium silicate pieces and nanosized particles of milky white opal and water, the composition contains colloidal polysilicate as a binder sodium with a silicate module of 6.5 and nanodispersed milky white opal – siliceous rock representing natural fine silica, in the following ratio, mass %: zirconium filler 57–81; finely ground zirconium 8–18; finely ground diatomite 6–16; colloidal sodium polysilicate with a silicate modulus of 6.5 obtained according to RF patent 2124475 2–4; natural highly-dispersed silica (the chemical composition and sieve analysis are presented further), – 3–5; water at the rate of W / T 0.12–0.14 by mass of dry components.

The primary components included in the raw material mixture for the manufacture of non-fired zirconium heat-resistant concrete with increased heat and water resistance are:

- colloidal sodium polysilicates with a silicate modulus 6.5, obtained according to Pat. RF 2124475, representing the transition range of compositions from liquid glasses to siliceous and classified as nanomaterials.

The structural element of the polysilicate is a silicon-oxygen tetrahedron, which is the main polymer component for polysilicates. The main difference between polysilicates and liquid glasses (highly alkaline silicate systems) is their polymer form, which is silica particles 4 to 5 nm in size. The polymer form is 60% or more of the total siliceous content, which provides high strength properties for the obtained gel structures. The polysilicates efficiency is 4 times higher than the efficiency of liquid glasses – aqueous solutions of sodium silicate pieces, which allows the use of technological solutions with a lower concentration.

Thermochromic nanoencapsulated material, a method for its preparation and product containing such material (RU 2786728 C1)

The group of inventions relates to the field of fire safety, namely to advanced means of controlling and preventing the occurrence of fires at an early stage by constant local, spot monitoring of temperatures or overheating for electrical wiring, contact groups, terminals, equipment and various objects through the use of chemical indicators of a combined operating principle, changing their color and emitting an odor when exposed to temperature. A thermochromic nanoencapsulated material used to generate a signal about local overheating of electrical equipment by simultaneously releasing an odorant and changing the color of the material with increasing temperature includes nanocapsules containing a core inside a polymer shell with an odorant [2].

The material consists of nanocapsules distributed in a polymer binder with a core of a thermochromic substance, based in a multilayer modified polymer shell containing a layer with an odorant and a protective flame retardant layer, with the following ratio of components, mass, %: core of a thermochromic substance 84–88, polymer shell 5–7, plasticizer 3–5, odorant layer 2–3, protective flame retardant layer 2–3. Nanocapsules activation temperature span is 50–250°C. The outer diameter of the nanocapsules is 40–60 microns. The average thickness of the odorant layer is 2–3 microns. The average thickness of the protective flame-retardant layer is 2–3 microns. To obtain a thermochromic nanoencapsulated material, the thermochromic substance is crushed, sieved and separated to a homogeneous fine fraction of 30–50 μm .

A mixture of a polymer with a plasticizer is prepared, divided into parts, a mixture with an odorant and a mixture with nanocomposites are prepared, which are then fed into separate tanks of the dosing unit. The polymer solidifying agent is loaded into a separate tank of the dosing unit. The resulting thermochromic substance is electrified with static electricity and loaded into the layer deposition chamber. It is sprayed with dry compressed air and a mixture of polymer and odorant is fed. When finishing the spraying cycle, the raw material coated with the formed layer of uncured shell is deposited in the reaction chamber and the hardener is sprayed and the polymer is being solidified. The resulting raw material is reversed from the reaction chamber to the layer deposition chamber and the mixture of the mentioned above polymer and nanocomposite is sprayed. When finishing the spraying cycle, the raw material coated with the next layer of uncured shell from the layer spraying chamber is deposited into the reaction chamber. The hardener is sprayed and the polymer is cured. At the end of the layers spraying cycles and curing the shells, a finished material is obtained, which is

unloaded into a technological container, sorted and packed into a shipping container.

The thermochromic nanoencapsulated product is made in the form of a structural item and contains the thermochromic nanoencapsulated material described above. It has been increased: a flowability of the material, long-term storage time while preserving the original properties, increased homogeneity, chemical resistance, and uniformity of mixing in the polymer compositions, resistance to aggressive environments/solvents and stabilization of the activation temperature.

A method for forming a combined hydrophilic coating (RU 2786292 C1)

The invention relates to the energy-saving technology and heat-power engineering, in particular to the methods for improving the wetting and capillary properties of the heat exchange surface to increase heat transfer during evaporation and boiling [3].

The summary of the method for forming a combined hydrophilic coating is illustrated in the figures, where Fig. 1 shows a photograph of the heat exchange surface with a coating, namely, a layer of aluminum oxide nanoparticles deposited on the microstructure. Fig. 2 shows a diagram of measuring the liquid rising height over the layer obtained by the claimed method. The scheme measuring the liquid rising height contains the substrate 1, the liquid 2, the needle 3, the ruler 4, the chamber 5. Fig. 3 presents dependence of liquid rising height from the coating thickness.

The method of forming a combined hydrophilic coating is carried out as follows.

With an abrasive with a grain size from 10 μm to 100 μm , the grooves are cut on the heat exchange surface, then the surface is heated up to the temperature from 50 to 100°C and a nanofluid is applied. Nanofluid consists of aluminum oxide nanoparticles with a size 50 to 100 nm and isopropanol with nanoparticles concentration from 0.01 to 0.1%. The nanofluid evaporates at the



Fig. 1. Photograph of a coated heat exchange surface, namely, a layer of aluminum oxide nanoparticles deposited on a microstructure

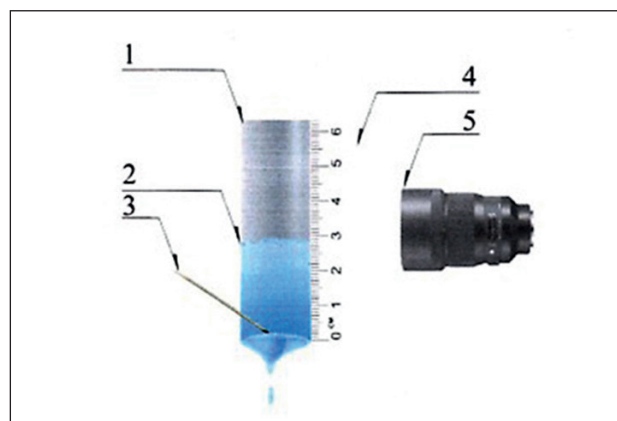


Fig. 2. Scheme for measuring the liquid rising height: 1 – substrate; 2 – liquid; 3 – needle; 4 – ruler; 5 – camera

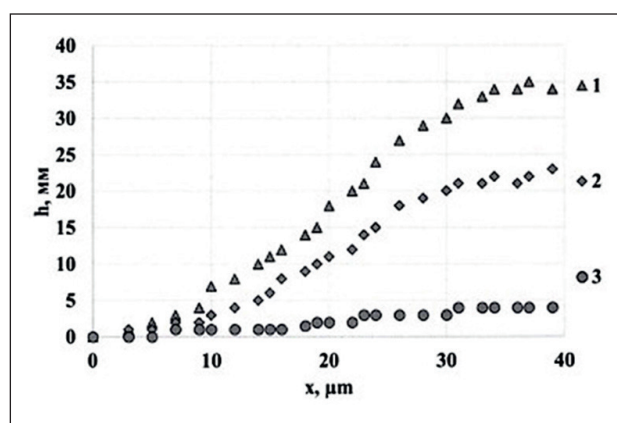


Fig. 3. Dependence of the liquid rising height on the layer thickness

atmospheric pressure in air, which leads to the layer formation of aluminum oxide nanoparticles. The procedure for applying the nanofluid and evaporating the liquid from the nanofluid is repeated 10 to 15 times. The resulting coating (Fig. 1) makes it possible to achieve capillary rising height of the liquid from 30 to 35 mm and a contact angle of 0 degrees.

It has been found experimentally that the coating best characteristics are achieved in the specified parameters ranges. To measure the liquid rising height according to the diagram in fig. 2, liquid 2 is applied to the substrate 1 by feeding through the needle 3, thereafter, with the ruler 4, the rising height is measured in the photograph taken from camera 5. Based on the measured values, the dependence of the liquid rising height on the layer thickness was plotted (Fig. 3), where (1) – combined coating – layer of nanoparticles in grooves, (2) – layer of nanoparticles, (3) – grooves. The combined coating provides significantly better hydrophilic properties than applying a layer of nanoparticles and cutting grooves separately.

With an increase in the liquid rising height, the evaporation area also increases, which improves the heat transfer coefficient during evaporation, and the structure based on nanoparticles increases the number of vaporization centers, which leads to an increase in heat transfer during boiling.

The use of the invention makes it possible to exclude technically complex operations of forming a hydrophilic surface by applying particles in the flame of a hydrogen-oxygen burner or sintering and applying polymer pastes. The resulting coating allows to increase liquid rising height up to 35 mm compared with the prototype.

A method to produce hydrogen from methane (RU 2784336 C1)

The method to produce hydrogen and ethylene from methane includes supplying a methane stream to the reactor, using a catalyst containing particles of a metal selected from the group: nickel, titanium, molybdenum, iron, cobalt, heating the catalyst through electromagnetic action, followed by the release of hydrogen and ethylene for methane reforming. The nanopowder catalyst is fed into the toroidal reactor simultaneously with the methane flow. The fan inside the reactor mixes and directs the dust-gas mixture to the induction heating zone, where, as a result of heating the catalyst up to 810–850°C, dimerization and dehydrogenation reactions take place with the formation of hydrogen and ethylene, which are stabilized in the subsequent cold zone of the reactor [4].

The technical problem, the solution of which is provided by the present invention implementation, is the high cost and low productivity of hydrogen obtaining process for its further use, specifically, as a promising fuel for the space, aviation, and motor transport industries. Likewise, there is an urgent need for a simple and economically justified method for the direct dimerization of methane into ethylene up to a temperature of 1000°C for industrial enterprises.

The technical result of the claimed invention is a high-performance method for producing two high-margin products: hydrogen and ethylene, suitable for use in small-tonnage production at optimal energy consumption with the possibility of implementing the method both on large-scale stationary industrial installations and in a vehicle-based mobile version.

The technical result is achieved due to the fact that the method for producing hydrogen from methane, including the supply of a methane stream to the reactor, the use of a catalyst containing particles of a metal selected from the group: nickel, titanium, molybdenum, iron, cobalt, heating the catalyst by means of electromagnetic action, with the subsequent release of hydrogen during methane conversion; according to the invention, the catalyst in the form of a nanopowder is fed into the toroidal reactor

simultaneously with the flow of methane, the fan inside the reactor mixes and directs the dust-gas mixture to the induction heating zone, where, as a result of heating the catalyst, dimerization and dehydrogenation reactions occur to form hydrogen and ethylene, which are stabilized in the subsequent cold zone of the reactor.

In the proposed invention, unlike analogues, there is not an optical or microwave, but an induction heating of catalytic particles within the methane medium. The degree efficiency of such a solution is close to 90%, and the number of particles exposed to the electromagnetic radiation of the induction source is much higher than, for example, the carbon dioxide laser beam. The catalytic particles are heated uniformly throughout the induction heating zone of the reactor. The nano-size of catalytic particles allows a larger reactive area in comparison with microparameters.

Robotic complex for the formation of nanostructured chromium coatings (RU 2786270 C1)

The invention relates to equipment for plasma-electrolytic coating and can be used in mechanical engineering, instrumentation and other fields of technology [5].

The essence of the claimed technical solution is a robotic complex for the formation of nanostructured chromium coatings, consisting of an industrial robot with a reprogrammable control device, an electrode system, a rotary-horizontal system, an electrolyte supply system; the electrode system includes: cathode – chromium-plated product; anode; an electrical power supply system, which is a high-voltage direct current source for creating and maintaining the burning of an electric discharge with smooth voltage output control in a range with the possibility of supplying an adjustable rectified voltage of various shapes and consisting of a diode bridge and a laboratory autotransformer, while a capacitive induction transformer is connected to the electrical power supply system filter; an oscilloscope with the ability to control the shape of the supplied voltage and electric current; additional resistance; voltmeter with voltage control; ammeter with the ability to monitor the electric discharge current; the rotary-horizontal system consists of: a rotary-horizontal mechanism with the possibility of making circular movements, on which the chrome-plated product is located; base for the horizontal-rotation mechanism, on which the horizontal-rotation mechanism is located.

The electrolyte supply system consists of a flow bath with the possibility of adding electrolyte to it, the flow bath is located under the rotary-horizontal mechanism with the possibility of collecting the flowing electrolyte from the surface of the chrome-plated product during the chromium plating process; flexible electrolyte supply tubes connecting all elements of the electrolyte supply system

with the possibility of electrolyte flowing therethrough while the flexible electrolyte supply tubes are either attached to the body of the industrial robot or located inside the technical channels of the industrial robot, then the flexible electrolyte supply tubes are arranged in the direction the flow bath and further to the base for the rotary-horizontal mechanism; an electrolyte dispenser connected to the anode and flexible tubes for supplying electrolyte with the possibility of supplying electrolyte to the surface of the chrome-plated product, as well as with the ability to move in space by moving the industrial robot according to the program specified on the reprogrammable control device; a peristaltic pump with the possibility of pumping electrolyte from the flow bath into the electrolyte dispenser, while the peristaltic pump is attached either to the frame of an industrial robot or to the flow bath.

The use of the claimed technical solution makes allows to improve the accuracy and quality of applying nano-structured chromium coatings on products with complex geometry shape and large areas to provide anti-corrosion effects in the field of mechanical engineering, instrumentation and other industries. Schemes of the claimed robotic complex are shown in Fig. 4a and 4b.

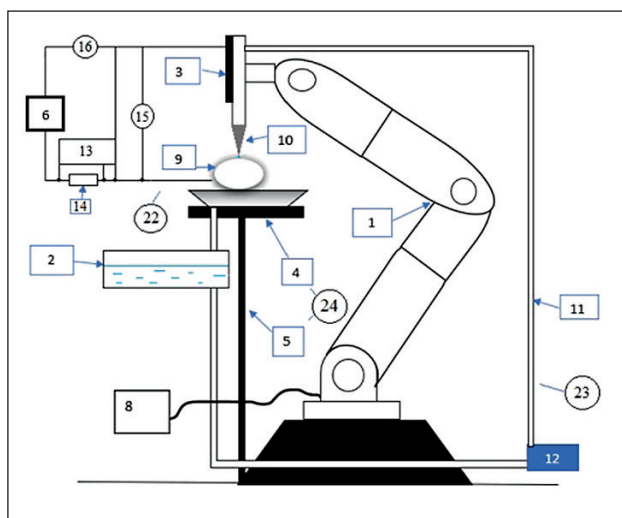


Fig. 4a. The general scheme of the claimed robotic complex: 1 – 3 degree industrial robot (industrial robot); 2 – flow bath; 3 – anode; 4 – rotary-horizontal mechanism; 5 – base for the rotary-horizontal mechanism; 6 – power supply system; 7 – laboratory autotransformer; 8 – reprogrammable control device; 9 – cathode – chrome-plated product; 10 – electrolyte dispenser, conducting electricity, with a tip; 11 – electrolyte supply tubes; 12 – peristaltic pump; 13 – oscilloscope; 14 – additional resistance; 15 – voltmeter; 16 – ammeter; 17 – capacitive induction filter; 18, 19, 20, 21 – diodes; 22 – electrode system; 23 – electrolyte supply system; 24 – rotary-horizontal system

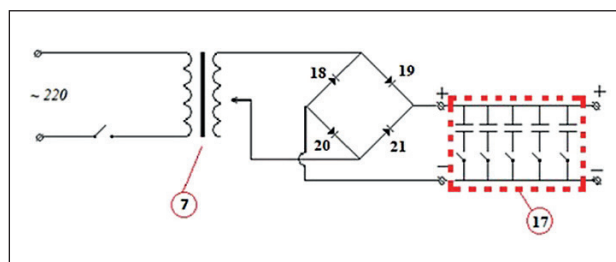


Fig. 4b. Electrical power scheme

Method for obtaining a polymer nanocomposite material with reduced flammability (RU 2783446 C1)

The fire hazard of polymeric materials and products made from them is determined in technology, foremost, by combustibility, i.e. the ability of a material to ignite, maintain and propagate the combustion process. However, it is impossible to ensure that the polymer becomes an absolutely non-combustible material that does not burn in intense fire (in case of fire). Therefore, an urgent task is to reduce the flammability of the polymer, slowing down the rate of its combustion and flame propagation, as well as reducing smoke emission. According to the standards (GOST 28157-89), a slow-burning polymeric material is considered to be such a material that can ignite when flame is applied, but when the combustion source is removed, it self-extinguishes after a certain period of time.

The creation and development of advance polymeric materials with reduced flammability includes such main areas as the synthesis of base polymers with reduced flammability; chemical and physical modification of industrial polymers, as well as the introduction of special flame-retardant additives into polymers – flame retardants, which make it difficult to ignite and reduce the speed of flame propagation. To implement the first area, silicon-containing polymers and highly heat-resistant heterocyclic polymers (polysulfones, polyphenylene sulfoxides, polyimides, etc.) are synthesized, as well as polymers, during the decomposition of which non-combustible gases (fluorine-, chlorine-, nitrogen-) are formed. The creation of non-combustible polymers based on the chemical and physical modification of carbon chain polymers usually includes chlorination/bromination reactions or treatment of the polymer surface with some kind of energy source. A significant disadvantage of the mentioned concepts is the high production cost of new non-combustible polymers and/or the development of modification technologies and a narrow range of polymers, which significantly limits the areas of practical use of these methods for producing non-combustible polymers.

The present invention [6] relates to the chemistry and technology of polymers and concerns a method for producing nanocomposite polymeric materials with reduced flammability containing nanoparticles of low molecular

weight inorganic flame retardants based on aluminum or magnesium hydroxides in a highly dispersed state, which can be used in various fields of science and technology as innovative materials with reduced flammability, including materials in the form of films and fibers for household and technical purposes to prevent fires, slow down or stop the development of the initial stage of a fire, ensure its rapid localization, for use in the agricultural sector as non-combustible materials for greenhouses and packaging materials, materials for construction purposes to protect buildings and structures from ignition and fires, textile materials with reduced flammability for technical and household purposes as furniture fabric and stuffing material for use in de civil, public and medical institutions, hotels, vehicles (civil public transport, air and rail transport, etc.), etc.

A method for modifying carbon nanomaterials in nitrogen-containing plasma (RU 2784665 C1)

The invention relates to the technology of carbon nanomaterials, specifically, to the technology for producing carbon nanomaterials that can be used as carriers of electrocatalytically active metal nanoparticles for subsequent use in fuel cells, electrolyzers and other electrochemical devices. In addition, modified carbon nanomaterials can be used as a sorption material for hydrogen storage systems or as a membrane material for hydrogen purification and extraction systems. The method can be used to obtain modified nanomaterials on an industrial scale [7].

The technical issue to be solved by the claimed invention is to increase the activity and stability of the electrocatalyst for the oxygen reduction reaction and, as a result, to improve the performance of low-temperature fuel cells, which is a carbon nanomaterial modified with nitrogen.

The technical result of the claimed invention is to obtain an electrocatalyst carrier for low-temperature hydrogen-air (oxygen) fuel cells. To achieve this technical result, a method is proposed (modifying carbon nanomaterials in a nitrogen-containing plasma). The method consists in processing carbon nanomaterial in the form of a powder, which is carried out in plasma in a vacuum chamber of a magnetron-ion sputtering installation with a current source; upon that the plasma-forming gases are a mixture of nitrogen-argon, a composite graphite target containing sulfur as the second modifying component is used, and the sulfur/graphite ratio lies in the C:S range from 3:1 to 1:3, the substrate with carbon nanomaterial is grounded, the chamber is preliminarily vacuumed to 10–2 Pa and heating the substrate with the material to be processed to a temperature of 120°C to remove water vapor from the pores of the sample, the plasma treatment process is carried out under a mixture pressure of 1–6 Pa.

Besides that, a negative bias voltage of 100–800 V with a frequency of 10 kHz is applied to the substrate

with the nanomaterial being processed using a pulsed current source.

The combination of the above essential features leads to the fact that the electrocatalyst carrier obtained by the claimed method has a high surface activity, which will make it possible to obtain an active and stably operating electrocatalyst with a long service life, and thereby improve the performance of low-temperature fuel cells.

Frost-resistant and wear-resistant rubber based on epichlorohydrin rubber (RU 2784185 C1)

The invention relates to the field of elastomeric nanocomposites used in the rubber industry and can be used in the manufacture of rubber wear-resistant products for sealing and structural purposes, operated under intense wear and tear, low temperatures and aggressive environments [8].

The objective of this invention is to develop a technology for “dry” ultrasonic treatment of carbon nanotubes (CNTs) to reduce the degree of agglomeration and the introduction of treated CNTs into a rubber compound based on Hydrin T-6000 epichlorohydrin rubber to obtain strong, frost-resistant and wear-resistant elastomeric materials.

The technical effect obtained is expressed in the rubber production based on epichlorohydrin rubber, which shows increased frost resistance and wear resistance. In addition, the technology is characterized by a reduction in the number of preliminary stages for ultrasonic treatment of CNTs, the possibility of introducing nanofillers into the rubber mixture at the stage of mixing the components of the rubber mixture in a standard rubber mixer, improving the performance properties of vulcanizates, namely, the conditional tensile strength, relative elongation at break, increased wear resistance while maintaining elastomer frost resistance.

This task is achieved due to the fact that the rubber compound based on epichlorohydrin rubber Hydrin T-6000, including sulfur, captax, thiuram disulfide, zinc oxide, magnesium oxide, stearic acid, carbon black P-803, antiaging agent 4010 NA, additionally contains multi-walled carbon nanotubes, processed in an ultrasonic bath, with the following ratio of initial components, wt. hours: Hydrin T-6000 rubber – 100.0; sulfur – 1.0; carbon black P-803 – 50.0; zinc oxide – 3.0; magnesium oxide – 3.0; stearic acid – 1.0; captax – 0.5; thiuram disulfide – 1.0; antiaging agent 4010 NA – 1.0; multi-walled carbon nanotubes – 0.5–10.0.

A method for regeneration aerosol filters and protective membranes (RU 2786874 C1)

The invention relates to the creation of new devices based on carbon materials and their composites, in particular, of regenerated membranes for trapping aerosol

particles. The proposed invention can be used for capturing practically any aerosol particles and for partially or completely removing organic and inorganic substances. In particular, the invention can be used as structural elements of ultraviolet lithography (EUV lithography) and air purifiers for removing organic aerosol particles [9].

The invention makes it possible to solve existing problems by using free-standing membranes/aerogels of carbon nanotubes and based composites which can be heated without significant irreversible structural changes to extreme temperatures: 1800°C in vacuum or inert atmosphere and 700°C in air, by heating. Heating can be provided both by the material itself (resistive due to the supply of electric current to the membrane, microwave/induction due to the supply of an external field), and due to external heating sources. In this treatment, the aerosol particles filtered by the membrane are partially or completely removed from the surface of the filter element, regenerating the surface.

The creation of membranes/aerogels based on carbon nanotubes or nanotube/graphene composites can be achieved both by filtering suspensions, aerosol precipitation, or supercritical drying. Composites can be produced by chemical deposition from the gas phase of the boron nitride layer, as well as pyrolysis of hydrocarbons on the membrane surface, deposition of graphene flakes on the membrane surface, or its replacement with graphene materials.

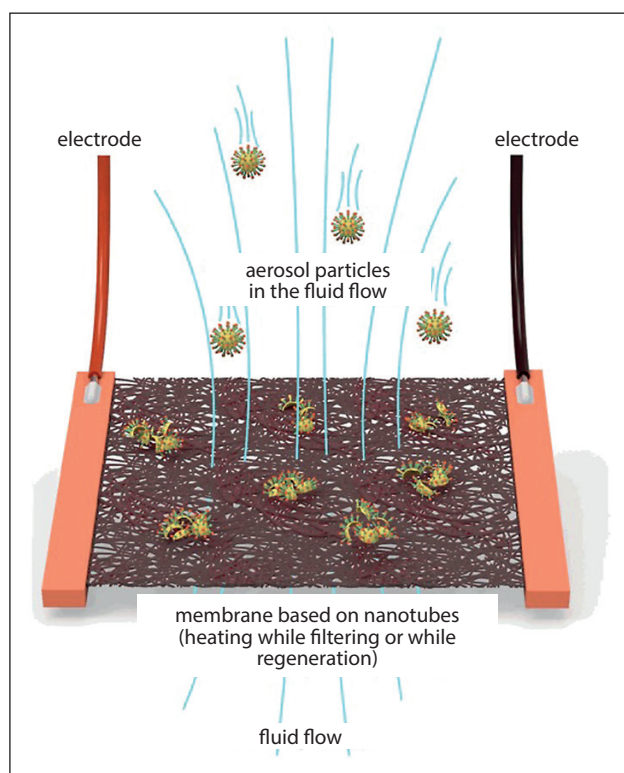


Fig. 5. Schematic device operating concept

Figure 5 shows a schematic device operating concept.

The technical results achieved in the present invention are: the possibility of controlled partial regeneration of the membrane to maintain one of the specified parameters in the required range of values: transparency, pressure difference, filtering efficiency, filter membrane quality, etc.; the possibility of removing and/or destroying the structure of fixed aerosols by high-temperature treatment; simplification of filter heating by eliminating the substrate (carrier) and using a free-standing membrane; increase heating energy efficiency by removing the membrane substrate from the device, heating rate, cooling, direct heating of the membrane, not the environment.

In the proposed method for demonstrating the possibility of an approach, the problem of completely removing tin particles from the surface of nanotubes by resistive heating in a vacuum is implemented.

A method for producing a water-soluble paint material with photobactericidal activity for applying photobactericidal coatings based on water-soluble paints and lacquers and hybrid associates of silver sulfide nanocrystals with methylene blue molecules (RU 2782567 C1)

Recently, there has been an increasing need to develop new generations of antimicrobial compositions and coatings based on them, due to the growing number of diseases with bacterial and viral nature. Patent and scientific literature analysis shows that one of the ways to solve this problem is to develop methods for obtaining antimicrobial agents based on semiconductor nanoparticles (TiO_2 , ZnS , ZnO , CdS , etc.) with photocatalytic activity, metal nanoparticles (Ag , Au , Cu , Zn , etc.), hybrid associates of nanoparticles with organic dye molecules that are sensitizers of reactive oxygen species [10].

A special place is occupied by the development of methods for introducing the above mentioned agents into the composition of paints and lacquers, including water-soluble ones, while ensuring antimicrobial and photomicrobicidal effects of the compositions and thus expanding the functionality of paints and lacquers.

The present invention relates to the field of obtaining photobactericidal coatings, more precisely, to methods for modifying water-soluble paints and lacquers and their usage for the developing of self-sterilizing surfaces. A method for producing a water-soluble paint and lacquers material with photobactericidal activity for applying photobactericidal coatings based on water-soluble paints and lacquers and hybrid associates of silver sulfide nanocrystals with methylene blue molecules includes: coacervating solutions of thioglycolic acid and silver nitrate with constant stirring at a speed of 300–600 rpm, with subsequent dropwise titration with an aqueous solution of NaOH up to pH 9, adding an aqueous solution of sodium

sulfide with further stirring to form silver sulfide nanocrystals (NC Ag₂S), precipitation, centrifugation at a speed of 5000 rpm for 30 min, purification of the obtained Ag₂S NCs, addition of 50% water-ethanol solution and adding a solution of methylene blue in 96% ethanol to obtain a water-ethanol solution of an antimicrobial composition based on associates of silver sulfide nanoparticles with methylene blue molecules. An aqueous ethanol solution of an antimicrobial composition is then added to the commercial water-soluble paints and lacquers materials on an acrylic or siloxane basis: an antimicrobial solution of an antimicrobial composition in the ratio: a coating material 1:10 by mass. The coatings produced with the developed material exhibit photomicrobicidal properties under exposure to light, wherein the photobactericidal action is also retained on artificially aged samples simulating the operation of coatings for 1 year.

The specialists can also be interested in the following inventions related to nanotechnologies:

- A polymer composite heat-conducting paste with nanofiber modifier [11].
- A method for producing cobalt ferrite nanoparticles [12].
- A method for forming a periodic pattern on the surface of amorphous thin films of phase-operable chalcogenide materials [13].
- A method for determining superresonance on high-order modes E for spherical dielectric particle [14].
- A method for obtaining nanoparticles of cobalt ferrite [12].
- Innovative technology of municipal wastewater treatment for rapid sludge sedimentation and enhancing pollutants removal with nano-material [15].
- Terahertz crystalline ceramics of the system [16].
- Laser radiation converter based on a quantum molecule in an external electric field [17].
- A method of quantum dots hydrophilization [18].
- A method to produce metal-polymer nanocomposite materials with metal nanoparticles [19].
- A method for producing a slow release retarder for a well cementing [20].
- A method for laser-induced nanoparticles production of type core-shell in polymer matrices [21].
- A method for reprocessing waste polyethylene terephthalate into a porous carbon material (versions) [22].
- A method of manufacturing a semiconductor device [23].
- A modifying additive [24].
- Humidity sensor and gas analytic multisensor chip based on two-dimensional molybdenum carbide (maxen) and method of their production [25].
- A method for the obtaining of tungsten carbide films on a tungsten-silicon heterostructure by pyrolysis of a polyamide film obtained by molecular layer deposition [26].
- A method for producing a thermally activated organometallic coordination polymer and a method for producing a composite nanoporous adsorbent based on it [27].
- A method for manufacturing a matrix of chemoresistive sensors [28].
- A method for obtaining liposomal nanocontainers with immobilized enzyme [29].
- A method for obtaining ultrafine diamonds and installation for its implementation [30].
- A method for obtaining nanoscale oxides of rare earth elements using acetamide [31].
- A composition of light self-compacting construction concrete on the basis of cement matrix [32].
- A method for obtaining a luminescent medium with laser control [33].
- A method for producing hydrogen (variants) [34].
- A device for obtaining graphene-containing suspensions by graphite exfoliation [35].
- Block composite material for gas accumulation and method for its production [36].
- Composite nanopowder based on titanium carbonitride and method for its preparation [37].
- Thermally conductive organosilicon paste [38].
- A protective nanomarker with a spectral identification code for marking valuable products and a method for marking valuable products with a protective nanomarker [39].
- A method for obtaining a conductive coating based on carbon nanotubes [40].
- Nanosized quartz and method for its preparation [41].
- A method of the surface laser treatment for steel products [42].
- A method for obtaining monolayer silicene [43].
- A method for excitation of standing spin waves in nanostructured epitaxial ferrite garnet films using femtosecond laser pulses [44].
- A method for obtaining a layered carbon-molybdenum disulfide composite [45].
- A method for developing a productive low-permeability reservoir [46].

CONCLUSION

One of the most challenging tasks the economy of every country face is to increase industrial competitiveness through technological upgrade. From the side of the state and companies the principal object to control in this process are the people and enterprises dealing with introduction of inventions and new technologies. Therefore, we hope that the information published in this section will be in demand and useful for specialists.

REFERENCES

1. Toturbiev B.D., Mamaev S.A. Composition and method of manufacturing non-firing zirconium heat-resistance concrete. Patent 2784296 RF MPK C1. Bull. 2022; 33.
2. Skirnevsky D.A., Pigalitsyn V.A. Thermochromic nanoencapsulated material, method for its production and a product containing such material. Patent 2786728 RF MPK C1. Bull. 2022; 36.
3. Kuzma-Kichta Yu.A., Ivanov N.S., Lavrikov A.V. Method for forming a combined hydrophilic coating. Patent 2786292 RF MPK C1. Bull. 2022; 35.
4. Vesnin M.A. Method for producing hydrogen from methane. Patent 2784336 RF IPC C1. Bull. 2022; 33.
5. Kashapov N.F., Kashapov R.N., Kashapov L.N. et al. Robotized complex for the formation of nanostructured chromium coatings. Patent 2786270 RF MPK C1. Bull. 2022; 35.
6. Arzhakova O.V., Kopnov A.Yu., Nazarov A.I., Dolgova A.A. Method for obtaining a polymeric nanocomposite material with reduced flammability. Patent 2783446 RF MPK C1. Bull. 2022; 32.
7. Pushkarev A.S., Pushkareva I.V., Akelkina S.V. et al. Method for modifying carbon nanomaterials in nitrogen-containing plasma. Patent 2784665 RF MPK C1. Bull. 2022; 34.
8. Timofeeva E.N., Petrova N.N., Mukhin V.V., Dyakonov A.A. Frost-resistant and wear-resistant rubber based on epichlorohydrin rubber. Patent 2784185 RF MPK C1. Bull. 2022; 33.
9. Krasnikov D.V., Ramirez Benavidez H.A., Kondrashov V.A. et al. Method of regeneration of aerosol filters and protective membranes. Patent 2786874 RF MPK C1. Bull. 2022; 36.
10. Perepelitsa A.S., Ovchinnikov O.V., Smirnov M.S. Method of obtaining a water-soluble paint and lacquers material with photobactericidal activity for applying photobactericidal coatings based on water-soluble paint and lacquers materials and hybrid associates of silver sulfide nanocrystals with methylene blue molecules. Patent 2782567 RF MPK C1. Bull. 2022; 31.
11. Ivanov L.A., Xu L.D., Razumeev K.E., Pisarenko Zh.V., Demenev A.V. Inventions of scientists, engineers and specialists from different countries in the area of nanotechnologies. Part VI. *Nanotechnologies in Construction*. 2021; 13(6): 370–378. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2021-13-6-370-378>.
12. Ivanova A.V., Abakumov M.A. Method for obtaining nanoparticles of cobalt ferrite. Patent 2787203 RF IPC C1. Bull. 2023; 1.
13. Smaev M.P., Glukhenkaya V.B., Lazarenko P.I. et al. Method for forming a periodic pattern on the surface of amorphous thin films of phase-changing chalcogenide materials. Patent 2786788 RF MPK C1. Bull. 2022; 36.
14. Minin I.V., Minin O.V. Method for determining superresonance on high-order E modes for a spherical dielectric particle. Patent 2786780 RF MPK C1. Bull. 2022; 36.
15. Ivanov L.A., Xu L.D., Bokova E.S., Ishkov A.D., Muminova S.R. Inventions of scientists, engineers and specialists from different countries in the area of nanotechnologies. Part I. *Nanotechnologies in Construction*. 2021; 13(1): 23–31. Available from: <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2020-13-1-23-31>.
16. Zhukova L.V., Salimgareev D.D., Lvov A.E. Terahertz crystalline ceramics of the system. Patent 2786691 RF MPK C1. Bull. 2022; 36.
17. Krevchik V.D., Semenov M.B., Razumov A.V. Laser radiation converter based on a quantum molecule in an external electric field. Patent 2786350 RF MPK C1. 2022. Bull. No. 35.
18. Drozd D.D., Strokin P.D., Goryacheva O.A. et al. Method for the hydrophilization of quantum dots. Patent 2786239 RF IPC C1. Bull. 2022; 35.
19. Ivanov L.A., Kapustin I.A., Borisova O.N., Pisarenko Zh.V. Nanotechnologies: a review of inventions and utility models. Part II. *Nanotechnologies in Construction*. 2020; 12(2): 71–76. Available from: <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2020-12-2-71-76>.
20. Cheng Xiaowei, Zuo Tianpeng, Li Mingze et al. Method for producing a slow-release retarder for well cementing. Patent RF 2786170 IPC C1. Bull. 2022; 35.
21. Bityurin N.M., Kudryashov A.A. Method of laser-induced creation of nanoparticles of the core-shell type in polymer matrices. Patent 2785991 RF MPK C1. Bull. 2022; 35.
22. Vasilyev A.A., Efimov M.N., Muratov D.G., Karpacheva G.P. Method for reprocessing waste polyethylene terephthalate into a porous carbon material (versions). Patent 2785851 RF MPK C1. Bull. 2022; 35.
23. Mustafaev A.G., Khasanov A.I., Mustafaev G.A. et al. Method for manufacturing a semiconductor device. Patent 2785083 RF IPC C1. Bull. 2022; 34.
24. Ivanov L.A., Xu L.D., Muminova S.R., Ishkov A.D., Demenev A.V. Inventions in the area of nanomaterials and nanotechnologies. Part III. *Nanotechnologies in Construction*. 2022; 14(6): 466–474. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2022-14-6-466-474>. – EDN: QGCTUF.

25. Plugin I.A., Poznyak A.I., Varezchnikov A.S. Humidity sensor and gas analytical multisensor chip based on two-dimensional molybdenum carbide (maxene) and method for their manufacture. Patent 2784601 RF MPK C1. Bull. 2022; 34.
26. Amashaev R.R., Abdulagatov A.I., Abdulagatov I.M. Method for tungsten carbide films forming on a tungsten-silicon heterostructure by pyrolysis of a polyamide film obtained by molecular layer deposition. Patent 2784496 RF MPK C1. Bull. 2022; 34.
27. Fomkin A.A., Shkolin A.V., Tsivadze A.Yu. et al. Method for producing a thermally activated organometallic coordination polymer and a method for producing a composite nanoporous adsorbent based on it. Patent 2782026 RF MPK C2. Bull. 2022; 30.
28. Sorokina L.I. Method for manufacturing matrix of chemoresistive sensors. Patent 2784333 RF IPC C1. Bull. 2022; 33.
29. Krut U.A., Oleinikova I.I., Kuzubova E.V. et al. Method for obtaining liposomal nanocontainers with immobilized enzyme. Patent 2784321 RF IPC C1. Bull. 2022; 33.
30. Voropaev S.A., Dushenko N.V. Method for obtaining ultrafine diamonds and installation for its implementation. Patent 2784236 RF MPK C1. Bull. 2022; 33.
31. Savinkina E.V., Karavaev I.A., Buzanov G.A. et al. Method for obtaining nanosized oxides of rare earth elements with acetamide. Patent 2784172 RF IPC C1. Bull. 2022; 33.
32. Ivanov L.A., Xu L.D., Bokova E.S., Ishkov A.D., Borisova O.N. Inventions in the area of nanomaterials and nanotechnologies. Part I. *Nanotechnologies in Construction*. 2022; 14(1): 18–26. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2022-14-1-18-26>.
33. Ovchinnikov O.V., Smirnov M.S., Perepelitsa A.S. et al. Method for obtaining a luminescent medium with laser control. Patent 2783806 RF IPC C1. Bull. 2022; 32.
34. Kraft Ya.V., Aduiev B.P., Nurmukhametov D.R. et al. Method for producing hydrogen (variants). Patent 2783379 RF IPC C1. Bull. 2022; 32.
35. Vasin S.A., Evseev A.V., Pershin V.F. Device for obtaining graphene-containing suspensions by graphite exfoliation. Patent 2783291 RF IPC C1. Bull. 2022; 32.
36. Fomkin A.A., Tsivadze A.Yu., Knyazeva M.K. et al. Block composite material for gas accumulation and method of its production. Patent 2782932 RF MPK C1. Bull. 2022; 31.
37. Ermakov A.N., Avdeeva Yu.A., Luzhkova I.V. Composite nanopowder based on titanium carbonitride and method for its production. Patent 2782591 RF MPK C1. Bull. 2022; 31.
38. Kishchuk P.S., Lyalin N.S. Thermally conductive organosilicon paste. Patent 2782060 RF MPK C1. Bull. 2022; 30.
39. Mikhailov M.D., Man'shina A.A., Mamonova D.V. Protective nanomarker with a spectral identification code for marking valuable products and a method for marking valuable products with a protective nanomarker. Patent 2779619 RF MPK C1. Bull. 2022; 26.
40. Romashkin A.V., Levin D.D., Polikarpov Yu.A. Method for obtaining a conductive coating based on carbon nanotubes. Patent 2779608 RF MPK C1. Bull. 2022; 26.
41. Rozhkova N.N., Rigaeva Yu.L., Rozhkov S.S., Kovalchuk A.A. Nanoscale quartz and method for its production. Patent 2778691 RF MPK C2. Bull. 2022; 24.
42. Nozdrina O.V., Melnikov A.G., Tarasov S.Yu. et al. Method of laser surface treatment of steel products. Patent 2777793 RF MPK C1. Bull. 2022; 22.
43. Zhizhin E.V., Pudikov D.A., Komolov A.S. Method for producing monolayer silicene. Patent 2777453 RF IPC C1. Bull. 2022; 33.
44. Belotelov V.I., Berzhansky V.N., Ignatieva D.O. Method for excitation of standing spin waves in nanostructured epitaxial films of ferrite garnet using femtosecond laser pulses. Patent 2777497 RF MPK C1. Bull. 2022; 22.
45. Zheleznov V. V., Saenko N. S. Yu. V. et al. Method for obtaining a layered composite carbon – molybdenum disulfide. Patent 2777083 RF MPK C1. Bull. 2022; 22.
46. Nazimov N.A., Vakhin A.V., Nurgaliev D.K. Method for developing a productive low-permeability formation. Patent 2776516 RF MPK C1. Bull. 2022; 21.

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Leonid A. Ivanov – Cand. Sci. (Eng.), Vice President of the Russian Academy of Engineering, Member of the International Journalist Federation; Moscow, Russia, L.a.ivanov@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9513-8712>

Li D. Xu – Ph.D., Prof., Old Dominion University, of Information Technologies & Decision Sciences Department; Institute of Electrical and Electronics Engineers (IEEE), Norfolk, Virginia, USA, LXu@odu.edu, <https://orcid.org/0000-0002-3263-5217>

Zhanna V. Pisarenko – Dr. Sci. (Econ.), Professor, Saint-Petersburg State University, Economic Faculty, Department of Risk Management and Insurance, Saint-Petersburg, Russia, z.pisarenko@spbu.ru, <https://orcid.org/0000-0002-9082-2897>

Svetlana R. Muminova – Cand. Sci. (Eng.), Assistant Professor, Department of Data Analysis and Machine Learning, Financial University under the Government of the Russian Federation, Moscow, Russia, srmuminova@fa.ru, <https://orcid.org/0000-0001-5236-607X>

Nadezda G. Miloradova – Cand. Sci. (Psychology), Associated Professor, Moscow State University of Civil Engineering (National Research University), Professor of the Department of Social, Psychological and Legal Communications, Moscow, Russia, milordos@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-8601-2840>

CONTRIBUTION OF THE AUTHORS

The authors contributed equally to this article.

The authors declare no conflicts of interests.

The article was submitted 04.01.2023; approved after reviewing 27.01.2023; accepted for publication 31.01.2023.

Изобретения в области нанотехнологий и наноматериалов. Часть I

Леонид Алексеевич Иванов^{1*}, Ли Да Сюй², Жанна Викторовна Писаренко³,
Светлана Рашидовна Муминова⁴, Надежда Георгиевна Милорадова⁵

¹ Российская инженерная академия, Москва, Россия

² Университет Олд Доминион, Норфолк, Вирджиния, США

³ Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

⁴ Финансовый университет при Правительстве Российской Федерации, Москва, Россия

⁵ Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет, Москва, Россия

* Автор, ответственный за переписку: e-mail: L.a.ivanov@mail.ru

РЕЗЮМЕ: Введение. Высокие технологии поражают воображение людей, демонстрируя все новые и новые достижения (материалы, способы, системы, технологии, устройства и др.), кардинально меняющие окружающий мир. Это, прежде всего, можно отнести к изобретениям ученых, инженеров и специалистов из разных стран в области нанотехнологий. **Основная часть.** В статье в реферативной форме проводится обзор изобретений ученых, инженеров и специалистов из разных стран: Германии, России, Китая, США и др. Результаты творческой деятельности ученых, инженеров и специалистов, в т.ч. и изобретения в области нанотехнологий и наноматериалов позволяют при их внедрении добиться значительного эффекта в строительстве, жилищно-коммунальном хозяйстве, смежных отраслях экономики. Например, изобретение «Состав и способ изготовления безобжигового цирконового жаростойкого бетона» относится к промышленности строительных материалов и может быть использовано при изготовлении изделий из цирконовых безобжиговых жаростойких бетонов, получаемых без предварительного обжига. Целью изобретения является повышение термической стойкости при 1300°C, водостойкости безобжигового цирконового жаростойкого бетона и исключение технологически сложного способа перевода указанных компонентов в наноразмерные частицы и термоударной обработки изделий, требующих больших энергетических затрат. Также представляют интерес для специалистов следующие изобретения в области нанотехнологий: способ модифицирования углеродных наноматериалов в азотсодержащей плазме; способ регенерации аэрозольных фильтров и защитных мембран; способ получения полимерного нанокомпозиционного материала с пониженной горючестью; роботизированный комплекс для формирования наноструктурированных хромовых покрытий; способ получения водорода из метана; способ формирования комбинированного гидрофильного покрытия; термохромный нанокапсулированный материал, способ его получения и изделие, содержащее такой материал; способ получения водорастворимого лакокрасочного материала, обладающего фотобактерицидной активностью, для нанесения фотобактерицидных покрытий на основе водорастворимых лакокрасочных материалов и др. **Заключение.** Одна из актуальных задач экономики любой страны – повышение конкурентоспособности промышленности за счет ее технологического переоснащения. И в этом направлении главным объектом внимания со стороны государства и компаний становятся люди или предприятия, чья основная работа связана с изобретением и внедрением новых технологий.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: нанотехнологии в строительстве, изделия из цирконовых безобжиговых жаростойких бетонов, способ модифицирования углеродных наноматериалов, способ получения полимерного нанокомпозиционного материала, термохромный нанокапсулированный материал.

ДЛЯ ЦИТИРОВАНИЯ: Иванов Л.А., Сюй Л.Д., Писаренко Ж.В., Муминова С.Р., Милорадова Н.Г. Изобретения в области нанотехнологий и наноматериалов. Часть I // Нанотехнологии в строительстве. 2023. Т. 15, № 1. С. 37–47. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2023-15-1-37-47>. – EDN: PPOMEL.

ВВЕДЕНИЕ

Нанотехнологии и наноматериалы поражают воображение людей, демонстрируя все новые и новые достижения (материалы, способы, системы,

технологии, устройства и др.), кардинально меняющие окружающий мир. Это, прежде всего, можно отнести к изобретениям ученых, инженеров и специалистов из разных стран (Германии, России, Китая, США и др.) в области нанотехнологий.

ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

Состав и способ изготовления безобжигового цирконового жаростойкого бетона (RU 2784296 C1)

Изобретение относится к промышленности строительных материалов и может быть использовано при изготовлении изделий из цирконовых безобжиговых жаростойких бетонов, получаемых без предварительного обжига [1].

Целью изобретения является повышение термической стойкости при 1300°C, водостойкости безобжигового цирконового жаростойкого бетона и исключение технологически сложного способа перевода указанных компонентов в наноразмерные частицы и термоударной обработки изделий, требующих больших энергетических затрат.

Поставленная цель достигается тем, что состав для изготовления безобжигового цирконового жаростойкого бетона, включающий цирконовый наполнитель, тонкомолотые добавки: циркон, диатомит, связующее – наноразмерные частицы натриевой силикат-глыбы и наноразмерные частицы молочно-белого опала и воду, содержит в качестве связующего коллоидный полисиликат натрия с силикатным модулем 6,5 и нанодисперсного молочно-белого опала – кремнеземистую породу, представляющую природный тонкодисперсный кремнезем, при следующем соотношении компонентов, мас. %: цирконовый наполнитель 57–81; тонкомолотый циркон 8–18; тонкомолотый диатомит 6–16; коллоидный полисиликат натрия с силикатным модулем 6,5, полученный согласно патенту РФ 2124475 2–4; природный тонкодисперсный кремнезем (ниже приведены химический состав и ситовый анализ) – 3–5; вода из расчета В/Т 0,12–0,14 от массы сухих компонентов.

Исходными компонентами, входящими в состав сырьевой смеси, для изготовления безобжигового цирконового жаростойкого бетона с повышенной термостойкостью и водостойкостью являются:

- коллоидные полисиликаты натрия с силикатным модулем 6,5, полученные согласно пат. РФ 2124475, представляющие переходную область составов от жидких стекол к кремнезолям и классифицирующиеся как наноматериалы.

Структурным элементом полисиликата является кремнекислородный тетраэдр, который является основной полимерной составляющей полисиликатов. Основным отличием полисиликатов от жидких стекол (высокощелочных силикатных систем) является их полимерная форма, представляющая кремнеземные частицы размером от 4 до 5 нм. Полимерная форма составляет 60 и более % от общего содержания кремнезема, что обеспечивает высокие прочностные свойства образующихся гелевых струк-

тур. Эффективность полисиликатов в 4 раза выше эффективности жидких стекол – водных растворов силикат-глыбы, что позволяет использовать технологические растворы с более низкой концентрацией.

Термохромный нанокапсулированный материал, способ его получения и изделие, содержащее такой материал (RU 2786728 C1)

Группа изобретений относится к области пожарной безопасности, а именно к современным средствам контроля и предупреждения возникновения пожаров на ранней стадии путем постоянного локального, точечного мониторинга температур или перегрева электропроводки, контактных групп, клемм, оборудования и различных объектов за счет использования химических индикаторов комбинированного принципа действия, изменяющих свой цвет и выделяющих запах при температурном воздействии. Термохромный нанокапсулированный материал, применяемый для формирования сигнала о локальных перегревах электрооборудования путем одновременного выделения одоранта и изменения цвета материала при повышении температуры, включает нанокапсулы, содержащие ядро, расположенное внутри оболочки из полимерного материала, с одорантом [2].

Материал представляет собой распределенные в полимерном связующем нанокапсулы с ядром из термохромного вещества, расположенные в многослойной модифицированной полимерной оболочке, содержащей слой с одорантом и защитный антипирентный слой, при следующем соотношении компонентов, мас. %: ядро из термохромного вещества 84–88, полимерная оболочка 5–7, пластификатор 3–5, слой с одорантом 2–3, защитный антипирентный слой 2–3. Нанокапсулы имеют диапазон температур активации 50–250°C. Наружный диаметр нанокапсул составляет 40–60 мкм. Средняя толщина слоя с одорантом составляет 2–3 мкм. Средняя толщина защитного антипирентного слоя составляет 2–3 мкм. Для получения термохромного нанокапсулированного материала измельчают, просеивают и сепарируют термохромное вещество до однородной мелкодисперсной фракции 30–50 мкм.

Готовят смесь полимера с пластификатором, разделяют на части, приготавливают смесь с одорантом и смесь с нанокompозитами, которые затем подают в отдельные баки дозирующей установки. В отдельный бак дозирующей установки загружают отвердитель полимера. Полученное термохромное вещество электризуют статическим электричеством и загружают в камеру напыления слоя. Распыляют сухим сжатым воздухом и подают смесь полимера с одорантом. По окончании цикла распыления по-

крытое сформированным слоем неотвержденной оболочки сырье осаждают в реакционной камере и производят распыление отвердителя и отверждение полимера. Полученное сырье реверсом перемещают из реакционной камеры в камеру напыления слоя и распыляют смесь упомянутого полимера и нанокompозита. По окончании цикла распыления покрытое следующим слоем неотвержденной оболочки сырье из камеры напыления слоя осаждают в реакционную камеру. Производят распыление отвердителя и отверждение полимера. По окончании циклов распыления слоев и отверждения оболочек получают готовый материал, который выгружают в технологическую емкость, сортируют и упаковывают в транспортную тару.

Термохромное нанокапсулированное изделие выполнено в виде конструктивного изделия и содержит вышеописанный термохромный нанокапсулированный материал. Обеспечивается повышение сыпучести материала, увеличение времени длительного хранения при сохранении первоначальных свойств, повышение однородности, химической стойкости и равномерности смешения в составе полимерных композиций, устойчивости к агрессивным средам/растворителям и стабилизации температуры активации.

Способ формирования комбинированного гидрофильного покрытия (RU 2786292 C1)

Изобретение относится к энергосберегающей технике и теплоэнергетике, в частности к способам улучшения смачивания и капиллярных свойств поверхности теплообмена для повышения теплоотдачи при испарении и кипении [3].

Сущность способа формирования комбинированного гидрофильного покрытия поясняется фигурами, где на рис. 1 показана фотография поверхности теплообмена с нанесенным покрытием, а именно слой наночастиц оксида алюминия, нанесенный на микроструктуру. На рис. 2 показана схема измерения высоты подъема жидкости по слою, полученному заявленным способом. Схема измерения высоты подъема жидкости содержит подложку 1, жидкость 2, иглу 3, линейку 4, камеру 5. На рис. 3

Рис. 1. Фотография поверхности теплообмена с нанесенным покрытием, а именно слой наночастиц оксида алюминия, нанесенный на микроструктуру

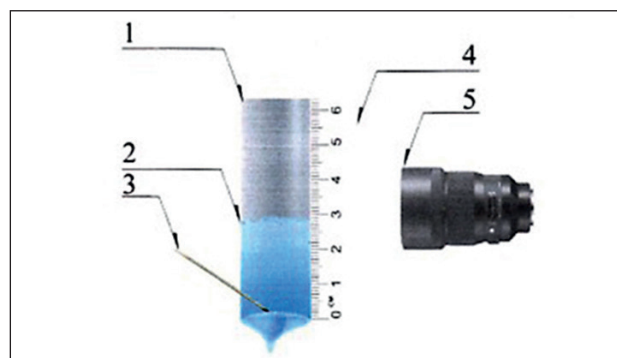


Рис. 2. Схема измерения высоты подъема жидкости: 1 – подложка; 2 – жидкость; 3 – игла; 4 – линейка; 5 – камера

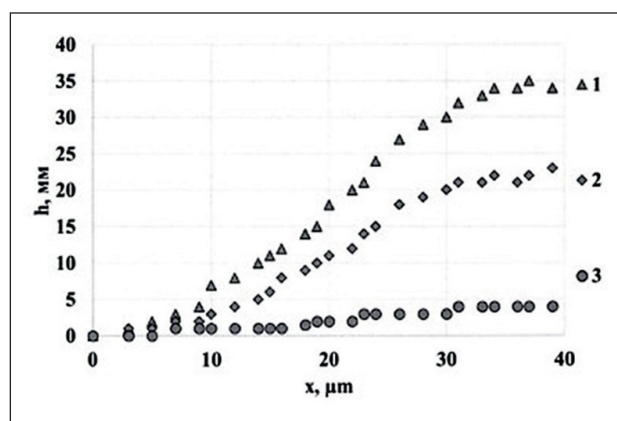


Рис. 3. Зависимость высоты подъема жидкости от толщины слоя

показана зависимость высоты подъема жидкости от толщины покрытия.

Способ формирования комбинированного гидрофильного покрытия осуществляется следующим образом.

С помощью абразива с размером зерна от 10 до 100 мкм на поверхности теплообмена нарезают канавки, затем поверхность нагревают до температуры от 50 до 100°C и наносят наножидкость, состоящую из наночастиц оксида алюминия размером от 50 до 100 нм и изопропанола с концентрацией наночастиц от 0,01 до 0,1%. Наножидкость испаряется при атмосферном давлении на воздухе, что приводит к формированию слоя наночастиц оксида алюминия. Процедуру нанесения наножидкости и испарения жидкости из наножидкости повторяют от 10 до 15 раз. Полученное покрытие (рис. 1) позволяет достигнуть высоты капиллярного подъема жидкости от 30 до 35 мм и краевого угла 0 градусов.

Экспериментально обнаружено, что наилучшие характеристики покрытия достигаются в указанных диапазонах параметров. Для измерения высоты

подъема жидкости согласно схеме на рис. 2 на подложку 1 наносят жидкость 2 с помощью подачи через иглу 3, после чего с помощью линейки 4 измеряют высоту подъема на фотографии, полученной с камеры 5. По измеренным значениям была построена зависимость высоты подъема жидкости от толщины слоя (рис. 3), где 1 — комбинированное покрытие — слой наночастиц в канавках, 2 — слой наночастиц, 3 — канавки. Комбинированное покрытие обеспечивает значительно лучшие гидрофильные свойства, чем нанесение слоя наночастиц и нарезание канавок по отдельности.

С ростом высоты подъема жидкости увеличивается и площадь испарения, что повышает коэффициент теплоотдачи при испарении, а структура на основе наночастиц увеличивает количество центров парообразования, что приводит к росту теплоотдачи при кипении.

Использование изобретения позволяет исключить технически сложные операции формирования гидрофильной поверхности с помощью нанесения частиц в пламени водородно-кислородной горелки или применения спекания и полимерных паст. Полученное покрытие позволяет увеличить высоту подъема жидкости до 35 мм по сравнению с прототипом.

Способ получения водорода из метана (RU 2784336 C1)

Изобретение может быть использовано в топливной и химической промышленности. Способ получения водорода и этилена из метана включает подачу потока метана в реактор, использование катализатора, содержащего частицы металла, выбранного из группы: никель, титан, молибден, железо, кобальт, нагрев катализатора посредством электромагнитного воздействия с последующим выделением водорода и этилена при конверсии метана. Катализатор в виде нанопорошка подают в реактор тороидальной формы одновременно с потоком метана. Вентилятор внутри реактора перемешивает и направляет пылегазовую смесь в зону индукционного нагрева, где в результате нагрева катализатора до 810–850°C проходят реакции димеризации и дегидрирования с образованием водорода и этилена, которые стабилизируются в последующей холодной зоне реактора [4].

Технической проблемой, решение которой обеспечивается при осуществлении предлагаемого изобретения, является высокая стоимость и низкая производительность процесса получения водорода для дальнейшего его использования, например, в качестве перспективного топлива для космической, авиационной, автотранспортной отрасли. Также для промышленных предприятий является актуальной потребность в простом и экономически оправдан-

ном способе прямой димеризации метана в этилен до температуры 1000°C.

Техническим результатом заявленного изобретения является высокопроизводительный способ получения двух высокомаржинальных продуктов: водорода и этилена, — пригодный для использования в малотоннажном производстве при оптимальных энергозатратах с возможностью реализации способа как на стационарных промышленных установках большого размера, так и в мобильном исполнении на транспортных средствах.

Технический результат достигается за счет того, что способ получения водорода из метана, включающий подачу потока метана в реактор, использование катализатора, содержащего частицы металла, выбранного из группы: никель, титан, молибден, железо, кобальт, нагрев катализатора посредством электромагнитного воздействия с последующим выделением водорода при конверсии метана, согласно изобретению, катализатор в виде нанопорошка — дают в реактор тороидальной формы одновременно с потоком метана, вентилятор внутри реактора перемешивает и направляет пылегазовую смесь в зону индукционного нагрева, где в результате нагрева катализатора проходят реакции димеризации и дегидрирования с образованием водорода и этилена, которые стабилизируются в последующей холодной зоне реактора.

В предлагаемом изобретении, в отличие от аналогов, происходит не оптический или микроволновый, а индукционный нагрев каталитических частиц внутри метановой среды. КПД такого решения близок к 90%, а количество частиц, попадающих под влияние электромагнитного излучения индукционного источника на порядок выше, чем, например, от углекислотного лазерного луча. Нагрев каталитических частиц происходит равномерно во всей зоне индукционного нагрева реактора. Наноразмер каталитических частиц позволяет увеличить реакционную площадь по сравнению с микропараметрами.

Роботизированный комплекс для формирования наноструктурированных хромовых покрытий (RU 2786270 C1)

Изобретение относится к оборудованию для плазменно-электролитического нанесения покрытий и может быть использовано в машиностроении, приборостроении и других областях техники [5].

Сущностью заявленного технического решения является роботизированный комплекс для формирования наноструктурированных хромовых покрытий, состоящий из промышленного робота с перепрограммируемым устройством управления, электродной системы, поворотной-горизонтальной системы, системы подачи электролита; электродная система

включает в себя: катод — хромируемое изделие; анод; систему электрического питания, представляющую собой высоковольтный источник постоянного тока для создания и поддержания горения электрического разряда с плавным регулированием выходного напряжения в диапазоне с возможностью подачи регулируемого выпрямленного напряжения различной формы и состоящую из диодного моста и лабораторного автотрансформатора, при этом к системе электрического питания подключен емкостной индукционный фильтр; осциллограф с возможностью контроля формы подаваемого напряжения и электрического тока; добавочное сопротивление; вольтметр с возможностью контроля напряжения; амперметр с возможностью контроля электрического тока разряда; поворотно-горизонтальная система состоит из поворотного-горизонтального механизма с возможностью совершения круговых движений, на котором расположено хромируемое изделие, основания для поворотного-горизонтального механизма, на которой расположен поворотный-горизонтальный механизм.

Система подачи электролита состоит из проточной ванны с возможностью добавления в нее электролита, при этом проточная ванна расположена под поворотным-горизонтальным механизмом с возможностью сбора стекающего электролита с поверхности хромируемого изделия во время процесса хромирования; гибких трубок подачи электролита, соединяющих все элементы системы подачи электролита с возможностью протекания по ним электролита, при этом гибкие трубки подачи электролита либо прикреплены к корпусу промышленного робота, либо расположены внутри технических каналов промышленного робота, далее гибкие трубки подачи электролита расположены по направлению к проточной ванне и далее к основанию для поворотного-горизонтального механизма; дозатора электролита, соединенного с анодом и с гибкими трубками подачи электролита с возможностью подачи электролита на поверхность хромируемого изделия, а также с возможностью перемещения в пространстве путем движения промышленного робота по заданной на перепрограммируемом устройстве управления программе; перистальтического насоса с возможностью перекачки электролита из проточной ванны в дозатор электролита, при этом перистальтический насос прикреплен либо к каркасу промышленного робота, либо к проточной ванне.

Использование заявленного технического решения обеспечивает возможность повышения точности и качества нанесения наноструктурированных хромовых покрытий на изделия сложной геометрии и большой площади для обеспечения антикоррозионных эффектов в области машиностроения, приборостроения и в других отраслях промышленности.

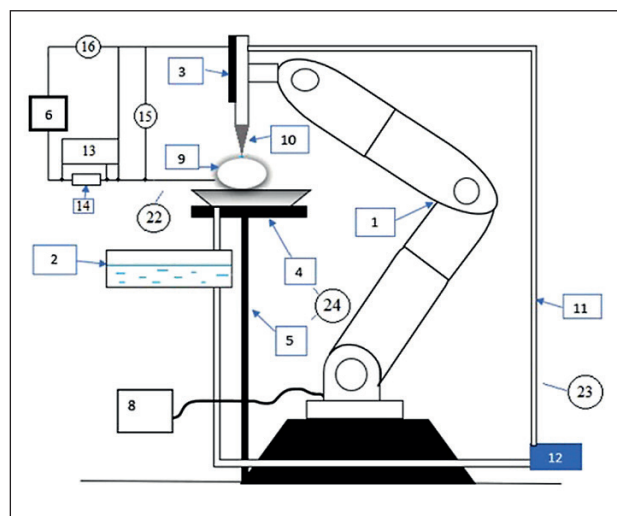


Рис. 4а. Общая схема заявленного роботизированного комплекса: 1 — 3-х степенной промышленный робот (промышленный робот); 2 — проточная ванна; 3 — анод; 4 — поворотный-горизонтальный механизм; 5 — основание для поворотного-горизонтального механизма; 6 — система электрического питания; 7 — лабораторный автотрансформатор; 8 — перепрограммируемое устройство управления; 9 — катод-хромируемое изделие; 10 — дозатор электролита, проводящий электричество и имеющий наконечник; 11 — трубки подачи электролита; 12 — перистальтический насос; 13 — осциллограф; 14 — добавочное сопротивление; 15 — вольтметр; 16 — амперметр; 17 — емкостной индукционный фильтр; 18, 19, 20, 21 — диоды; 22 — электродная система; 23 — система подачи электролита; 24 — поворотный-горизонтальный механизм

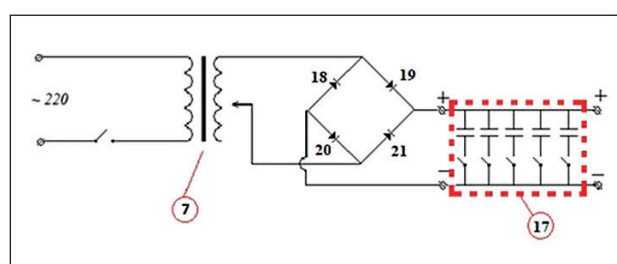


Рис. 4б. Схема системы электрического питания

Схемы заявленного роботизированного комплекса представлены на рис. 4а и 4б.

Способ получения полимерного нанокomпозиционного материала с пониженной горючестью (RU 2783446 C1)

Пожарная опасность полимерных материалов и изделий из них определяется в технике, в первую

очередь, горючестью, т.е. способностью материала загораться, поддерживать и распространять процесс горения. Однако невозможно добиться того, чтобы полимер стал абсолютно негорючим материалом, не сгорающим в интенсивном огне (в пожаре). Поэтому актуальной задачей является понижение горючести полимера, замедление скорости его горения и распространения пламени, а также уменьшение дымовыделения. Согласно стандартам (ГОСТ 28157-89) трудногорючим полимерным материалом считается такой материал, который может загореться при поднесении пламени, но при удалении источника горения самостоятельно затухает через определенный промежуток времени.

Создание и разработка современных полимерных материалов с пониженной горючестью включает в себя такие основные направления, как синтез базовых полимеров с пониженной горючестью; химическую и физическую модификацию промышленных полимеров, а также введение в полимеры специальных огнезащитных добавок — антипиренов, затрудняющих воспламенение и снижающих скорость распространения пламени. Для реализации первого направления синтезируют кремнийсодержащие полимеры и высокотермостойкие гетероциклические полимеры (полисульфоны, полифениленсульфоксиды, полиимиды и т.п.), а также полимеры, при разложении которых образуются негорючие газы (фтор-, хлор-, азот-). Создание негорючих полимеров, основанное на химической и физической модификации карбоцепных полимеров, обычно включает в себя проведение реакций хлорирования/бромирования или обработку поверхности полимера каким-либо энергетическим источником. Существенным недостатком перечисленных направлений является высокая стоимость организации производства новых негорючих полимеров, и/или разработки технологий модифицирования, и узкий круг полимеров, что значительно ограничивает области практического использования данных способов получения негорючих полимеров.

Предлагаемое изобретение [6] относится к химии и технологии полимеров и касается способа получения нанокомпозиционных полимерных материалов с пониженной горючестью, содержащих наночастицы низкомолекулярных неорганических антипиренов на основе гидроксидов алюминия или магния в высокодисперсном состоянии, которые могут найти применение в различных отраслях науки и техники в качестве инновационных материалов с пониженной горючестью, включая материалы в виде пленок и волокон бытового и технического назначения для предотвращения возгораний, замедления или прекращения развития начальной стадии пожара, обеспечения его быстрой локализации, для

применения в аграрном секторе экономики в качестве негорючих материалов для парников и упаковочных материалов, материалов строительного назначения для защиты зданий и строений от возгорания и пожаров, текстильных материалов с пониженной горючестью технического и бытового назначения в качестве мебельной ткани и набивочного материала для использования в детских, общественных и медицинских учреждениях, гостиницах, в транспортных средствах (гражданского общественного транспорта, воздушного и железнодорожного транспорта и пр.) и т.д.

Способ модифицирования углеродных наноматериалов в азотсодержащей плазме (RU 2784665 C1)

Изобретение относится к технологии углеродных наноматериалов, конкретно, к технологии получения углеродных наноматериалов, которые могут использоваться в качестве носителей электрокаталитически активных металлических наночастиц для последующего применения в топливных элементах, электролизерах и других электрохимических устройствах. Кроме того, модифицированные углеродные наноматериалы могут применяться в качестве сорбционного материала для систем хранения водорода или мембранного материала для систем очистки и выделения водорода. Способ может быть использован для получения модифицированных наноматериалов в промышленном масштабе [7].

Технической проблемой, на решение которой направлено заявляемое изобретение, является повышение активности и стабильности электрокатализатора реакции восстановления кислорода и, как следствие, повышение характеристик работы низкотемпературных топливных элементов, представляющего собой углеродный наноматериал, модифицированный азотом.

Технический результат заявленного изобретения заключается в получении носителя электрокатализатора для низкотемпературных водород-воздушных (кислородных) топливных элементов. Для достижения указанного технического результата предлагается способ модифицирования углеродных наноматериалов в азотсодержащей плазме, заключающийся в обработке углеродного наноматериала в виде порошка, который осуществляется в плазме в вакуумной камере установки магнетронно-ионного распыления с использованием источника тока, при этом плазмообразующими газами является смесь азот-аргон, используется композитная графитовая мишень, содержащая серу в качестве второго модифицирующего компонента, причем соотношение площадей сера/графит лежит в диапазоне C:S от 3:1

до 1:3, подложка с углеродным наноматериалом заземлена, предварительно проводится вакуумирование камеры до 10–2 Па и подогрев подложки с обрабатываемым материалом до температуры 120°C для удаления паров воды из пор образца процесс плазменной обработки осуществляется под давлением смеси 1–6 Па.

Кроме того, на подложку с обрабатываемым наноматериалом с помощью импульсного источника тока подается отрицательное напряжение смещения величиной 100–800 В с частотой 10 кГц.

Совокупность приведенных выше существенных признаков приводит к тому, что полученный заявляемым способом носитель электрокатализатора имеет высокую поверхностную активность, что позволит получить активный и стабильно работающий электрокатализатор с высоким ресурсом работы и тем самым повысить характеристики работы низкотемпературных топливных элементов.

Морозостойкая и износостойкая резина на основе эписхлоргидринового каучука (RU 2784185 C1)

Изобретение относится к области эластомерных нанокомпозитов, применяемых в резиновой промышленности и может найти применение при изготовлении резиновых износостойких изделий уплотнительного и конструкционного назначения, эксплуатируемых в условиях интенсивного изнашивания, низких температур и агрессивных сред [8].

Задачей данного изобретения является разработка технологии «сухой» ультразвуковой обработки УНТ для снижения степени агломерации и введения обработанных УНТ в резиновую смесь на основе эписхлоргидринового каучука марки Hydrin T-6000 для получения прочных, морозостойких и износостойких эластомерных материалов.

Технический эффект, получаемый при решении поставленной задачи, выражается в получении резины на основе эписхлоргидринового каучука, обладающей повышенной морозостойкостью и износостойкостью. Кроме того, технология характеризуется снижением количества предварительных этапов для ультразвуковой обработки УНТ, возможностью введения нанонаполнителей в резиновую смесь на стадии смешения компонентов резиновой смеси на стандартном резиносмесителе, улучшением эксплуатационных свойств вулканизатов, а именно условной прочности при растяжении, относительного удлинения при разрыве, повышения износостойкости при сохранении морозостойкости эластомера.

Поставленная задача достигается за счет того, что резиновая смесь на основе эписхлоргидринового каучука Hydrin T-6000, включающая серу, кап-

такс, тиурамдисульфид, оксид цинка, оксид магния, стеариновую кислоту, технический углерод П-803, противостаритель 4010 NA, дополнительно содержит многостенные углеродные нанотрубки, обработанные в ультразвуковой ванне, при следующем соотношении исходных компонентов, мас. ч.: каучук Hydrin T-6000 – 100,0; сера – 1,0; технический углерод П-803 – 50,0; оксид цинка – 3,0; оксид магния – 3,0; стеариновая кислота – 1,0; каптакс – 0,5; тиурамдисульфид – 1,0; противостаритель 4010 NA – 1,0; многостенные углеродные нанотрубки – 0,5–10,0.

Способ регенерации аэрозольных фильтров и защитных мембран (RU 2786874 C1)

Изобретение относится к области создания новых устройств на основе углеродных материалов и их композитов, в частности, создания регенерируемых мембран для улавливания аэрозольных частиц. Предложенное изобретение может применяться для улавливания практически любых аэрозольных частиц, а также для частичного или полного удаления органических и неорганических веществ. В частности, изобретение может использоваться в качестве конструктивных элементов ультрафиолетовой литографии (EUV lithography) и очистителей воздуха от органических аэрозольных частиц [9].

С помощью изобретения можно решить имеющиеся проблемы путем использования свободностоящих мембран/аэрогелей углеродных нанотрубок и композитов на их основе, которые могут нагреваться без существенных необратимых структурных изменений до экстремальных температур: 1800°C в вакууме или инертной среде и 700°C на воздухе, путем нагрева. Нагрев может обеспечиваться за счет как самого материала (резистивный за счет подведения электрического тока к мембране, микроволнового/индукционного посредством подведения внешнего поля), так и за счет внешних источников нагрева. При подобной обработке аэрозольные частицы, отфильтрованные мембраной, частично или полностью удаляются с поверхности фильтрующего элемента, регенерируя поверхность.

Создание мембран/аэрогелей на основе углеродных нанотрубок или композитов нанотрубки/графен может обеспечиваться за счет фильтрования суспензий, аэрозольного осаждения или сверхкритической сушки. Создание композитов возможно как путем химического осаждения из газовой фазы слоя борнитрида, так и пиролиза углеводородов на поверхности мембраны, нанесения графеновых чешуек на поверхность мембраны или ее замещения графеновыми материалами.

На рис. 5 представлена принципиальная схема работы устройства.

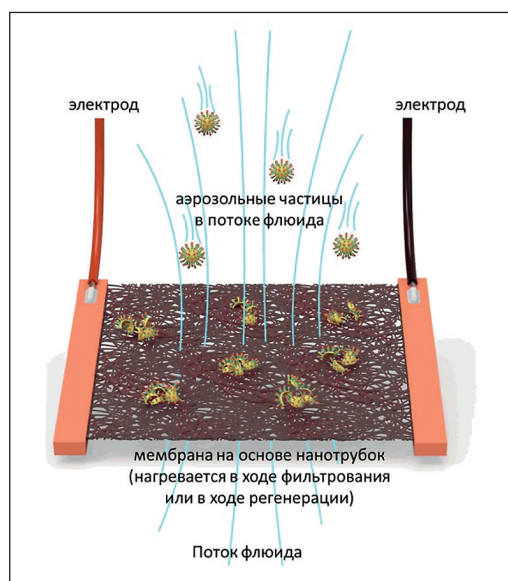


Рис. 5. Принципиальная схема работы устройства

Техническими результатами, достигаемыми в настоящем изобретении, являются:

- возможность контролируемой частичной регенерации мембраны для поддержания одного из заданных параметров в необходимом диапазоне значений: прозрачность, перепад давления, эффективность фильтрации, добротность фильтрующей мембраны и др.;
- возможность удаления и/или разрушения структуры закрепленных аэрозолей путем высокотемпературной обработки;
- упрощение нагрева фильтра путем исключения подложки (носителя) и использования свободной мембраны;
- увеличение энергоэффективности нагрева путем удаления подложки мембраны из устройства, скорости нагрева, охлаждения, прямого нагрева мембраны, а не окружающей среды.

В предлагаемом способе для демонстрации возможностей подхода реализована задача по полному удалению частиц олова с поверхности нанотрубок путем резистивного нагрева в вакууме.

Способ получения водорастворимого лакокрасочного материала, обладающего фотобактерицидной активностью, для нанесения фотобактерицидных покрытий на основе водорастворимых лакокрасочных материалов и гибридных ассоциатов нанокристаллов сульфида серебра с молекулами метиленового голубого (RU 2782567 C1)

В последние годы все больше возникает необходимость разработки новых поколений антимикроб-

ных составов и покрытий на их основе, которая продиктована ростом числа заболеваний бактериальной и вирусной природы. Анализ патентной и научной литературы показывает, что одним из способов решения данной проблемы является разработка способов получения антимикробных агентов на основе полупроводниковых наночастиц (TiO_2 , ZnS , ZnO , CdS и др.), обладающих фотокаталитической активностью, наночастиц металлов (Ag , Au , Cu , Zn и др.), гибридных ассоциатов наночастиц с молекулами органических красителей, являющихся сенситизаторами активных форм кислорода [10].

Особое место занимает разработка методик введения данных агентов в состав лакокрасочных материалов, в том числе и водорастворимых, обеспечивая при этом сохранение антимикробного и фотобактерицидного действия составов и расширяя таким образом функциональность лакокрасочных материалов.

Предлагаемое изобретение относится к области получения фотобактерицидных покрытий, точнее к способам модификации водорастворимых лакокрасочных материалов и их использованию для формирования самостерилизующихся поверхностей. Способ получения водорастворимого лакокрасочного материала, обладающего фотобактерицидной активностью, для нанесения фотобактерицидных покрытий на основе водорастворимых лакокрасочных материалов и гибридных ассоциатов нанокристаллов сульфида серебра с молекулами метиленового голубого включает сливание растворов тиогликолевой кислоты и нитрата серебра при постоянном перемешивании со скоростью 300–600 об/мин, с последующим покапельным титрованием водным раствором NaOH до pH 9, добавлением водного раствора сульфида натрия с дальнейшим перемешиванием с образованием нанокристаллов сульфида серебра ($\text{HK Ag}_2\text{S}$), осаждение, центрифугирование со скоростью 5000 об/мин в течение 30 мин, очистку полученных $\text{HK Ag}_2\text{S}$, добавление 50% водно-этанольного раствора и приливание раствора метиленового голубого в 96%-ном этаноле с получением водно-этанольного раствора антимикробного состава на основе ассоциатов наночастиц сульфида серебра с молекулами метиленового голубого. Затем добавляют к товарным водорастворимым лакокрасочным материалам на акриловой или силоксановой основе полученный водно-этанольный раствор антимикробного состава в соотношении водно-этанольный раствор антимикробного состава: лакокрасочный материал 1:10 по массе. Полученные с использованием разработанного материала покрытия обладают фотобактерицидными свойствами под действием света, причем фотобактерицидное действие сохраняется и на искусственно состаренных образцах, имитирующих эксплуатацию покрытий в течение 1 года.

Также представляют интерес для специалистов следующие изобретения в области нанотехнологий:

- Полимерная композиционная теплопроводная паста с нановолокнистым модификатором [11].
- Способ получения наночастиц феррита кобальта [12].
- Способ формирования периодического рисунка на поверхности аморфных тонких пленок фазо-переменных халькогенидных материалов [13].
- Способ определения суперрезонанса на модах Ми высокого порядка для сферической диэлектрической частицы [14].
- Инновационная технология очищения сточных вод с целью быстрого отстаивания осадка и улучшения очистки от загрязнений с помощью наноматериалов [15].
- Терагерцовая кристаллическая керамика системы [16].
- Преобразователь лазерного излучения на основе квантовой молекулы во внешнем электрическом поле [17].
- Способ гидрофилизации квантовых точек [18].
- Метод производства метал-полимерных нано-композитных материалов с металлическими наночастицами [19].
- Способ получения замедлителя схватывания медленного высвобождения для цементирования скважины [20].
- Способ лазериндуцированного создания наночастиц типа ядро-оболочка в полимерных матрицах [21].
- Способ переработки отхода полиэтилентерефталата в пористый углеродный материал (варианты) [22].
- Способ изготовления полупроводникового прибора [23].
- Модифицирующая добавка [24].
- Датчик влажности и газоаналитический мультисенсорный чип на основе двумерного карбида молибдена (максена) и способ их изготовления [25].
- Способ формирования пленок карбида вольфрама на гетероструктуре вольфрам-кремний пиролизом пленки полиамида, полученного методом молекулярно-слоевого осаждения [26].
- Способ получения термоактивированного металлоорганического координационного полимера и способ получения композитного нанопористого адсорбента на его основе [27].
- Способ изготовления матрицы хеморезистивных сенсоров [28].

- Способ получения липосомальных наноконтейнеров с иммобилизованным ферментом [29].
- Способ получения ультрадисперсных алмазов и установка для его осуществления [30].
- Способ получения наноразмерных оксидов редкоземельных элементов с использованием ацетамида [31].
- Состав легкого самоуплотняющегося конструкционного бетона на основе цементной матрицы [32].
- Способ получения люминесцентной среды с лазерным управлением [33].
- Способ получения водорода (варианты) [34].
- Устройство для получения графеносодержащих суспензий эксфолиацией графита [35].
- Блочный композитный материал для аккумулярования газов и способ его получения [36].
- Композиционный нанопорошок на основе карбонитрида титана и способ его получения [37].
- Теплопроводная кремнийорганическая паста [38].
- Защитный наномаркер со спектральным идентификационным кодом для маркировки ценных изделий и способ маркировки ценных изделий защитным наномаркером [39].
- Способ получения проводящего покрытия на основе углеродных нанотрубок [40].
- Наноразмерный кварц и способ его получения [41].
- Способ лазерной обработки поверхности стальных изделий [42].
- Способ получения монослойного силицена [43].
- Способ возбуждения стоячих спиновых волн в наноструктурированных эпитаксиальных пленках феррит-граната с помощью фемтосекундных лазерных импульсов [44].
- Способ получения слоистого композита углерод – дисульфид молибдена [45].
- Способ разработки продуктивного низкопроницаемого пласта [46].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Одна из актуальных задач экономики любой страны – повышение конкурентоспособности промышленности за счет ее технологического переоснащения. И в этом направлении главным объектом внимания со стороны государства и компаний становятся люди или предприятия, чья основная работа связана с внедрением новых технологий. Поэтому надеемся, что публикуемая в данной рубрике информация будет востребованной и полезной для специалистов.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Тотурбиев Б.Д., Мамаев С.А. Состав и способ изготовления безобжигового цирконового жаростойкого бетона // Патент 2784296 РФ МПК С1. 2022. Бюл. № 33.
2. Скирневский Д.А., Пигалицын В.А. Термохромный нанокapsулированный материал, способ его получения и изделие, содержащее такой материал // Патент 2786728 РФ МПК С1. 2022. Бюл. № 36.
3. Кузма-Кичта Ю.А., Иванов Н.С., Лавриков А.В. Способ формирования комбинированного гидрофильного покрытия // Патент 2786292 РФ МПК С1. 2022. Бюл. № 35.
4. Веснин М.А. Способ получения водорода из метана // Патент 2784336 РФ МПК С1. 2022. Бюл. № 33.
5. Кашапов Н.Ф., Кашапов Р.Н., Кашапов Л.Н. и др. Роботизированный комплекс для формирования наноструктурированных хромовых покрытий // Патент 2786270 РФ МПК С1. 2022. Бюл. № 35.
6. Аржакова О.В., Копнов А.Ю., Назаров А.И., Долгова А.А. Способ получения полимерного нанокomпозиционного материала с пониженной горючестью // Патент 2783446 РФ МПК С1. 2022. Бюл. № 32.
7. Пушкарев А.С., Пушкарева И.В., Акелькина С.В. и др. Способ модифицирования углеродных наноматериалов в азотсодержащей плазме // Патент 2784665 РФ МПК С1. 2022. Бюл. № 34.
8. Тимофеева Е.Н., Петрова Н.Н., Мухин В.В., Дьяконов А.А. Морозостойкая и износостойкая резина на основе эписилоридринового каучука // Патент 2784185 РФ МПК С1. 2022. Бюл. № 33.
9. Красников Д.В., Рамирес Бенавидес Х.А., Кондрашов В.А. и др. Способ регенерации аэрозольных фильтров и защитных мембран // Патент 2786874 РФ МПК С1. 2022. Бюл. № 36.
10. Перепелица А.С., Овчинников О.В., Смирнов М.С. и др. Способ получения водорастворимого лакокрасочного материала, обладающего фотобактерицидной активностью, для нанесения фотобактерицидных покрытий на основе водорастворимых лакокрасочных материалов и гибридных ассоциатов нанокристаллов сульфида серебра с молекулами метиленового голубого // Патент 2782567 РФ МПК С1. 2022. Бюл. № 31.
11. Иванов Л.А., Сюй Л.Д., Разумеев К.Э., Писаренко Ж.В., Деменев А.В. Изобретения ученых, инженеров и специалистов из разных стран в области нанотехнологий. Часть VI // Нанотехнологии в строительстве. 2021. Т. 13, № 6. С. 370–378. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2021-13-6-370-378>.
12. Иванова А.В., Абакумов М.А. Способ получения наночастиц феррита кобальта // Патент 2787203 РФ МПК С1. 2023. Бюл. № 1.
13. Смаев М.П., Глухенькая В.Б., Лазаренко П.И. и др. Способ формирования периодического рисунка на поверхности аморфных тонких пленок фазопеременных халькогенидных материалов // Патент 2786788 РФ МПК С1. 2022. Бюл. № 36.
14. Минин И.В., Минин О.В. Способ определения суперрезонанса на модах ми высокого порядка для сферической диэлектрической частицы // Патент 2786780 РФ МПК С1. 2022. Бюл. № 36.
15. Иванов Л.А., Сюй Л.Д., Бокова Е.С., Ишков А.Д., Муминова С.Р. Изобретения ученых, инженеров и специалистов из разных стран в области нанотехнологий. Часть I // Нанотехнологии в строительстве. 2021. Том 13, № 1. С. 23–31. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2021-13-1-23-31>.
16. Жукова Л.В., Салимгареев Д.Д., Львов А.Е. и др. Терагерцовая кристаллическая керамика системы // Патент 2786691 РФ МПК С1. 2022. Бюл. № 36.
17. Кривчик В.Д., Семенов М.Б., Разумов А.В. Преобразователь лазерного излучения на основе квантовой молекулы во внешнем электрическом поле // Патент 2786350 РФ МПК С1. 2022. Бюл. № 35.
18. Дрозд Д.Д., Строкин П.Д., Горячева О.А. и др. Способ гидрофобизации квантовых точек // Патент 2786239 РФ МПК С1. 2022. Бюл. № 35.
19. Иванов Л.А., Капустин И.А., Борисова О.Н., Писаренко Ж.В. Изобретения, основанные на использовании нанотехнологий, позволяют получить принципиально новые технические результаты. Часть II // Нанотехнологии в строительстве. 2020. Том 12, № 2. С. 71–76. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2020-12-2-71-76>.
20. Чэн Сяовэй, Цзо Тяньпэн, Ли Минцзэ и др. Способ получения замедлителя схватывания медленного высвобождения для цементирования скважины // Патент 2786170 РФ МПК С1. 2022. Бюл. № 35.
21. Битюрин Н.М., Кудряшов А.А. Способ лазероиндуцированного создания наночастиц типа ядро-оболочка в полимерных матрицах // Патент 2785991 РФ МПК С1. 2022. Бюл. № 35.
22. Васильев А.А., Ефимов М.Н., Муратов Д.Г., Карпачева Г.П. Способ переработки отхода полиэтилентерефталата в пористый углеродный материал (варианты) // Патент 2785851 РФ МПК С1. 2022. Бюл. № 35.
23. Мустафаев А.Г., Хасанов А.И., Мустафаев Г.А. и др. Способ изготовления полупроводникового прибора // Патент 2785083 РФ МПК С1. 2022. Бюл. № 34.
24. Иванов Л.А., Сюй Л.Д., Муминова С.Р., Ишков А.Д., Деменев А.В. Изобретения в области наноматериалов и нанотехнологий. Часть III // Нанотехнологии в строительстве. 2022. Т. 14, № 6. С. 466–474. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2022-14-6-466-474>. — EDN: QGCTUF.
25. Плугин И.А., Позняк А.И., Варезников А.С. и др. Датчик влажности и газоаналитический мультисенсорный чип на основе двумерного карбида молибдена (максена) и способ их изготовления // Патент 2784601 РФ МПК С1. 2022. Бюл. № 34.
26. Амашаев Р.Р., Абдулагатов А.И., Абдулагатов И.М. Способ формирования пленок карбида вольфрама на гетероструктуре вольфрам-кремний пиролизом пленки полиамида, полученного методом молекулярно-слоевого осаждения // Патент 2784496 РФ МПК С1. 2022. Бюл. № 34.
27. Фомкин А.А., Школин А.В., Цивадзе А.Ю. и др. Способ получения термоактивированного металлоорганического координационного полимера и способ получения композитного нанопористого адсорбента на его основе // Патент 2782026 РФ МПК С2. 2022. Бюл. № 30.
28. Сорокина Л.И. Способ изготовления матрицы хеморезистивных сенсоров // Патент 2784333 РФ МПК С1. 2022. Бюл. № 33.
29. Круть У.А., Олейникова И.И., Кузубова Е.В. и др. Способ получения липосомальных наноконтейнеров с иммобилизованным ферментом // Патент 2784321 РФ МПК С1. 2022. Бюл. № 33.

30. Воропаев С.А., Душенко Н.В. Способ получения ультрадисперсных алмазов и установка для его осуществления // Патент 2784236 РФ МПК С1. 2022. Бюл. № 33.
31. Савинкина Е.В., Караваев И.А., Бузанов Г.А. и др. Способ получения наноразмерного оксидов редкоземельных элементов с использованием ацетамида // Патент 2784172 РФ МПК С1. 2022. Бюл. № 33.
32. Иванов Л.А., Сюй Л.Д., Бокова Е.С., Ишков А.Д., Борисова О.Н. Изобретения в области наноматериалов и нанотехнологий. Часть I // Нанотехнологии в строительстве. 2022. Т. 14, № 1. С. 18–26. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2022-14-1-18-26>.
33. Овчинников О.В., Смирнов М.С., Перепелица А.С. и др. Способ получения люминесцентной среды с лазерным управлением // Патент 2783806 РФ МПК С1. 2022. Бюл. № 32.
34. Крафт Я.В., Адуев Б.П., Нурмухаметов Д.Р. и др. Способ получения водорода (варианты) // Патент 2783379 РФ МПК С1. 2022. Бюл. № 32.
35. Васин С.А., Евсеев А.В., Першин В.Ф. Устройство для получения графеносодержащих суспензий эксфолиацией графита // Патент 2783291 РФ МПК С1. 2022. Бюл. № 32.
36. Фомкин А.А., Цивадзе А.Ю., Князева М.К. и др. Блочный композитный материал для аккумуляирования газов и способ его получения // Патент 2782932 РФ МПК С1. 2022. Бюл. № 31.
37. Ермаков А.Н., Авдеева Ю.А., Лужкова И.В. Композиционный нанопорошок на основе карбонитрида титана и способ его получения // Патент 2782591 РФ МПК С1. 2022. Бюл. № 31.
38. Кишук П.С., Лялин Н.С. Теплопроводная кремнийорганическая паста // Патент 2782060 РФ МПК С1. 2022. Бюл. № 30.
39. Михайлов М.Д., Маньшина А.А., Мамонова Д.В. и др. Защитный наномаркер со спектральным идентификационным кодом для маркировки ценных изделий и способ маркировки ценных изделий защитным наномаркером // Патент 2779619 РФ МПК С1. 2022. Бюл. № 26.
40. Ромашкин А.В., Левин Д.Д., Поликарпов Ю.А. Способ получения проводящего покрытия на основе углеродных нанотрубок // Патент 2779608 РФ МПК С1. 2022. Бюл. № 26.
41. Рожкова Н.Н., Ригаева Ю.Л., Рожков С.С., Ковальчук А.А. Наноразмерный кварц и способ его получения // Патент 2778691 РФ МПК С2. 2022. Бюл. № 24.
42. Ноздрин О.В., Мельников А.Г., Тарасов С.Ю. и др. Способ лазерной обработки поверхности стальных изделий // Патент 2777793 РФ МПК С1. 2022. Бюл. № 22.
43. Жижин Е.В., Пудиков Д.А., Комолов А.С. Способ получения монослойного силицена // Патент 2777453 РФ МПК С1. 2022. Бюл. № 33.
44. Белотелов В.И., Бержанский В.Н., Игнатъева Д.О. Способ возбуждения стоячих спиновых волн в наноструктурированных эпитаксиальных плёнках феррит-граната с помощью фемтосекундных лазерных импульсов // Патент 2777497 РФ МПК С1. 2022. Бюл. № 22.
45. Железнов В.В., Саенко Н.С., Майоров В.Ю. и др. Способ получения слоистого композита углерод – дисульфид молибдена // Патент 2777083 РФ МПК С1. 2022. Бюл. № 22.
46. Назимов Н.А., Вахин А.В., Нургулиев Д.К. Способ разработки продуктивного низкопроницаемого пласта // Патент 2776516 РФ МПК С1. 2022. Бюл. № 21.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Иванов Леонид Алексеевич – канд. техн. наук, вице-президент Российской инженерной академии, член Международной федерации журналистов, Москва, Россия, L.a.ivanov@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9513-8712>

Сюй Ли Да – д-р философии, профессор, Университет Олд Доминион, Отдел информационных технологий; Институт инженеров по электротехнике и электронике (IEEE), Норфолк, Вирджиния, США, LXu@odu.edu, <https://orcid.org/0000-0002-3263-5217>

Писаренко Жанна Викторовна – д-р экон. наук, доцент кафедры управления рисками и страхования экономического факультета Санкт-Петербургского государственного университета, Санкт-Петербург, Россия, z.pisarenko@spbu.ru, <https://orcid.org/0000-0002-9082-2897>

Муминова Светлана Рашидовна – канд. техн. наук, доцент, Департамент анализа данных и машинного обучения, Финансовый университет при Правительстве Российской Федерации, Москва, Россия, srmuminova@fa.ru, <https://orcid.org/0000-0001-5236-607X>

Милорадова Надежда Георгиевна – канд. психол. наук, доцент, Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет, профессор кафедры Социальных, психологических и правовых коммуникаций, Москва, Россия, milordos@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-8601-2840>

ВКЛАД АВТОРОВ

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Статья поступила в редакцию 04.01.2023; одобрена после рецензирования 27.01.2023; принята к публикации 31.01.2023.



WUHAN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

Wuhan University of Technology (WUT), is a state key university directly affiliated to the Ministry of Education of the People's Republic of China. WUT is among the first batch of universities which have entered the national "211 Project" and China's "Double-First Class" Initiative. WUT is jointly developed by the Ministry of Education and the Ministry of Transport. As the university directly affiliated to the Ministry of Education which cultivates the largest amount of talents in three major industrial sectors, namely, building and construction materials, transportation, and automobile industries, WUT becomes an important base for the cultivation of high-level scientific talents and technological innovation for the three industrial sectors.

WUT has three campuses, including Mafangshan campus, Yujiatou campus and the South Lake campus, with a total land area of 2.67 million square meters and a total gross floor area of 1.95 million square meters. Currently, WUT has over 50,000 faculty and students, 24 academic schools, 4 National Technology Innovation Bases and 4 modern libraries with a collection of 3.61 million books. Since 2000, WUT has been awarded over 20 national science and technology prizes, ranking in the forefront of all Chinese colleges and universities. In 2019, WUT was listed in Times Higher Education World University Rankings, U.S. News Best Global Universities Rankings, Shanghai Jiao Tong University's Academic Ranking of World Universities and QS Asia University Rankings.

Since the founding of New China, WUT has cultivated more than 600,000 senior professionals. In the recent

10 years, the first-time employment rate of graduates has remained above 95%, and about 55% of total employment join world's top 500 enterprises and fields of strategic emerging industries.

Over the years, WUT has formed educational ideology system with distinctive characteristics, with the lofty ideal of "Building an excellent university to win worldwide recognition and admiration", the spirit of "Sound in morality, broad in learning and pursuing excellence", the principle of "Taking students' cultivation as our essence, and taking academic development as our priority", and the educational concept of "Implementing excellent education, nurturing excellent talents and creating an excellent life". Guided by the WUT Charter approved by the Ministry of Education, WUT is committed to the modernization of the governance system and capability, aiming to rank among the world-class universities with distinctive features.

MSE Discipline of Wuhan University of Technology

Founded in 1958, the Materials Science & Engineering (MSE) discipline of Wuhan University of Technology (WUT) was supported in priority through the "State 211 Project for Higher Education Universities" from 1995 to 2015, and has been supported via the "World-Class University & World-Class Discipline" development plan of China since 2016. WUT's MSE ranks A+ among 172 leading universities in China (No.1 alongside MSEs of Tsinghua University and Beihang University) in the 4th round national discipline evaluation organized by the



Ministry of Education in 2017, and is world top 1‰ in Clarivate Analytics' Essential Science Indicators.

WUT's MSE owns 1 member of Chinese Academy of Sciences, 3 members of Chinese Academy of Engineering, 3 members of Academia Europaea, 1 member of the Royal Academy of Belgium, 1 member of the World Academy of Ceramics, 1 fellow of the Australian Academy of Technology and Engineering, 10 fellows of the Royal Society of Chemistry, American Physics Society and American Ceramic Society. It also owns 23 national high-level talents including recipients of the National Natural Science Foundation of China for Distinguished Young Scholars (equal of NSF Career Awards), and 22 national high-level young talents.

WUT's MSE has established 2 state key laboratories, the State Key Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing and the State Key Laboratory of Silicate Materials for Architectures. The State Key Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing was evaluated "Excellence" among 21 state key laboratories in MSE in 2018. It also has built 2 state international joint-research laboratories, and 4 bases of foreign outstanding expertise-introduction for discipline innovation (also known as "111 Project").

International School of Materials Science and Engineering

The International School of Materials Science and Engineering (ISMSE) was selected into the list of "Network of International Centers for Education" supported by the State Administration of Foreign Experts Affairs and Ministry of Education of P. R. C. in June 2015 as one of the 16 international schools all over the country.

Driven by the "National innovation driven development strategy" and the great demand for national higher education reformation, ISMSE is devoted to building

a world-leading MSE discipline through optimizing a high-level research and teaching team, constructing an innovative training pilot zone and establishing an innovative talents training system. Guided by the idea of "enterprise cooperation, international cooperation and research cooperation", ISMSE organized 21 mentor teams lead by academicians or distinguished professors and 4 interdisciplinary innovation and entrepreneurship training teams.

Aiming at leading the world's building materials and new materials in the 21st century, ISMSE values the innovative ability as one of the core capabilities and reform the innovative talent training system of the bachelor program, master and PhD program and international program. ISMSE provides students with a comprehensive curriculum, which covers materials science, life science, energy science, environmental science, information science and advanced manufacturing science. To expose all students to international experiences, joint training programs were created in cooperation with world-leading universities. Furthermore, ISMSE built a variety of platforms for students' all-round development, such as Distinguished Scholars Forum, International Vision Forum, Quality Education Seminar and Material Advantage WUT Chapter. The Material Advantage WUT Chapter was awarded Chapter of Excellence Award in the past 5 years from 2018 to 2022.

State Key Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing (Wuhan University of Technology)

The State Key Laboratory of Advanced Technology for Material Synthesis and Processing was approved by the State Development Planning Commission in 1987. After state inspection, it was opened for the public in March 1990. The laboratory is under the direct administration



of the Ministry of Science and Technology. Currently, Professor Gu Binglin, an academican of the Chinese Academy of Sciences, is the Chair of the laboratory's academic committee, and Professor Fu Zhengyi, an academican of the Chinese Academy of Engineering, is the Director of the laboratory. The laboratory is located in the Wuhan University of Technology, and it is a state key laboratory that specializes in the field of new materials. The Department of Materials Science and Engineering at the Wuhan University of Technology has been classified as a first-class State Key Discipline, included in the national "985" project of "Build a world-class discipline program," and is ranked as A+ in the fourth round of national discipline evaluation. Aiming at the global frontier research of materials science and addressing the primary national needs, this laboratory provides a world-class platform for materials compounding and preparation technology, for developing advanced composite materials for national major projects and pillar industries, and for providing support at the national strategic level. Original and systematic research results, with international impact

in transformative technologies, frontier new materials, and interdisciplinary fields, have been reported in this laboratory, and therefore, it leads the international development in several strategic frontier new materials. The laboratory fosters the development of global first-class research talent through advanced scientific research in the field of materials science and technology. In addition, the laboratory has created a culture of international collaborative innovation and has carried out "Win-Win" international cooperative research, thereby enhancing the international influence, attractiveness, and cohesion of the laboratory. The laboratory has achieved a historic breakthrough in the evaluation of the State Key laboratories in the field of materials science.

Centering on the overall vision and objectives, the laboratory focuses on the establishment and development of multi-component, multi-scale, and multi-level composite principles and material design theories that are built on core research platforms comprising material gradient composite technology, in-situ composite technology, nanocomposite technology, and their integrated innova-

tions. Currently, research on five key materials, including advanced composite materials for national major projects and pillar industries, efficient energy conversion and storage materials for new energy technologies, nanocomposite biomaterials for life sciences, information functional materials for information technology, and frontier new materials for transformative technologies, is being carried out in this laboratory. Therefore, the laboratory has established the following five distinctive research directions: gradient composite technology and new materials, in-situ composite technology and new materials, nanocomposite technology and new materials, transformative technology and frontier new materials, and material composite principles and material design.

The laboratory has an active and innovative research team that mainly comprise young and middle-aged researchers. There are hundred permanent staff members, including one academican of the Chinese Academy of Sciences, two academicians of the Chinese Academy of Engineering, one academican of the Royal Academies for Science and the Arts of Belgium, two academicians of the European Academy of Sciences and Arts, one academican of the Australian Academy of Technology and Engineering, one academican of the World Academy of Ceramics, twelve national level researchers, one chief scientist of the National “973” program, five recipients of the national “Outstanding Youth Science Fund,” and thirty recipients of the “national talent Support Plan”. etc. This laboratory has been actively supporting outstanding scholars to visit and conduct collaborative research worldwide in world-class universities and research institutions. In recent years, the laboratory has sent several outstanding young scholars to world-class international universities for more than one year to conduct visits and collaborative research.

The laboratory emphasizes global academic exchange and collaboration. In the last five years, we have hired twenty-five international scholars as honorary and visit-

ing professors in the main research areas, with an aim to create cordial working conditions for world-renowned scientists to conduct collaborative research in the laboratory.

The laboratory has carried out substantial “Win-Win” collaborations with the University of Michigan; Japan Aerospace Exploration Agency (JAXA); the Institute for Materials Research, Tohoku University (Japan); the Materials Research Center, University of Oxford (UK); Composites Research Center, the University of California (US); and the National Institute of Fuel Cells (Canada), among other internationally renowned research institutions. The Ministry of Science and Technology has established the “International Joint Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing,” which is one of the first thirty-three international joint laboratories in China. Additionally, the State Administration of Foreign Experts Affairs and the Ministry of Education have jointly formed three discipline bases supported by the Program of Innovation and Talent Introduction, namely “New Material Composite Technology and Advanced Functional Materials,” “Advanced Preparation Technology and Application Engineering of New Functional Thin Film Materials,” and “Innovation and Talent Introduction Base of Life Composites.” Relying on these important international collaboration platforms, the laboratory has undertaken several state key projects with international collaborations and achieved fruitful results in international collaboration and exchanges.

Currently, the laboratory has a floor area of 25,350 square meters, with several advanced materials synthesis and processing instruments, as well as state-of-the-art instruments specializing in materials structure analysis, characterization, and performance testing. The total estimated value of the instrumentation asset is approximately 430 million RMB.

Introduction to Interdisciplinary Materials

The new scientific journal *Interdisciplinary Materials* (ISSN: 2767-441X) has been launched by Wuhan University of Technology and John Wiley & Sons, Inc in Dec, 2021. The first issue will be published in Jan, 2022 and the journal is free for publication in the first 3 years.

Interdisciplinary Materials is an open-access, peer-reviewed, and rapid-publication journal focusing on the interdisciplinary researches between materials science and other disciplines, such as physics, chemistry, mathematics, mechanics, biology, energy, environment, information, engineering, etc. The journal aims at reporting cutting-edge developments across science and technology around the world.

Interdisciplinary Materials is expected to take an interdisciplinary, frontier, and integrated approach to all areas of materials research while cultivating the exchange





of ideas between scientists involved in the different disciplines. Readership will include physicists, chemists, mathematicians, mechanics, biologists, and energy, environment, materials scientists, engineers from academia and industry as well as policymakers.

Interdisciplinary Materials invites you to submit high-quality, innovative full-length research articles, rapid communications, reviews, perspectives, comments, and other editorial content of general interest to the field of interdisciplinary materials.

Contact information

Address: 122 Luoshi Road, Hongshan District, Wuhan, Hubei, P. R. China
Postal Code: 430070
Supporting Institution: Wuhan University of Technology
Tel: 86-27-87884448; Fax: 86-27-87879466
E-mail: sklwut@whut.edu.cn
Contacts: Zhao Xiang, Zhou Lihua

R



УХАНЬСКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

Уханьский технологический университет (УТУ) – национальный стратегический университет под прямым управлением Министерства образования. Является одним из первых университетов, вошедших в государственные программы «211 Project» и «Double-First Class» для содействия развитию университетов и научных направлений мирового уровня. УТУ был образован Министерством образования совместно с Министерством транспорта. Так как университет подчиняется напрямую Министерству образования, которое растит и развивает талантливые кадры в области строительства и строительных материалов, транспорта и автомобилестроения, УТУ стал важным центром по подготовке научных кадров и технологических инновационных разработок для этих трех крупнейших промышленных секторов.

Университет включает 3 кампуса: Мафангшан, Юджитау и СауфЛейк, в общей сложности занимающих площадь 267 гектаров общей площадью зданий 1,95 млн м². В настоящее время в УТУ работают более 50 тыс. человек персонала и студентов, 24 академические школы, 4 Национальных технологических инновационных центра и 4 современные библиотеки с фондом в 3,61 млн изданий. С 2000 года УТУ удостоился 20 государственных национальных научных и технических премий, занимая первые позиции в рейтинге всех китайских университетов и колледжей. В 2019 году УТУ был внесен в рейтинги Times Higher Education World University Rankings, U.S. News Best Global Universities Rankings, Shanghai Jiao Tong University's Academic Ranking of World Universities and QS Asia University Rankings.

С момента образования Нового Китая УТУ подготовил более 600 тыс. высокопрофессиональных специалистов. В течение последних десяти лет процент впервые трудоустроенных выпускников остается свыше 95% и составляет около 55% от всех трудоустроенных выпускников в международном рейтинге «Топ 500 компаний и новых отраслей».

На протяжении многих лет УТУ сформировал отличительную идеологию системы образования с высокими идеалами «построения отличного университета для завоевания всемирного признания и восхищения», следуя девизу «быть нравственно непоколебимым, разносторонним в учении, стремящимся к совершенству», а также принципу «сделать воспитание студентов нашей сущностью, а академическое развитие – приоритетом». Университет воплощает образовательную концепцию «внедрение отличного образования, воспитание первоклассных кадров и создание прекрасной жизни». Руководствуясь Хартией УТУ, утвержденной Министерством образования, УТУ вовлечен в модернизацию системы государственного регулирования с целью занять свое место среди университетов мирового уровня с отличительными признаками.

Здание корпуса научного направления «Материаловедение и инженерное дело» (МИД) Уханьского технологического университета

Основанное в 1958 году в УТУ научное направление «Материаловедение и инженерное дело» (МИД) приоритетно поддерживалось государственной про-

граммой «211 проектов для университетов» («State 211 Project for Higher Education Universities») в период с 1995 по 2015 годы, а с 2016 года поддержка стала осуществляться через план развития КНР «Университеты мирового уровня и научные направления мирового уровня» («World-Class University & World-Class Discipline»). Рейтинг этого направления составляет A+ среди 172 ведущих университетов в Китае (№ 1 наравне с этим направлением в университетах Тцинхуа и Бейхан) в 4-ом раунде оценки, организованном Министерством образования в 2017 году, а также входит в топ 1% в международной системе Clarivate Analytics' Essential Science Indicators.

В развитие МИД вовлечены: 1 член Китайской академии наук, 3 члена Китайской инженерной академии, 3 члена Европейской академии, 1 член Бельгийской королевской академии, 1 член Международной академии керамики, 1 стипендиат Австралийской академии технологий и инженерии, 10 стипендиатов Королевского химического общества, Американского общества физики и Американского общества керамики. Также в МИД работают 23 китайских высокопрофессиональных сотрудника, некоторые из которых являются стипендиатами Национального фонда National Natural Science Foundation of China for Distinguished Young Scholars (аналогичен премии NSF Career Awards), и 22 китайских молодых специалистов.

Для содействия развитию научного направления МИД были основаны 2 государственных ключевых лаборатории: Государственная ключевая лаборатория передовых технологий синтеза и обработки материалов и Государственная ключевая лаборатория силикатных материалов для архитектуры. Первая лаборатория получила оценку «превосходно» среди 21 государственной ключевой лаборатории по МИД

в 2018 году. Помимо этого, были построены 2 государственных международных лаборатории для совместных исследований и 4 базы внедрения зарубежных компетенций как инновационного составляющего научной области (известный как «111 Project»).

Международная Школа материаловедения и инженерии

Международная школа материаловедения и инженерного дела (МШМИД) была включена в список «Сети международных образовательных центров» при поддержке Государственной администрации КНР по делам иностранных экспертов и Министерства образования КНР в июне 2015 года как одна из 16 международных школ по всей стране.

Руководствуясь «Национальной стратегией развития, ориентированной на инновации» и большой потребностью в реформировании национальной системы высшего образования, МШМИД стремится создать ведущее в мире направление МИД путем привлечения исследовательского и преподавательского состава высокого уровня, создания инновационной пилотной зоны обучения и формирования инновационной системы подготовки талантов. Руководствуясь идеями «сотрудничества предприятий, международной кооперации и сотрудничества в области исследований», МШМИД организовала 21 группу наставников под руководством ученых или видных профессоров, а также 4 междисциплинарные группы по обучению инновациям и предпринимательству.

Стремясь стать ведущими мировыми разработчиками строительных материалов и новых материалов в 21 веке, МШМИД оценивает инновационные способности как одну из ключевых возможностей





и проводит реформирование инновационной системы подготовки кадров в рамках программы бакалавриата, магистратуры и докторантуры, а также международной программы обучения. МШМИД предлагает студентам всеобъемлющую учебную программу, которая охватывает материаловедение, естественные науки, отраслевые энергетические науки, науки об окружающей среде, информатику и изучение передовых производственных технологий. Чтобы познакомить всех студентов с международным опытом, реализуются совместные программы обучения в сотрудничестве с ведущими мировыми университетами. Кроме того, при МШМИД создано несколько платформ для всестороннего развития студентов, таких как Форум выдающихся исследователей, Международный форум по видению будущего развития, Семинар оценки качества образования, Студенческое научное общество (СНО) материаловедения Уханьского технологического университета. СНО материаловедения пять лет подряд с 2018 по 2022 год удостоивается награды Chapter of Excellence Award.

Государственная стратегическая лаборатория перспективных технологий синтеза и обработки материалов (Уханьский технологический университет)

Государственная ключевая лаборатория перспективных технологий синтеза и обработки материалов была утверждена Государственной комиссией планирования развития в 1987 году. После государственной инспекции она была открыта для общественности в марте 1990 года. Лаборатория нахо-

дится в непосредственном ведении Министерства науки и технологий. В настоящее время профессор Гу Бинлинь, академик Китайской академии наук, является председателем академического Комитета лаборатории, а профессор Фу Чжэн И, академик Китайской инженерной академии, является директором лаборатории. Лаборатория расположена в Уханьском технологическом университете и является ключевой государственной лабораторией, специализирующейся в области новых материалов.

Факультет материаловедения и инженерного дела Уханьского технологического университета был классифицирован как первоклассное государственное ключевое научное направление, включенное в национальный проект «985», «Создание учебной программы мирового уровня», и получил оценку A+ в четвертом раунде национальной оценки научных направлений.

Стремясь к глобальным передовым исследованиям в области материаловедения и удовлетворяя основные национальные потребности, эта лаборатория представляет собой платформу мирового класса для технологии компаундирования и подготовки материалов, для разработки передовых композитных материалов для крупных национальных проектов и отраслей промышленности, а также для оказания поддержки на национальном стратегическом уровне. Лаборатория сообщила об оригинальных и систематических результатах исследований с международным участием в области трансформационных технологий, передовых новых материалов и междисциплинарных областей, и поэтому она возглавляет разработку нескольких стратегических передовых новых материалов

на международном уровне. Лаборатория способствует развитию первоклассных исследовательских талантов во всем мире посредством передовых научных исследований в области материаловедения и технологий. Кроме того, лаборатория создала культуру международных совместных инноваций и провела международные совместные исследования по принципу «win-win», тем самым укрепив международное влияние, привлекательность и сплоченность лаборатории. Лаборатория добилась исторического прорыва по оценке ключевых государственных лабораторий в области материаловедения.

Сосредоточившись на общем видении и целях, лаборатория фокусируется на создании и разработке многокомпонентных, разномасштабных и многослойных композитных материалов и теории проектирования материалов, изучение которых строится на основных исследовательских платформах, включающих технологию градиентных композитных материалов, технологию изготовления композитных материалов «в момент образования», нанокompозитную технологию и интегрированные инновации.

В настоящее время проводятся исследования пяти ключевых материалов, в том числе передовых композитных материалов для крупных национальных проектов и опорных отраслей, материалов для эффективного преобразования и хранения энергии для новых энергетических технологий, нанокompозитных биоматериалов для естественных наук, информационных функциональных материалов для информационных технологий и передовых новых материалов для трансформационных технологий. Таким образом, лаборатория установила следующие пять отличительных направлений исследований: градиентная композитная технология и новые материалы, технология изготовления композитных материалов «в момент образования» и новые материалы, нанокompозитная технология и новые материалы, преобразующая технология и передовые новые материалы, а также принципы композитных материалов и дизайн материалов.

В лаборатории работает активная и инновационная исследовательская группа, состоящая в основном из молодых исследователей и исследователей среднего возраста. 100 постоянных сотрудников, в том числе 1 академик Китайской академии наук, 2 академика Китайской инженерной академии, 1 академик Королевской академии наук и искусств Бельгии, 2 академика Европейской академии наук и искусств, 1 академик Австралийской инженерно-технологической академии, 1 академик Всемирной академии керамики, 12 исследователей национального уровня, 1 главный научный сотрудник Национальной программы «973», 5 стипендиатов национального фонда «Outstanding Youth Science Fund» и 30 стипендиатов

«Национального плана поддержки талантов» и т.д. Лаборатория активно поддерживает выдающихся ученых, которые приезжают и проводят совместные исследования по всему миру в университетах и исследовательских институтах мирового уровня. В последние годы лаборатория направила несколько выдающихся молодых ученых в международные университеты мирового уровня более чем на один год для проведения совместных исследований.

Лаборатория делает упор на глобальный академический обмен и сотрудничество. За последние пять лет мы приняли на работу 25 зарубежных ученых в качестве почетных и приглашенных профессоров в основных областях исследований с целью создания благоприятных условий работы для всемирно известных ученых и проведения совместных исследований в лаборатории.

Лаборатория наладила взаимовыгодное сотрудничество с Мичиганским университетом; Японским агентством аэрокосмических исследований (JAXA); Институтом материаловедения Университета Тохoku (Япония); Центром исследования материалов Оксфордского университета (Великобритания); Центром исследования композитов Калифорнийского университета (США) и Национальным институтом топливных элементов (Канада), а также с другими всемирно известными научно-исследовательскими учреждениями. Министерство науки и технологий создало «Международную совместную лабораторию передовых технологий синтеза и обработки материалов», которая является одной из первых 33 международных совместных лабораторий в Китае. Кроме того, Государственная администрация КНР по делам иностранных экспертов и Министерство образования совместно сформировали три научные базы, поддерживаемые Программой инноваций и развития талантов, а именно «Новые композитные материалы и передовые функциональные материалы», «Передовые технологии подготовки и прикладного проек-





тирования новых функциональных тонкопленочных материалов» и «Инновации и таланты для увеличения срока службы композитов». Опираясь на эти важные платформы международного сотрудничества, лаборатория осуществила несколько ключевых государственных проектов с международным сотрудничеством и добилась плодотворных результатов.

В настоящее время площадь лаборатории составляет 25 тыс. 350 м², с оснащением современным оборудованием для синтеза и обработки материалов, а также самыми современными приборами для анализа структуры материалов, характеристики и тестирования производительности. Общая оценочная стоимость оснащения лаборатории составляет приблизительно 430 млн юаней.

Знакомство с журналом *Interdisciplinary Materials*

Новый научный журнал *Interdisciplinary Materials* (ISSN: 2767-441X) был запущен Уханьским технологическим университетом совместно с John Wiley & Sons, Inc в декабре 2021 года. Первый выпуск журнала вышел в свет в январе 2022 года, публикация в журнале бесплатная в течение первых трех лет его существования.

Interdisciplinary Materials — это рецензируемый журнал открытого доступа с быстрой публикацией статей, фокусирующийся на междисциплинарных исследованиях между материаловедением и другими дисциплинами, такими как физика, химия, математика, механика, биология, энергетика, окружающая среда, информация, инженерия и т.д. Журнал стремится представлять информацию о передовых разработках в области науки и техники по всему миру.

Ожидается, что *Interdisciplinary Materials* будет использовать междисциплинарный, особый передовой и комплексный подход ко всем областям материаловедения, одновременно способствуя обмену идеями между учеными, занимающимися различными направлениями исследований. Аудитория журнала будет включать ученых-физиков, химиков, математиков, механиков, биологов, специалистов в области энергетики, окружающей среды, материаловедения, инженеров-теоретиков и практиков, а также политических деятелей.

Журнал *Interdisciplinary Materials* приглашает вас представить высококачественные, инновационные полноформатные исследовательские статьи, обзоры, точки зрения, комментарии и другой редакционный контент, представляющий общий интерес в области междисциплинарных исследований.

Контактная информация

Уханьский технологический университет

430070, Китай, провинция Хубей, г. Ухань,
район Хуншань, 122 Луоши Роуд,
Тел: 86-27-87884448; Факс: 86-27-87879466
E-mail: sklwt@whut.edu.cn
Контактные лица: Джао Сянг, Джоу Лихуа

R

Compressibility of the composite material with fiber filler and nanodimensional polyurethane matrix for road and hydro engineering construction

Victor G. Nazarov¹ , Alexander V. Dedov^{1*} , Elena S. Bokova² 

¹ Moscow Polytechnic University, Moscow, Russia

² Kosygin Russian State University, Moscow, Russia

* Corresponding author: e-mail: dedovs55@rambler.ru

ABSTRACT: Introduction. The aim of the research is to study the compressibility of composite materials obtained by varying the degree of impregnation of a non-woven needle-punched cloth with an aqueous dispersion of polyurethane. **Materials and research methods.** Non-woven needle-punched cloth made of polyethylene terephthalate fibers (TU 6-13-0204077-95-91) with a linear density of 0.33 tex (diameter 20–25 microns) was used as objects of research. For impregnation, an aqueous dispersion of anionic stabilized aliphatic polyetherurethane of the brand IMPRANIL DL 1380 (PRC) with a dry residue of 40% was used. The compressibility of canvases and composite materials was established using the ICH indicator according to GOST 577-68 with an accuracy of measuring the thickness of ± 0.001 mm. **Results and discussion.** An approach is proposed to establish the relationship between the degree of compressibility of composite materials and the load and to obtain an equation for predicting the degree of compressibility of composite materials from the degree of impregnation and load. Optimal loading conditions of the composite material with a minimum degree of compressibility has been established. **Conclusion.** The optimal degree of impregnation of a non-woven needle-punched fabric made of polyethylene terephthalate fibers with a diameter of 20–25 microns with polyurethane dispersion is 0.5.

KEYWORDS: non-woven needle-punched cloth, polyurethane dispersion, impregnation, composite material, compressibility.

FOR CITATION: Nazarov V.G., Dedov A.V., Bokova E.S. Compressibility of the composite material with fiber filler and nanodimensional polyurethane matrix for road and hydro engineering construction. *Nanotechnologies in Construction*. 2023; 15(1): 53–58. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2023-15-1-53-58>. – EDN: SGOZBC.

INTRODUCTION

Highly porous non-woven needle-punched fabrics made of synthetic fibers with a porosity coefficient of more than 0.8 [1–5] are used in road [6–9] and hydraulic engineering [10–13] construction and water drainage systems [14–17]. The general requirement for fabrics is high water permeability, which depends on the change in the porous structure when compressed by a layer of soil or road surface. The consequence of compression is a decrease in porosity and the permeability of the cloths [3–5].

When using composite materials obtained by impregnating fabrics with polymer dispersions [18], the compressibility decreases. The mechanical properties and permeability of composite materials depend on the degree of impregnation and on the distribution of polymer particles

in the cloth. The formation of a nanoscale thickness coating of polymer particles on the fibers surface increases the fibers rigidity, the connection of the fibers by “bridges” of polymer particles limits the movement of the fibers in the direction of the exposure direction [18, 19]. Moreover, with the predominant formation of the nanoscale coating on the fibers surface and connecting bridges, the macroscopic degree of fabric porosity does not change and the relatively high water permeability remains.

The condition for the coating formation on the fibers is their wetting with water and a high affinity between the dispersion polymer and the fiber-forming polymer, which is not achieved when synthetic rubbers are used to impregnate latex fabrics [19]. Water dispersions of polyurethanes have been proposed [20–22], which have a high affinity for polyethylene terephthalate [23–26]. However, the technological problems of obtaining composite mate-

rials with a given compressibility remain unsolved. Therefore, the aim of the work is to study the dependence of the composite material compressibility on the impregnation degree of fabrics made of polyethylene terephthalate fibers with a polyurethane dispersion.

METHODS AND MATERIALS

The objects of the study are the non-woven needle-punched fabrics made of polyethylene terephthalate fibers (TU 6-13-0204077-95-91) with a linear density of 0.33 tex and 20–25 μm diameter. The fibrous cloths were obtained with the mechanical formation technique [12] and were strengthened with needle-punching density of 180 cm^{-2} [27]. The thickness, the surface and the bulk density of the fabric were 2.5 ± 0.1 mm, 0.25 ± 0.02 kg/m^2 and 95 ± 5 kg/m^3 respectively. The experimental samples' mass was determined using electronic scales with a weighing accuracy of ± 0.002 g. The samples' thickness was determined according to GOST 12023-93 using a thickness gauge with a division value of 0.01 mm according to GOST 11358-70.

We used for impregnation a water dispersion of an anionic stabilized aliphatic polyetherurethane (IMPRA-NIL DL 1380 (China)) with a dry residue of 40%. The samples were immersed in a dispersion filled container and rolled for 3–5 min at room temperature. Then the samples were removed from the container, kept on a metal mesh until the dispersion completely drained and rolled between the rollers with a half of the cloth thickness gap. The impregnation degree was varied by diluting dispersion with different dry residue using the distilled water. The heat treatment of the impregnated cloths was carried out at a temperature of 90°C. The composite materials' impregnation degree (C_M , rel. units) was calculated from the expression:

$$C_M = \frac{m_1 - m}{m}, \quad (1)$$

where m_1 and m (kg) are the samples' mass after and before the impregnation.

The compressibility of the fabrics was determined using a dial indicator according to GOST 577-68 with a thickness measurement accuracy of ± 0.001 mm. The composite material compressibility degree (ε) was calculated as:

$$\varepsilon = \frac{d - d_p}{d}, \quad (2)$$

where d (m) is the thickness of the composite material; d_p (m) is the thickness of the composite material under pressure P (kPa).

It follows from (2) that at the ultimate strain of the cloth and composite material (or when the condition $d_p \rightarrow 0$), $\varepsilon \rightarrow 1$.

The fabrics compressibility degree was determined as the result of five measurements averaging. Under the compression strength of 20 kPa the maximum relative error was $\pm 7\%$. And the relative measurement error decreased with the compression strength growing.

RESULTS AND DISCUSSION

The effect of pressure on the compressibility of composite materials of various degrees of impregnation.

Dependences of ε on P are shown in Fig. 1.

The obtained dependences of ε on P (Fig. 1) are described by equation:

$$\varepsilon = a - bP^2 + cP^3. \quad (3)$$

A significant number of variables (a , b , kPa^{-2} and c , kPa^{-3}) reduces the criterion value of Equation 3. We have found that in the coordinate system $\varepsilon - P^{0.5}$, the dependences of ε on P are transformed into linear ones (Fig. 2) and are described as:

$$\varepsilon = k_p \times P^{0.5} \quad \varepsilon < 1, \quad (4)$$

where k_p is the dimension coefficient, kPa^{-1} , which corresponds to the compressibility degree of the composite material at 1 kPa pressure. The smaller the k_p coefficient, the higher the compressive resistance of the composite material.

The dependence of k_p on C_M was obtained using two assumptions. Firstly, the greater the impregnation degree, the lower the compressibility degree of the composite

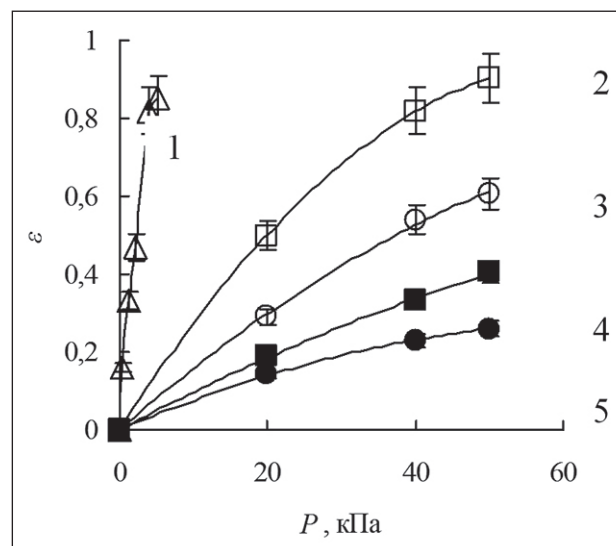


Fig. 1. Dependences of the compressibility degree on pressure for the fabric (1) and the composite material with the degree of impregnation 0,18 (2), 0,27 (3), 0,87 (4) and 1.16 (5)

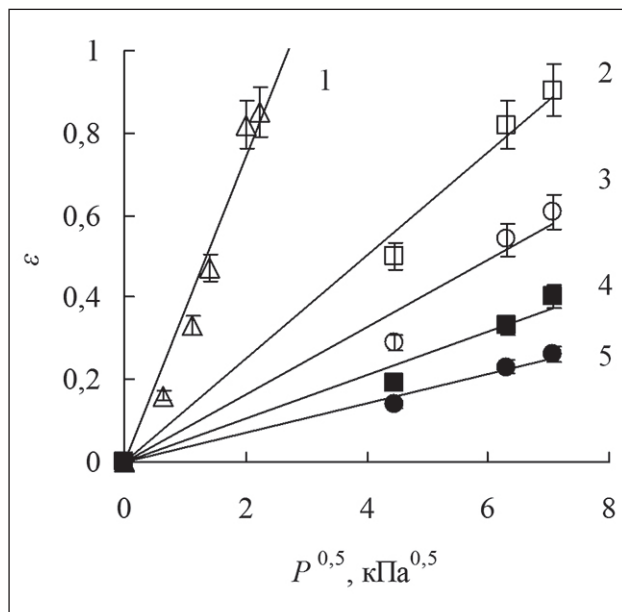


Fig. 2. Dependences of the compressibility degree on the nominal pressure for the fiber (1) and the composite material with the degree of impregnation 0,18 (2), 0,27 (3), 0,87 (4) and 1.16 (5)

material, which leads to an inverse proportionality between k_p and C_M . Secondly, with the impregnation degree tending to the limit value when all the fiber pores are filled with polymer, the obtained material's compressibility degree tends to zero.

The influence of the degree of impregnation on the compressibility of composite materials.

The dependence of k_p on $1/C_M$ is shown in Fig. 3.

The dependence k_p on $1/C_M$ has a linear form (Fig. 3) and with a correlation coefficient of 0.9 is described by the equation:

$$k_p = 0.023(1/C_M). \quad (5)$$

Replacing the coefficient k_p in equation 4 with equation 5, we obtained an equation for predicting the compressibility degree of a composite material with a given impregnation degree and known pressure:

$$\varepsilon = (0.023/C_M)P^{0.5}. \quad (6)$$

The influence of the degree of impregnation and pressure on the compressibility of composite materials.

The graphical solution of Equation 5 for the given C_M from 0.01 to 1 and P from 1 to 100 kPa is shown in Fig. 4.

A significant decrease in the compressibility degree of the composite material is observed with an increase in the impregnation degree from 0 to 0.5. With the impregnation

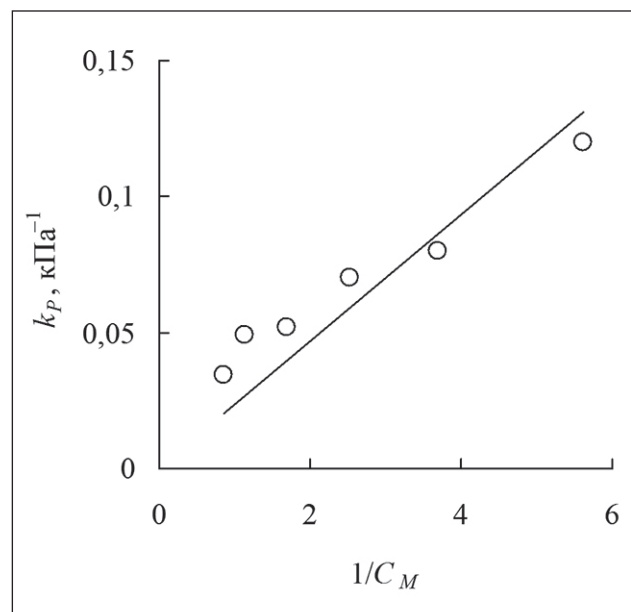


Fig. 3. Dependence of the k_p coefficient on the inverse value of the impregnation degree

degree from 0.5 to 1.0, the compressibility degree practically does not depend on the polyurethane content in the composite material. So, for a composite material with the impregnation degree of 0.01, in comparison with a material with the impregnation degree of 0.5 with a pressure of 1 kPa, the compressibility degree decreases from 0.9 to 0.05, and with a pressure of 100 kPa – from 1 to 0.55, respectively (Fig. 4).

Porous structure of composite materials.

Micrographs of a composite material with an impregnation degree of less than 0,5 are shown in Fig. 5.

Visual analysis shows that with the impregnation degree less than 0.5, bridges between the fibers don't form. The polyurethane particles form coating on the fibers surface, the thickness and defectiveness of which depend on the impregnation degree. At the impregnation degree of 0.18 the coating has a thickness of approximately 200–500 nm with a high defectiveness (Fig. 5a). With an increase in the coating thickness up to 1000 nm for materials with an impregnation degree of 0.27 the coating defectiveness decreases (Fig. 5b), and for a material with an impregnation degree of 0.48, a monolithic coating is obtained (Fig. 5c). However, compared to the fabric, the composite materials compressibility with an impregnation degree of less than 0.5 decreases slightly.

The decrease in the composite materials compressibility with an impregnation degree of more than 0.5 is a consequence of the formation of bridges between the fibers (Fig. 6, a and b).

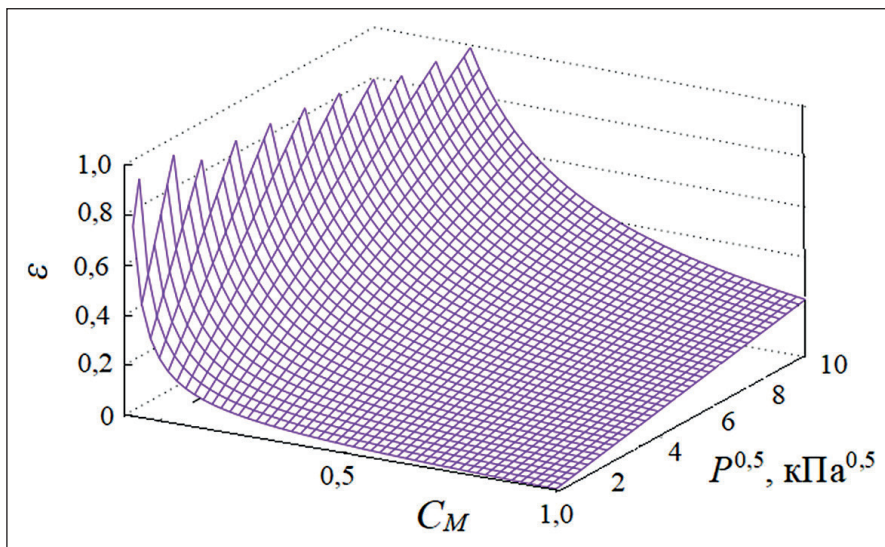


Fig. 4. Dependences of the compressibility degree of composite materials on the impregnation degree and pressure

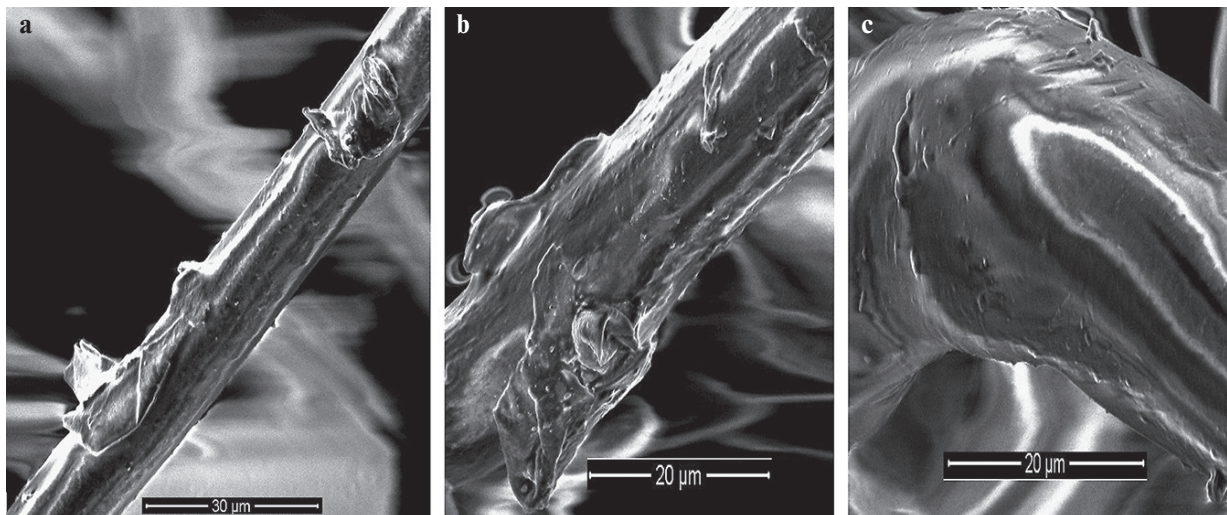


Fig. 5. Micrographs of the fibers surface of composite materials with a impregnation degree of 0,18 (a), 0,27 (b) and 0,48 (c)

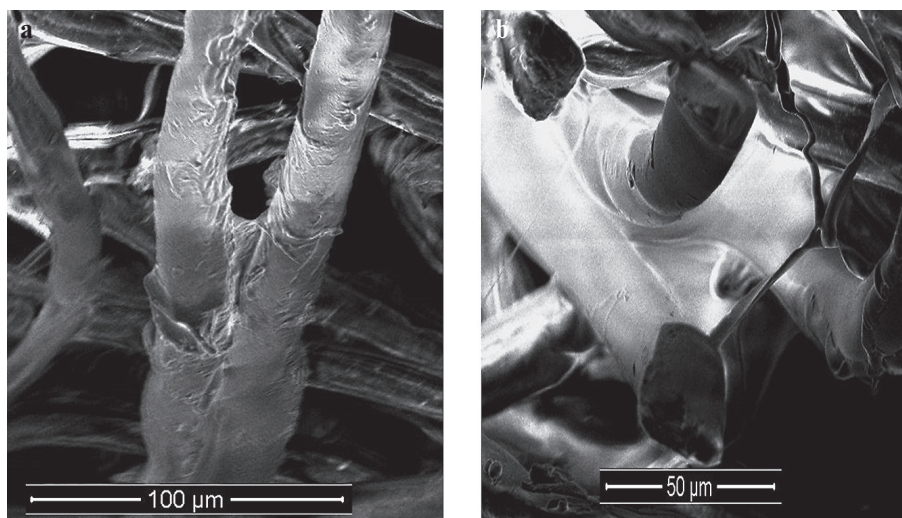


Fig. 6. Micrographs of the fiber surface of composite materials with an impregnation degree of 0,87 (a) and 1,16 (b)

At the impregnation degree of 0.87, bridges connect adjacent fibers (Fig. 6a), and at the impregnation degree of 1.16, several fibers are connected (Fig. 6b).

CONCLUSION

- Composite materials with compressibility sufficient for practical use in road and hydraulic engineering construction equal to 0.5 are obtained at the impregnation degree with water dispersion of polyurethane of a non-woven needle-punched fabric made of polyethylene terephthalate fibers with a diameter of 20–25 microns;
- Composite materials with an impregnation degree of 0.5 are recommended for use in road and hydraulic engineering construction at a pressure of less than 36 kPa, at which the material compressibility degree is not more than 0.2;
- Composite materials compressibility decreases when connecting fibers with bridges of polymer particles, whereas the polymer coating formation on the fibers surface practically does not affect compressibility.

REFERENCES

1. Dubrovski P. D., Brezocnik M. The modelling of porous properties regarding PES/CV-blended nonwoven wipes. *Fibers and Polymers*. 2012; 13 (4): 363–370.
2. Thirumurugan V., Kumar M. R. Design of an Instrument to Determine the Acoustic Characteristics of Non Wovens Made from Recycled Polyester, Jute and Flax. *Fibers and Polymers*. 2020; 21(12): 3009–3015.
3. Nazarov V.G., Dedov A.V. Influence of the processing mode of nonwoven needle-punched materials on air filtration. *Fibre Chemistry*. 2021; 53(2): 143–148.
4. Nazarov V.G., Dedov A.V. Influence of the processing of non-woven needle-punched materials on the air flow mode. *Fibre Chemistry*. 2022; 53(5): 317–320.
5. Nazarov V.G., Dedov A.V. Application of the linear filtration law for predicting air permeability of non-woven needle-punched fabrics. *Fibre Chemistry*. 2022; 53(5): 321–325.
6. Nithin S., Rajagopal K., Veeraragavan A. State-of-the Art Summary of Geosynthetic Interlayer Systems for Retarding the Reflective Cracking. *Indian Geotechnical J.* 2015; 45(4): 472–487.
7. Al Qurishee M. Application of geosynthetics in pavement design. *Int. Res. J. Eng. Technol.* 2017; 4(7):1–7.
8. Alimohammadi H., Schaefer V. R., Zheng J., Li H. Performance evaluation of geosynthetic reinforced flexible pavement: a review of full-scale field studies. *Inter. J. Pavement Res. Technol.* 2021; 14(1): 30–42.
9. Anusudha V., Sunitha V., Mathew S. Performance of coir geotextile reinforced subgrade for low volume roads. *Inter. J. Pavement Res. Technol.* 2021; 14.(2): 213–221.
10. Makarov A. G., Pereborova N. V., Vagner V. I., Egorova M. A., Klimova N. S. Spectral Analysis of Viscoelastic Creep of Nonwoven Geotextiles. *Fibre Chem.* 2018; 50(5): 378–382.
11. Tian D., Xie Q., Fu X., Zhang J. Experimental study on the effect of fine contents on internal erosion in natural soil deposits. *Bulletin of Engineering Geology and the Environment*. 2020; 79(8): 4135–4150.
12. Esinovskiy V. A., Medvedkina I. R., Muravyov A. V., Fedotov A. A. Application of Incomat® Concrete-Filled Shells in the Construction and Repair of the Fastening of Slopes of Navigable Rivers and Channels on Inland Waterways. *Power Technology and Engineering*. 2021; 55. №4. P.360–366.
13. Kumar S., Roy L. B. Rainfall Induced Geotextile Reinforced Model Slope Embankment Subjected to Surcharge Loading: A Review Study. *Archives of Computational Methods in Engineering*. 2022; 29(4). 3203–3221.
14. Tavangarrad A. H., Mohebbi B., Hassanizadeh S. M., Rosati R., Claussen J., Blümich B. Continuum-Scale Modeling of Liquid Redistribution in a Stack of Thin Hydrophilic Fibrous Layers. *Transport in Porous Media*. 2018; 122(9): 203–219.
15. Vieira da Silva J., Lodi P. C. Evaluation of Superficial and Internal Clogging of Geotextiles. *Inter. J. Civil Engineering*. 2020; 18(1): 1125–1137.
16. Roy R., Chatterjee M., Ishtiaque S. M. Low Velocity Impact Performance and Puncture Resistance of Non-woven Geotextiles with the Change of Process Parameters. *Fibers and Polym.* 2020; 21(1):188–195.
17. Lysova M. A., Gruzintseva N. A., Gusev B. N. Establishment of Quality Indicators for Nonwoven Geosynthetic Fabrics According to Their Operational Functions. *Russian J. General Chem.* 2021; 91(7) 1213–1217.
18. Nazarov V.G., Dedov A.V. Permeability of composition fiber materials//Inorganic Materials: Applied Research. 2022. V.13. №1. P. 111–115.

19. Dedov A. V., Nazarov V. G. Mechanical Properties of Composite Materials Based on Latex-Impregnated Needle-Punched Nonwoven Fabrics from Fibers of Different Nature. *Inorganic Materials: Applied Research January*. 2018; 9(1) 47–51.
20. Lokhande G. P., Chambhare S. U., Jagtap R. N. Anionic water-based polyurethane dispersions for antimicrobial coating application. *Polym. Bulletin*. 2017; 74(11): 4781–4798.
21. Zhang F., Wei X. Study of ionic/nonionic polyurethane dispersions with high solid content and low viscosity using a complex hydrophilic chain-extending agent. *J. Coatings Technol. Research*. 2018; 15(1): 141–148.
22. Mestry S. U., Khuntia S. P., Mhaske S. T. Correction to: Development of waterborne polyurethane dispersions (WPUDs) from novel cardanol based reactive dispersing agent. *Polym. Bulletin*. 2021; 78(1): 6835–6840.
23. Herbolt A. F., Sturm M. T., Schuhen K. A new approach for the agglomeration and subsequent removal of polyethylene, polypropylene, and mixtures of both from freshwater systems – a case study. *Environmental Sci. and Pollution Res*. 2018; 25(1-3): 15226–15234.
24. Nazmul Islam G. M., Ali A., Collie S. Textile sensors for wearable applications: a comprehensive review. *Cel-lulose*. 2020; 27(8): 6103–6131.
25. Dedov A.V., Babushkin S.V., Platonov A.V., Kondratov A.P., Nazarov V.G. Sorptive properties of nonwoven materials. *Fibre Chem*. 2001; 33(5): 56–58.
26. Dedov A.V., Nazarov V.G. Processed Nonwoven Needle-punched Materials with Increased Strength. *Fibre Chem*. 2015; 47(2): 121–125.
27. Nega B. F., Pierce R. S., Yi X., Liu X. Characterization of Mechanical and Damping Properties of Carbon. Jute Fibre Hybrid SMC Composites. *Appl. Composite Materials*. 2022; 29(10): 1637–1651.

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Viktor G. Nazarov – Dr. Sci. (Eng.), Professor of the Department of Innovative Materials of Print Media Industry, Moscow Polytechnic University, Moscow, Russia, 110505n@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-7243-9739>

Alexander V. Dedov – Dr. Sci. (Eng.), Professor of the Department of Innovative Materials of Print Media Industry, Moscow Polytechnic University, Moscow, Russia, dedovs55@rambler.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9636-9467>

Elena S. Bokova – Dr. Sci. (Eng.), Professor of the Department of Chemistry and Technology of Polymer Materials and Nanocomposites of the Kosygin Russian State University, Moscow, Russia, esbokova@ya.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7769-9639>

CONTRIBUTION OF THE AUTHORS

Viktor G. Nazarov – scientific guidance, research concept, drawing up a plan of experimental work, conclusions of the article.

Alexander V. Dedov – conducting experimental work, processing the results of the experiment, writing the source text.

Elena S. Bokova – participation in the development of a scientific research program, revision of the text, conclusions of the article.

The authors declare no conflict of interest.

The article was submitted 03.01.2023; approved after reviewing 23.01.2023; accepted for publication 27.01.2023.

Научная статья

УДК 677.529

<https://doi.org/10.15828/2075-8545-2023-15-1-53-58>

CC BY 4.0

Сжимаемость композиционного материала с волокнистым наполнителем и наноразмерной полиуретановой матрицей для дорожного и гидротехнического строительства

Виктор Геннадьевич Назаров¹ , Александр Васильевич Дедов^{1*} , Елена Сергеевна Бокова² 

¹ Московский политехнический университет, Москва, Россия

² Российский государственный университет имени А.Н. Косыгина, Москва, Россия

* Автор, ответственный за переписку: e-mail: dedovs55@rambler.ru

АННОТАЦИЯ: Введение. Целью работы является исследование сжимаемости композиционных материалов, полученных при варьировании степени пропитки нетканого иглопробивного полотна водной дисперсией полиуретана. **Материалы и методы исследования.** В качестве объектов исследования использовали нетканое иглопробивное полотно, изготовленное из полиэтилентерефталатных волокон (ТУ 6-13-0204077-95-91) с линейной плотностью 0,33 текс (диаметром 20–25 мкм). Для пропитки использовали водную дисперсию анионного стабилизированного алифатического полиэфируретана марки IMPRANIL DL 1380 (КНР) с сухим остатком 40%. Сжимаемость полотен и композиционных материалов устанавливали при использовании индикатора ИЧ по ГОСТ 577-68 с точностью измерения толщины $\pm 0,001$ мм. **Результаты и их обсуждение.** Предложен подход, связанный с установлением зависимости между степенью сжимаемости композиционных материалов и нагрузкой с получением уравнения для прогнозирования степени сжимаемости композиционных материалов от степени пропитки и нагрузки. Установлены оптимальные условия нагружения композиционного материала с минимальной степенью сжимаемости. **Заключение.** Оптимальная степень пропитки нетканого иглопробивного полотна из полиэтилентерефталатных волокон диаметром 20–25 мкм дисперсией полиуретана составляет 0,5.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: нетканое иглопробивное полотно, водная дисперсия полиуретана, пропитка, композиционный материал, сжимаемость.

ДЛЯ ЦИТИРОВАНИЯ: Назаров В.Г., Дедов А.В., Бокова Е.С. Сжимаемость композиционного материала с волокнистым наполнителем и наноразмерной полиуретановой матрицей для дорожного и гидротехнического строительства // Нанотехнологии в строительстве. 2023. Т. 15, № 1. С. 53–58. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2023-15-1-53-58>. – EDN: SGOZBC.

ВВЕДЕНИЕ

Высокопористые нетканые иглопробивные полотна из синтетических волокон с коэффициентом пористости более 0,8 [1–5] используются в дорожном [6–9] и гидротехническом [10–13] строительстве и системах дренажа воды [14–17]. Общим требованием к полотнам является высокая проницаемость по воде, которая зависит от изменения пористой структуры при сжатии полотен слоем грунта или дорожного покрытия. Следствием сжатия является уменьшение пористости и снижение проницаемости полотен [3–5].

При использовании композиционных материалов, полученных пропиткой полотен дисперсиями полимеров [18], сжимаемость уменьшается. Механические свойства и проницаемость композиционных материалов зависят от степени пропитки и распределения частиц полимера в полотне. Формирование на поверхности волокон оболочки наноразмерной толщины из частиц полимера увеличивает жесткость волокон, соединение волокон между собой «мостиками» из частиц полимера ограничивает перемещение волокон в направлении действия механической нагрузки [18, 19]. Кроме того, при преимущественном формировании нано-

© Назаров В.Г., Дедов А.В., Бокова Е.С., 2023

размерных оболочек на поверхности волокон и мостиков, соединяющих волокна, пористая структура композиционных материалов соответствует пористой структуре полотен с сохранением относительно высокой проницаемости по воде.

Условием формирования оболочки на волокнах является смачивание их поверхности водой и высокое сродство между полимером дисперсии и волокнообразующим полимером, что не достигается при использовании для пропитки полотен латексов синтетических каучуков [19]. Предложены водные дисперсии полиуретанов [20–22], которые имеют высокое сродство к полиэтилентерефталату [23–26]. Однако остаются нерешенными технологические задачи получения композиционных материалов с заданной сжимаемостью. Поэтому целью работы является исследование зависимости сжимаемости композиционного материала от степени пропитки полотен из полиэтилентерефталатных волокон дисперсией полиуретана.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве объектов исследования использовали нетканое иглопробивное полотно, изготовленное из полиэтилентерефталатных волокон (ТУ 6-13-0204077-95-91) с линейной плотностью 0,33 текс (диаметром 20–25 мкм). Волокнистые холсты получали механическим способом формирования [12], холст упрочняли при плотности основного прокалывания 180 см^{-2} с получением полотна [27]. Поверхностная плотность полотна составила $0,25 \pm 0,02 \text{ кг/м}^2$, толщина – $2,5 \pm 0,1 \text{ мм}$ и объемная плотность – $95 \pm 5 \text{ кг/м}^3$. Массу образцов полотен и композиционных материалов определяли при использовании электронных весов с точностью взвешивания $\pm 0,002 \text{ г}$, а толщину образцов полотен и композиционных материалов – по ГОСТ 12023-93 с применением толщиномера по ГОСТ 11358-70 с ценой деления 0,01 мм.

Для пропитки использовали водную дисперсию анионного стабилизированного алифатического полиэфируретана марки IMPRANIL DL 1380 (КНР) с сухим остатком 40%. Образец погружали в заполненную дисперсией емкость и прокатывали валиком в течение 3–5 мин при комнатной температуре. После извлечения из емкости образец выдерживали на металлической сетке до полного стекания дисперсии и прокатывали между валами с зазором, равным половине толщины полотен. Степень пропитки варьировали использованием дисперсии различного сухого остатка, что достигали разбавлением дисперсии дистиллированной водой. Термообработку пропитанных полотен выполняли при температуре 90°C . Степень пропитки (C_M , отн. ед.) композиционных материалов рассчитывали из выражения:

$$C_M = \frac{m_1 - m}{m}, \quad (1)$$

где m_1 и m – масса образца после и до пропитки соответственно, кг.

Сжимаемость полотен и композиционных материалов устанавливали при использовании индикатора ИЧ по ГОСТ 577-68 с точностью измерения толщины $\pm 0,001 \text{ мм}$. Степень сжимаемости композиционных материалов (ε) рассчитывали из уравнения:

$$\varepsilon = \frac{d - d_p}{d}, \quad (2)$$

где d – толщина композиционного материала (м); d_p – толщина композиционного материала (м) под действием давления P (кПа).

Из уравнения 2 следует, что при предельной деформации полотна и композиционного материала или при выполнении условия $d_p \rightarrow 0$, $\varepsilon \rightarrow 1$.

Степень сжимаемости полотна и композиционного материала определяли как среднее из пяти измерений. При нагрузке 20 кПа максимальная относительная ошибка составила $\pm 7\%$ и при возрастании нагрузки относительная ошибка измерений снижалась.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Влияние давления на сжимаемость композиционных материалов различной степени пропитки.

Зависимости ε от P представлены на рис. 1.

Полученные зависимости ε от P (рис. 1) описываются степенными уравнениями общего вида:

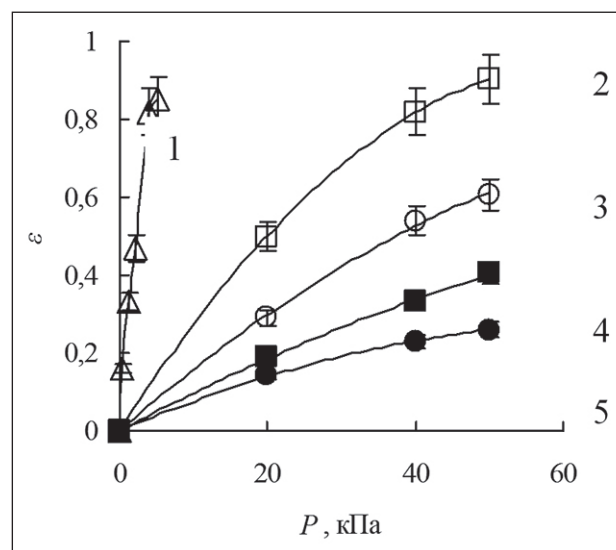


Рис. 1. Зависимости степени сжимаемости полотна (1) и композиционного материала со степенью пропитки 0,18 (2), 0,27 (3), 0,87 (4) и 1,16 (5) от давления

$$\varepsilon = a - bP^2 + cP^3. \quad (3)$$

Значительное число переменных (a , b , кПа^{-2} и c , кПа^{-3}) снижает критериальную ценность уравнения 3, что связано с тем, что для прогнозирования сжимаемости различных композиционных материалов необходимо определить зависимости переменных уравнения. Нами установлено, что в системе координат $\varepsilon - P^{0.5}$ зависимости ε от P трансформируются в линейные (рис. 2) и описываются уравнениями общего вида:

$$\varepsilon = k_p \times P^{0.5} \text{ при } \varepsilon < 1, \quad (4)$$

где k_p – коэффициент размерности, кПа^{-1} , который соответствует степени сжимаемости композиционного материала при нагрузке 1 кПа. Чем меньше коэффициент k_p , тем выше сопротивление композиционного материала сжатию.

Зависимость k_p от C_M получили при использовании двух допущений. Во-первых, чем больше степень пропитки, тем меньше степень сжимаемости композиционного материала, что приводит к обратно пропорциональной зависимости между k_p и C_M . Во-вторых, при степени пропитки, которая стремится к предельной величине, при которой все поры полотна заполнены полимером, получают материал, степень сжимаемости которого стремится к нулю. Таким образом, зависимость k_p от $1/C_M$ выходит из начала координат.

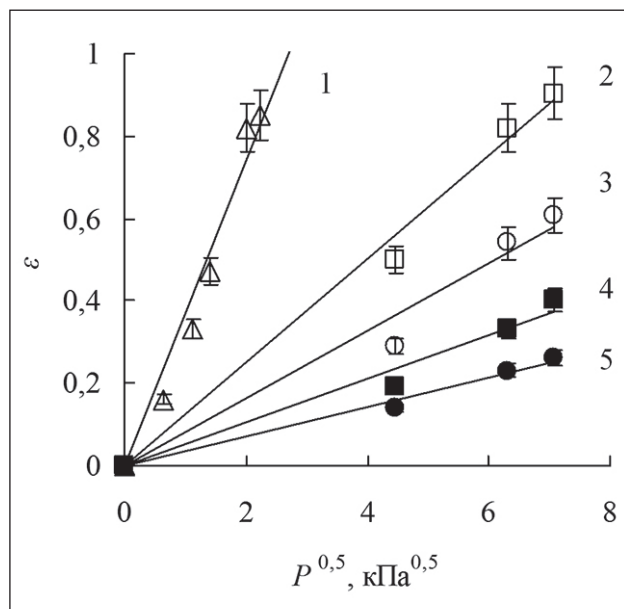


Рис. 2. Зависимости степени сжимаемости полотна (1) и композиционного материала со степенью пропитки 0,18 (2), 0,27 (3), 0,87 (4) и 1,16 (5) от условного давления

Влияние степени пропитки на сжимаемость композиционных материалов.

Зависимость k_p от $1/C_M$ представлена на рис. 3.

Зависимость k_p от $1/C_M$ (рис.3) имеет линейный вид и со степенью корреляции 0,9 описывается уравнением:

$$k_p = 0.023(1/C_M). \quad (5)$$

Заменяя в уравнении 4 коэффициент k_p на уравнение 5, получили уравнение для прогнозирования степени сжимаемости композиционного материала с заданной степенью пропитки и при действии известного давления:

$$\varepsilon = (0.023/C_M)P^{0.5}. \quad (6)$$

Влияние степени пропитки и давления на сжимаемость композиционных материалов

Графическое решение уравнения 5 при заданных значениях C_M от 0,01 до 1 и P от 1 до 100 кПа представлено на рис.4.

Значительное снижение степени сжимаемости композиционного материала наблюдается при возрастании степени пропитки от 0 до 0,5. При степени пропитки от 0,5 до 1,0 степень сжимаемости практически не зависит от содержания полиуретана в композиционном материале. Так, по сравнению с композиционным материалом с минимально при-

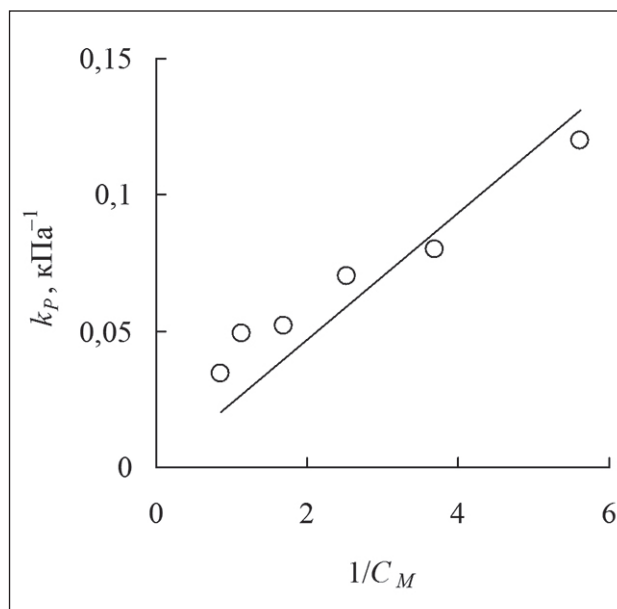


Рис. 3. Зависимость коэффициента k_p от обратной величины степени пропитки

нятой при решении уравнения 5 степенью пропитки, равной 0,01, при степени пропитки 0,5 и нагрузке 1 кПа степень сжимаемости снижается с 0,9 до 0,05, а при нагрузке 100 кПа – с 1 до 0,55 соответственно (рис. 4).

Пористая структура композиционных материалов.

Микрофотографии композиционного материала при степени пропитки менее 0,5 представлены на рис. 5.

Визуальный анализ показывает, что при степени пропитки менее 0,5 мостики между волокнами не образуются. Частицы полиуретана образуют оболочки на поверхности волокон, толщина и дефектность которых зависит от степени пропитки. При степени пропитки 0,18 наблюдается высокая дефектность оболоч-

ки толщиной приблизительно 200–500 нм (рис. 5а). При возрастании толщины оболочки до 1000 нм для материалов со степенью пропитки 0,27 дефектность оболочки снижается (рис. 5б), а для материала со степенью пропитки 0,48 получена монолитная оболочка (рис. 5в). Однако по сравнению с плотным сжимаемостью композиционных материалов со степенью пропитки менее 0,5 уменьшается незначительно.

Снижение сжимаемости композиционных материалов со степенью пропитки более 0,5 является следствием образования мостиков между волокнами (рис. 6, а и б).

При степени пропитки 0,87 мостики соединяют между собой соседние волокна (рис. 6а), а при степени пропитки 1,16 соединяется несколько волокон (рис. 6б).

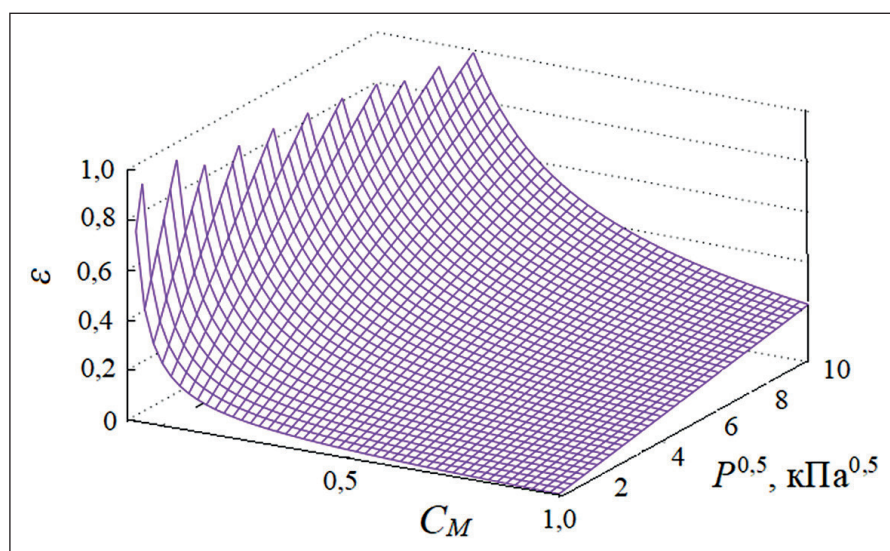


Рис. 4. Зависимости степени сжимаемости композиционных материалов от степени пропитки и условного давления

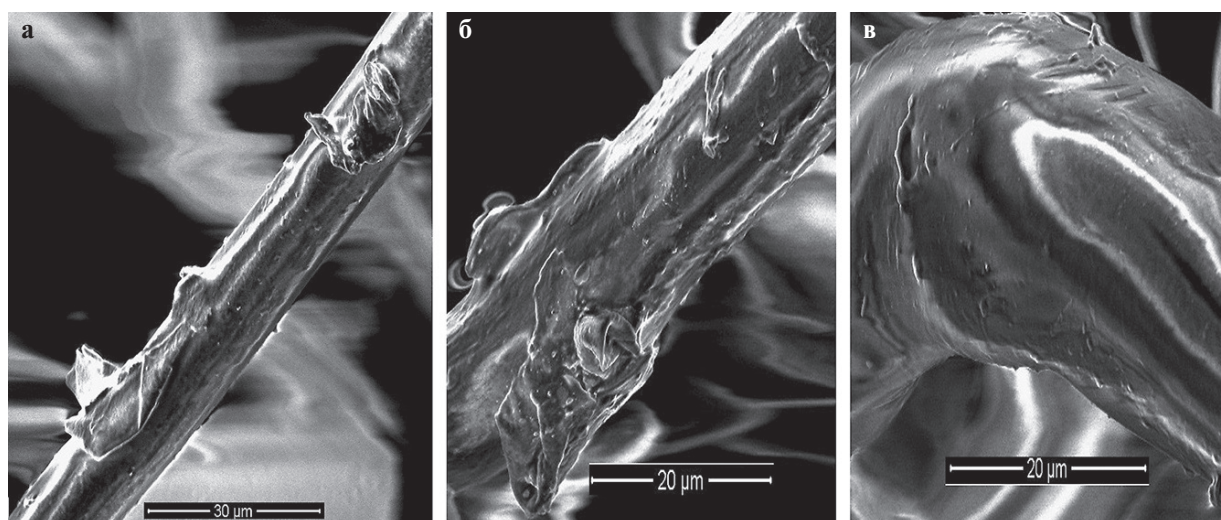


Рис. 5 Микрофотографии поверхности волокон композиционных материалов со степенью пропитки 0,18 (а), 0,27 (б) и 0,48 (в)

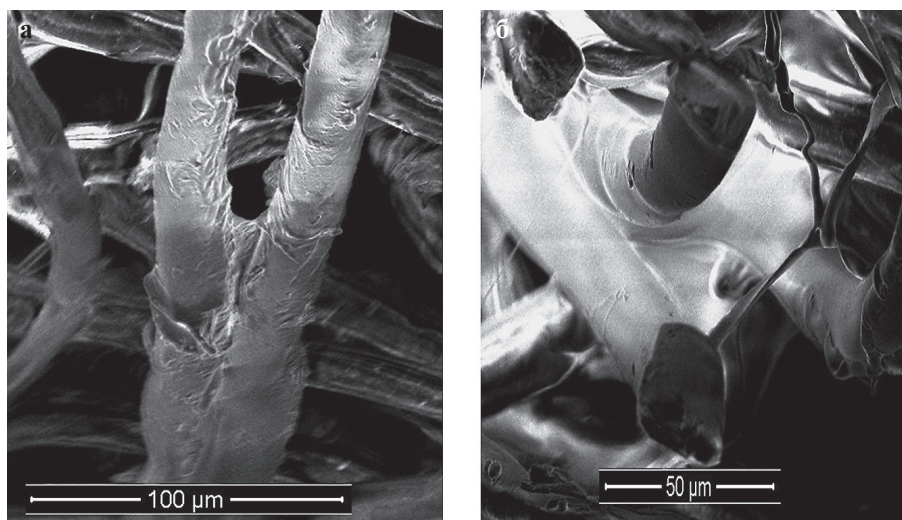


Рис. 6 Микрофотографии поверхности волокон композиционных материалов со степенью пропитки 0,87 (а) и 1,16 (б)

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

- Композиционные материалы с достаточной для практического использования в дорожном и гидротехническом строительстве сжимаемостью получены при степени пропитки водной дисперсией полиуретана нетканого иглопробивного полотна из полиэтилентерефталатных волокон диаметром 20–25 мкм, равной 0,5;
- Композиционные материалы со степенью пропитки 0,5 рекомендуется использовать в дорожном и гидротехническом строительстве при давлении менее 36 кПа, при которой степень сжимаемости материала составляет не более 0,2;
- Сжимаемость композиционных материалов уменьшается при соединении волокон мостиками из частиц полимера, тогда как образование на поверхности волокон полимерных оболочек практически не влияет на сжимаемость.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Dubrovski P. D., Brezocnik M. The modelling of porous properties regarding PES/CV-blended nonwoven wipes//Fibers and Polymers. 2012. V.13. №4. P.363–370
2. Thirumurugan V., Kumar M. R. Design of an Instrument to Determine the Acoustic Characteristics of Non Wovens Made from Recycled Polyester, Jute and Flax//Fibers and Polymers. 2020. V.21. №12. P.3009–3015
3. Nazarov V.G., Dedov A.V. Influence of the processing mode of nonwoven needle-punched materials on air filtration//Fibre Chemistry. 2021. V. 53. № 2. P.143–148
4. Nazarov V.G., Dedov A.V. Influence of the processing of non-woven needle-punched materials on the air flow mode//Fibre Chemistry. 2022. V. 53. № 5. P. 317–320
5. Nazarov V.G., Dedov A.V. Application of the linear filtration law for predicting air permeability of non-woven needle-punched fabrics//Fibre Chemistry. 2022. V. 53. № 5. P. 321–325
6. Nithin S., Rajagopal K., Veeraragavan A. State-of-the Art Summary of Geosynthetic Interlayer Systems for Retarding the Reflective Cracking//Indian Geotechnical J. 2015. V.45. №4. P.472–487
7. Al Qurishee M. Application of geosynthetics in pavement design//Int. Res. J. Eng. Technol. 2017. V.4. №7. P.1–7
8. Alimohammadi H., Schaefer V. R., Zheng J., Li H. Performance evaluation of geosynthetic reinforced flexible pavement: a review of full-scale field studies// Inter. J. Pavement Res. Technol. 2021. V.14. №1. P.30–42
9. Anusudha V., Sunitha V., Mathew S. Performance of coir geotextile reinforced subgrade for low volume roads//Inter. J. Pavement Res. Technol. 2021. V.14. №2. P.213–221
10. Makarov A. G., Pereborova N. V., Vagner V. I., Egorova M. A., Klimova N. S. Spectral Analysis of Viscoelastic Creep of Nonwoven Geotextiles//Fibre Chem. 2018. V.50. №5. P.378–382
11. Tian D., Xie Q., Fu X., Zhang J. Experimental study on the effect of fine contents on internal erosion in natural soil deposits//Bulletin of Engineering Geology and the Environment 2020. V.79. №8. P.4135–4150
12. Esinovskiy V. A., Medvedkina I. R., Muravyov A. V., Fedotov A. A. Application of Incomat® Concrete-Filled Shells in the Construction and Repair of the Fastening of Slopes of Navigable Rivers and Channels on Inland Waterways//Power Technology and Engineering 2021. V.55. №4. P.360–366

13. Kumar S., Roy L. B. Rainfall Induced Geotextile Reinforced Model Slope Embankment Subjected to Surcharge Loading: A Review Study//Archives of Computational Methods in Engineering. 2022. V.29. №4. P.3203–3221
14. Tavangarrad A. H., Mohebbi B., Hassanizadeh S. M., Rosati R., Claussen J., Blümich B. Continuum-Scale Modeling of Liquid Redistribution in a Stack of Thin Hydrophilic Fibrous Layers//Transport in Porous Media 2018. V.122. №9. P.203–219
15. Vieira da Silva J., Lodi P. C. Evaluation of Superficial and Internal Clogging of Geotextiles//Inter. J. Civil Engineering 2020. V.18. №1. P.1125–1137
16. Roy R., Chatterjee M., Ishtiaque S. M. Low Velocity Impact Performance and Puncture Resistance of Nonwoven Geotextiles with the Change of Process Parameters//Fibers and Polym. 2020. V.21. №1. P.188–195
17. Lysova M. A., Gruzintseva N. A., Gusev B. N. Establishment of Quality Indicators for Nonwoven Geosynthetic Fabrics According to Their Operational Functions//Russian J. General Chem. 2021. V.91. №7. P.1213–1217
18. Nazarov V.G., Dedov A.V. Permeability of composition fiber materials//Inorganic Materials: Applied Research. 2022. V.13. №1. P. 111–115
19. Dedov A. V., Nazarov V. G. Mechanical Properties of Composite Materials Based on Latex-Impregnated Needle-Punched Nonwoven Fabrics from Fibers of Different Nature//Inorganic Materials: Applied Research January 2018. V. 9. №1. P.47–51
20. Lokhande G. P., Chambhare S. U., Jagtap R. N. Anionic water-based polyurethane dispersions for antimicrobial coating application//Polym. Bulletin 2017. V.74. №11. P.4781–4798
21. Zhang F., Wei X. Study of ionic/nonionic polyurethane dispersions with high solid content and low viscosity using a complex hydrophilic chain-extending agent//J. Coatings Technol. Research 2018. V.15. №1. P.141–148
22. Mestry S. U., Khuntia S. P., Mhaske S. T. Correction to: Development of waterborne polyurethane dispersions (WPUdS) from novel cardanol based reactive dispersing agent//Polym. Bulletin 2021. V.78. №1. P.6835–6840
23. Herbolt A. F. Sturm M. T., Schuhen K. A new approach for the agglomeration and subsequent removal of polyethylene, polypropylene, and mixtures of both from freshwater systems – a case study//Environmental Sci. and Pollution Res. 2018. V.25. №1–3. P.15226–15234
24. Nazmul Islam G. M., Ali A., Collie S. Textile sensors for wearable applications: a comprehensive review//Cellulose 2020. V.27. №8. P.6103–6131
25. Dedov A.V., Babushkin S.V., Platonov A.V., Kondratov A.P., Nazarov V.G. Sorptive properties of nonwoven materials//Fibre Chem. 2001. V.33. №5. P. 56–58
26. Dedov A.V., Nazarov V.G. Processed Nonwoven Needle-punched Materials with Increased Strength//Fibre Chem. 2015. V.47. №2. P.121–125
27. Nega B. F., Pierce R. S., Yi X., Liu X. Characterization of Mechanical and Damping Properties of Carbon/Jute Fibre Hybrid SMC Composites//Appl. Composite Materials. 2022. V.29. №10. P.1637–1651

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Назаров Виктор Геннадьевич – доктор технических наук, профессор кафедры «Инновационные материалы принтмедиаиндустрии», Московский политехнический университет, г. Москва, Россия, 110505n@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-7243-9739>

Дедов Александр Васильевич – доктор технических наук, профессор кафедры «Инновационные материалы принтмедиаиндустрии», Московский политехнический университет, Москва, Россия, dedovs55@rambler.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9636-9467>.

Бокова Елена Сергеевна – доктор технических наук, профессор кафедры химии и технологии полимерных материалов и нанокмпозитов, Российский государственный университет имени А.Н. Косыгина, Москва, Россия, esbokova@ya.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7769-9639>

ВКЛАД АВТОРОВ

Назаров В.Г. – научное руководство, концепция исследований, составление плана экспериментальных работ, выводы статьи.

Дедов А.В. – проведение экспериментальных работ, обработка результатов эксперимента, написание исходного текста.

Бокова Е.С. – участие в разработке научной программы исследований, доработка текста, выводы статьи.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Статья поступила в редакцию 03.01.2023; одобрена после рецензирования 23.01.2023; принята к публикации 27.01.2023.

Evaluation of the nanostructure durability for mineral wool fibers using the theory of chemical corrosion

Dmitry Yu. Zheldakov¹ , Sergei A. Tursukov¹ , Dmitry A. Sinitsin^{2*} , Alexander N. Pudovkin² ,
Anastasia A. Parfenova² 

¹ Research Institute of Construction Physics, Moscow, Russia

² Ufa State Petroleum Technological University, Ufa, Russia

* Corresponding author: e-mail: d4013438@yandex.ru

ABSTRACT: Introduction. Mineral wool is one of the widely used materials in the construction industry. A wide range of technologies and structures with integrated mineral wool is also connected with the following: ventilated facades of buildings, facades made using FICS (facade insulation composite system) technology, insulation of roofs and attics, and much more. **Methods and materials.** Under different conditions, the nanostructure durability for mineral wool fibers will vary significantly. Currently, there are no scientifically based methods for assessing the durability of the nanostructure. **Results.** The article proposes to evaluate the nanostructure durability for the of mineral wool fibers based on the developed method of chemical destruction of building ceramics. The methods of laboratory analysis of the building ceramics material and their modernization for the nanostructure of mineral wool fibers are given. **Discussion.** According to the results of experimental studies, it was found that the corrosion process in the mineral wool material occurs by the mechanism of reaction of alkali metal hydroxides with silicon and aluminum oxides in the mineral wool material, removing them into solution and leading to chemical destruction of the material, which is generally similar to the studied process of destruction of the wall ceramics material. The results obtained allow us to conclude that the process of chemical destruction of mineral wool has a greater dependence on temperature and less dependence on the concentration of hydroxides than the process of destruction of brick material. **Conclusions.** The results of the conducted studies allow us to calculate the temperature coefficient of the destruction process rate in the Van't-Hoff formula, the coefficients in the Arrhenius equation and the value of the activation energy of the destruction process. Examples of field studies are given.

KEYWORDS: mineral wool, durability, laboratory tests, calculation.

FOR CITATION: Zheldakov D.Yu., Tursukov S.A., Sinitsin D.A., Pudovkin A.N., Parfenova A.A. Evaluation of the nanostructure durability for mineral wool fibers using the theory of chemical corrosion. *Nanotechnologies in Construction*. 2023; 15(1): 59–71. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2023-15-1-59-71>. – EDN: OTLWUI.

INTRODUCTION

In the research works [1,2], the process of chemical destruction of the wall ceramics material is revealed and the possibility of calculating the durability of the material in time units based on the laws of physical chemistry is proved.

The chemical destruction of bricks and masonry is described by a multi-stage process. Humidification of the building ceramics material should be considered the first non-chemical stage of the process [1].

At the first chemical stage of the process, the formation of alkalis from oxides of alkaline and alkaline earth metals occurs in the brick material, and the formation

of soluble potassium and sodium silicates is also possible. The alkali can also enter the brick from a cement-sand mortar. Basically, it is calcium hydroxide formed in a cement-sand solution during the leaching process [3, 6].

At the second chemical stage of the process, the interaction of the amorphous phase of the material formed in the brick material or / and entering it from the cement-sand solution, alkalis with silicon and aluminum oxides occurs. Since the amorphous component is the binding phase of the material, the material of the wall ceramics is completely destroyed to the size of crystalline particles of the order of $10^{-5} - 10^{-6}$ m.

The theoretical justification of the proposed scheme of chemical processes is an analysis based on the laws of

chemical thermodynamics. The thermodynamic method of studying reactions is an evaluation method for understanding the probability of the process as a whole and allows us to determine the preference of reactions and the stability of the compounds formed in solutions, their energetic possibility of proceeding and the direction of the processes. The Gibbs – Helmholtz equation makes it possible to calculate the estimation of the possibility of a chemical process by the value of the isobaric-isothermal potential ΔG [4, 5].

It is quite a difficult task to consider the whole complex of reactions that can occur in the mineral wool material when it is moistened. The author considers 178 possible reactions at different stages of the process. Let's

consider some stages of the chemical destruction process based on thermodynamic calculations.

As noted above, the first stage of the process of interaction of mineral wool material with water is described by reactions of alkali formation during hydrolysis of oxides of alkaline and alkaline earth metals. The hydration reactions and the resulting equations of the isobaric-isothermal potential of the analyzed reactions are given in Table 1.

The values of the isobaric potential of reactions at temperatures ranging from minus 20°C to 100°C, that is, in the operating temperature range, are shown in Figure 1. As can be seen from the graph, the process of formation of potassium and sodium alkalis will be most active.

Table 1

Hydration reactions and equations of isobaric-isothermal potential of the analyzed reactions

Reaction equation / equation of isobaric-isothermal reaction potential	Reaction number
$\text{Na}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{NaOH}$	2.7
$\Delta G = -121320 + 102.76T \ln T - 89.87 \cdot 10^{-3} T^2 - 9.76 \cdot 10^5 / T - 631.92 T$	
$\text{K}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{KOH}$	2.8
$\Delta G = -195159 + 39.86T \ln T - 32.19 \cdot 10^{-3} T^2 + 3.62 \cdot 10^5 / T - 664.39 T$	
$\text{MgO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Mg}(\text{OH})_2$	2.9
$\Delta G = -28891 + 40.99T \ln T - 5.61 \cdot 10^{-3} T^2 + 0.52 \cdot 10^5 / T - 237.11 T$	
$\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2$	2.10
$\Delta G = -56663 + 21.98T \ln T + 3.48 \cdot 10^{-3} T^2 + 0.36 \cdot 10^5 / T - 123.42 T$	

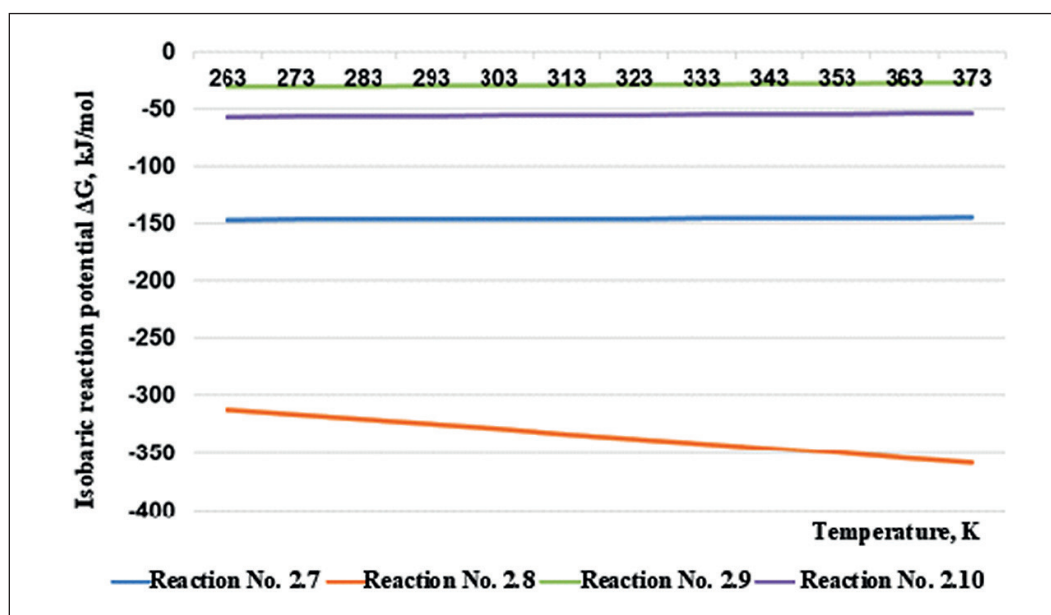


Fig. 1. Calculations results of the dependence of the isobaric potential on temperature for hydration reactions

At the next stage of the destruction process, chemical reactions of the interaction of alkalis with silicon and aluminum oxide of the amorphous phase of the wall ceramics material take place. It is these reactions that lead to destruction, since silicon oxide is the main component of the material [21]. For example, Table 2 shows the reactions of potassium hydroxide with silicon oxide of the brick material. Figure 2 shows a graphical analysis of the possibility of reactions and the determination of thermodynamically probable reaction products.

The analysis of the graphs allows us to conclude that the reaction of potassium hydroxide with silicon oxide by the reaction mechanism (2.20) with the formation of potassium pyrosilicate $K_2Si_4O_9$. The course of other analyzed reactions is also thermodynamically justified.

The resulting potassium and sodium silicates are highly soluble and represent a well-studied “liquid glass”. Alkaline silicates are typical electrolytes and almost completely dissociate in aqueous solutions [7].

Table 2

The resulting equations of isobaric-isothermal potential for reactions of interaction of potassium hydroxide with silicon oxide

Reaction equation / equation of isobaric-isothermal reaction potential	Reaction number
$2KOH + SiO_2 \rightarrow K_2SiO_3 + H_2O$	2.18
$\Delta G = -98136 - 57.23 T \ln T + 58.05 \cdot 10^{-3} T^2 + 1.51 \cdot 10^5 / T + 340.25 T$	
$4KOH + SiO_2 \rightarrow K_4SiO_4 + 2H_2O$	2.19
$\Delta G = -111602 - 85.08 T \ln T + 123.43 \cdot 10^{-3} T^2 - 12.89 \cdot 10^5 / T + 532.59 T$	
$2KOH + 4SiO_2 \rightarrow K_2Si_4O_9 + 3H_2O$	2.20
$\Delta G = -716809 - 138.95 T \ln T - 5.61 \cdot 10^{-3} T^2 - 33.46 \cdot 10^5 / T + 1141.62 T$	
$2KOH + 2SiO_2 \rightarrow K_2Si_2O_5 + H_2O$	2.21
$\Delta G = -78578 + 37.12 T \ln T + 0.3 \cdot 10^{-3} T^2 + 3.96 \cdot 10^5 / T - 278.73 T$	
$2KOH + 3SiO_2 \rightarrow K_2Si_3O_7 + H_2O$	2.22
$\Delta G = -36207 - 48.57 T \ln T + 104.6 \cdot 10^{-3} T^2 - 20.57 \cdot 10^5 / T + 230.05 T$	

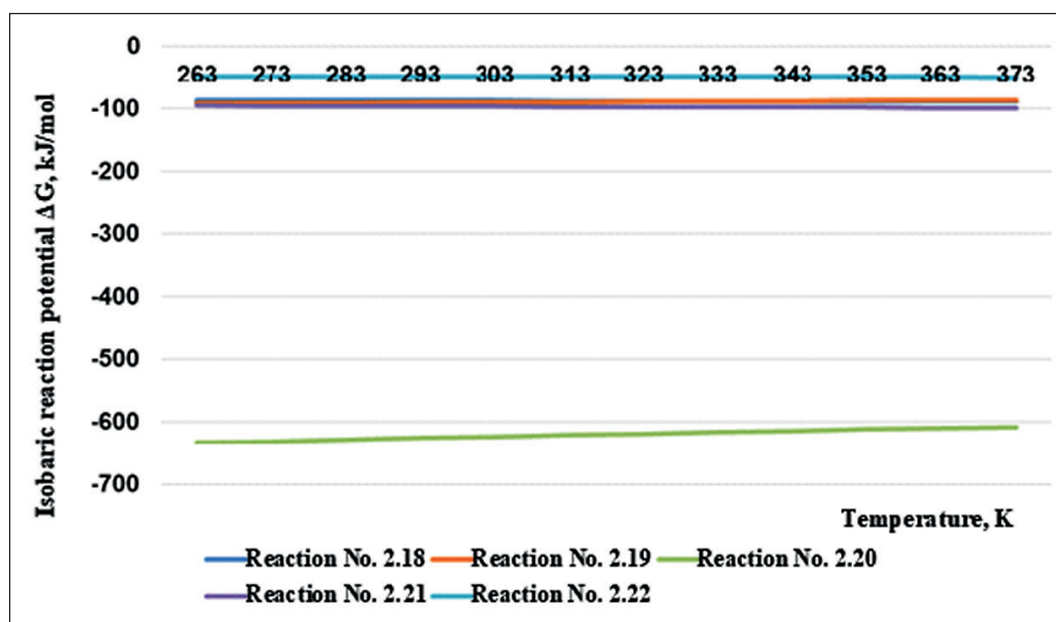


Fig. 2. Results of calculations of the dependence of the isobaric potential on temperature for chemical reactions of interaction of potassium hydroxide with silicon oxide

At the next stage, they easily react with calcium oxide or hydroxide, forming insoluble calcium silicates and shifting the entire process of destruction of the material to the right [8–10]. The process of interaction of liquid glass and special additives that cause the formation of insoluble reaction products has been well studied and received the term “modification” of liquid glass. The mechanism of formation of insoluble reaction products of liquid glass modified with calcium-containing and magnesium-containing additives can proceed in two directions: the formation of insoluble silicates and calcium hydrosilicates and the formation of silicic acid gel in the system. Under the conditions of the ratio of the amount of calcium and magnesium in the composition of hydroxides to the amount of potassium and sodium in the composition of “liquid glass” 0.5 and higher, the reactions will take place with the formation of silicates and hydrosilicates of calcium and magnesium. Table 3 discusses the reactions of calcium hydroxide with potassium silicates.

Figure 3 shows a graphical thermodynamic analysis of the chemical reactions of the interaction of calcium hydroxide with potassium silicates.

To assess the rate of destruction of the material, a chemical destruction coefficient is introduced – the percentage of the sample, determined as a percentage, which is destroyed during chemical exposure during the

time specified in hours, Cd , [%/hour]. The coefficient of chemical destruction is equal to the ratio of the chemical resistance of the material to the time during which this value of the chemical resistance of the material is achieved. In general, the coefficient of chemical destruction of the material determines the total rate of chemical reactions of the process of destruction of the material.

The results of the research work carried out by the author made it possible to determine the main kinetic characteristics of the total chemical processes occurring in the brick material and on their basis to construct a phenomenological equation of the coefficient of chemical destruction of the wall ceramics material (1) [11]:

$$Cd = \frac{Cd_0}{\gamma_1^{k_{22} \frac{t_0}{10} \gamma_2^{10}}} \left(\frac{C_{\Sigma max}^{22}}{C_0} \right)^k \left(\gamma_2 \gamma_1^k \right)^{\frac{t}{10}} \cdot \frac{w_3}{w_{max}}. \quad (1)$$

where Cd – coefficient of chemical destruction of the material under operating conditions, %/hour;

Cd_0 – the coefficient of chemical destruction of the material obtained as a result of laboratory studies according to the developed method at an alkali concentration $C_0 = 0,5$ N and temperature $t_0 = 100^\circ\text{C}$, %/hour;

γ_1 – the temperature coefficient of the rate of the hydration process in the Van't-Goff formula, determined as a result of laboratory studies;

Table 3

Reactions of calcium hydroxide with potassium silicates

Reaction equation / equation of isobaric-isothermal reaction potential	Reaction number according to Chapter 2
$\text{K}_2\text{SiO}_3 + \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{CaSiO}_3 \downarrow + 2\text{KOH}$ $\Delta G = 58089 + 19.56 T \ln T - 49.64 \cdot 10^{-3} T^2 + 2.87 \cdot 10^5 / T - 114.4 T$	2.48
$\text{K}_4\text{SiO}_4 + 2\text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Ca}_2\text{SiO}_4 \downarrow + 4\text{KOH}$ $\Delta G = 93983 + 34.07 T \ln T - 127.19 \cdot 10^{-3} T^2 + 15.16 \cdot 10^5 / T - 242.94 T$	2.49
$\text{K}_2\text{Si}_2\text{O}_5 + 3\text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7 \downarrow + 2\text{KOH} + 2\text{H}_2\text{O}$ $\Delta G = 32780 - 130.45 T \ln T + 11.42 \cdot 10^{-3} T^2 + 8.62 \cdot 10^5 / T + 827.54 T$	2.50
$\text{K}_2\text{Si}_2\text{O}_5 + 2\text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow 2\text{CaSiO}_3 \downarrow + 2\text{KOH} + \text{H}_2\text{O}$ $\Delta G = -1517 - 112.45 T \ln T + 16.51 \cdot 10^{-3} T^2 + 4.79 \cdot 10^5 / T + 730.43 T$	2.51
$\text{K}_2\text{Si}_3\text{O}_7 + 3\text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow 3\text{CaSiO}_3 \downarrow + 2\text{KOH} + 2\text{H}_2\text{O}$ $\Delta G = -83935 - 64.43 T \ln T - 79.39 \cdot 10^{-3} T^2 + 33.7 \cdot 10^5 / T + 447.5 T$	2.52
$2\text{K}_2\text{SiO}_3 + \text{Ca}(\text{OH})_2 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaSi}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \downarrow + 4\text{KOH}$ $\Delta G = 154077 + 153.63 T \ln T - 74.5 \cdot 10^{-3} T^2 + 10.97 \cdot 10^5 / T - 875.92 T$	2.53
$2\text{K}_2\text{SiO}_3 + 3\text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \downarrow + 4\text{KOH}$ $\Delta G = 172951 + 106.57 T \ln T - 108.37 \cdot 10^{-3} T^2 + 16.39 \cdot 10^5 / T - 589.29 T$	2.54

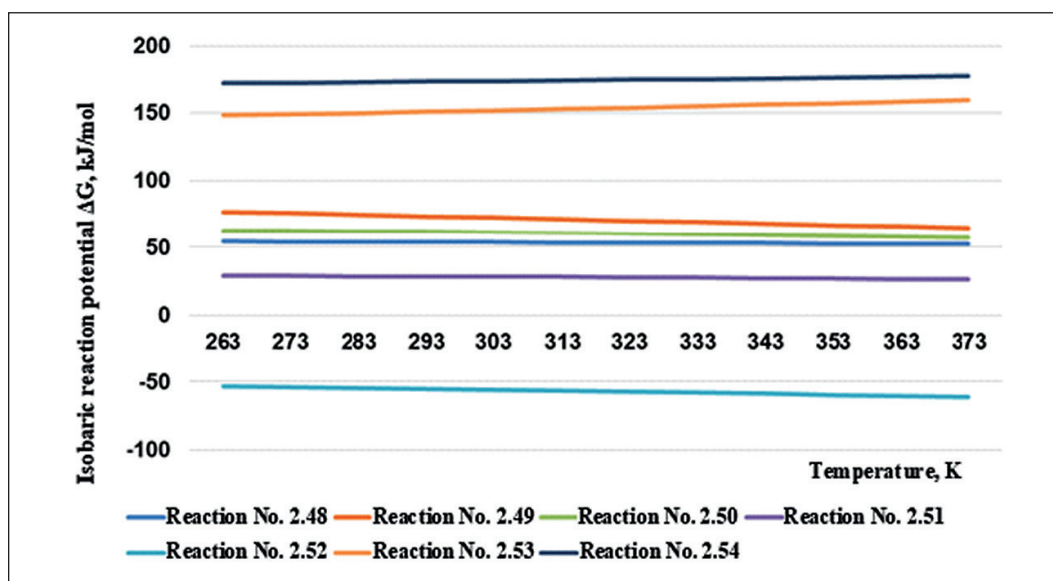


Fig. 3. Results of calculations of the isobaric potential dependence on temperature for reactions of interaction of calcium hydroxide with potassium silicates

γ_2 – the temperature coefficient of the rate of the chemical destruction process in the Van't-Hoff formula, determined as a result of laboratory studies;

k – the power-law coefficient of conversion of the reaction rate of destruction from the concentration of substances;

t_{22} – laboratory experiment temperature $t = 22^\circ\text{C}$;

t_0 – laboratory experiment temperature $t_0 = 100^\circ\text{C}$;

t – operating temperature of the material;

$C_{\Sigma\text{max}}^{22}$ – the maximum equilibrium concentration obtained as a result of laboratory studies according to the developed methodology, at a temperature of $t = 22^\circ\text{C}$;

C_0 – concentration of potassium hydroxide in the experiment, $C_0 = 0,5 \text{ H}$

w_{max} – maximum humidity of the wall ceramic material;

w_3 – operational humidity of the wall ceramic material.

The durability of the material, in hours, will be equal to

$$D = 1/0,01Cd. \quad (2)$$

METHODS AND MATERIALS

The chemical composition of the materials of construction ceramics and mineral wool almost completely coincide. The composition of both materials includes oxides of silicon, aluminum, oxides of alkaline and alkaline earth metals. At the same time, the phase composition of the two materials has significant differences [12].

The phase composition of the samples was determined using an ARL X'TRA powder X-ray diffractometer. The

analysis was carried out by interplanar distances in manual mode using the Hanawalt method and in semi-automatic mode using the Oxford Crystallographica Search Match software using the ICDD PDF-2 database. Quantitative X-ray phase analysis using the Rietveld method was carried out using Siroquant 3 Sietronics Pty Ltd software.

The results of the study showed that mineral wool is an amorphous aluminosilicate [13]. The proportion of amorphous matter in the brick material that participated in the study is 20%.

It can be assumed that the processes occurring during the hydration of mineral wool are identical to those studied in this work, and therefore, the developed research methods are applicable to them. It was hypothesized that it is possible to apply the developed theory of chemical corrosion of the building ceramics material and the calculation method to determine the durability of mineral wool.

RESULTS

Based on scientific studies of the kinetics of chemical processes occurring in the brick material, two research methods have been developed, currently undergoing the procedure of approving them as normative documents: GOST R "Brickwork enclosing structures. Method for determining the corrosion activity of moisture" and GOST R "Enclosing structures made of brickwork. Method for determining chemical resistance". These techniques were used for laboratory studies of the process of destruction of mineral wool. In addition, some requirements were used in the development of the methodology for preparing a sample of the material under study [14–15].

For testing, a sample of mineral wool material is taken in accordance with the task. The pieces of material are combined into a combined sample, pre-ground in a mortar and dried in a drying cabinet at a temperature of 105–115°C to a constant mass. Immediately after drying, a weight of 2 g is prepared, weighted with an error of no more than 0.001 g.

The technique is based on the process of interaction of alkaline and alkaline earth metals present in the mineral wool material in the form of oxides with water.

The tests are carried out at a temperature of 22°C and 100°C as follows: the suspension is placed in a conical flask with a capacity of 500 ml and 250 ml of distilled water is poured. When conducting an experiment at a temperature of 22°C, the flask is tightly closed with a capped or rubber stopper and kept at a temperature of 20–22°C for 1 hour, 5 hours and 25 hours. During the experiment, the flask is periodically shaken at intervals of 5–10 minutes.

When conducting an experiment at a temperature of 100°C, 250 ml of distilled water is preheated in a flask connected to a reverse refrigerator. After the start of boiling, a weight of 2 g is placed in the flask, weighted with an error of no more than 0.001 g.

After the end of the holding time, the flask with the sample is shaken, the sample of the material is allowed to settle, the liquid is transferred to a container for subsequent analysis of the concentration of elements on an atomic emission spectrometer with inductively coupled plasma and into a container for pH measurement.

Determination of the concentration of the elements sodium, potassium, calcium and magnesium by an atomic emission spectrometer with inductively coupled plasma is carried out in accordance with GOST R 57165-2016 (ISO 11885:2007) “Water. Determination of the content of elements by atomic emission spectrometry with inductively coupled plasma” [16]. The results of the analysis are presented in units of mg/l (mg/dm³). The pH is determined using a pH meter with an accuracy of 0.1.

The developed method for determining the chemical resistance of mineral wool material is based on the process of interaction of alkali with mineral wool material with repeated exposure to alkali on the sample and determining the change in the mass of the sample before and after exposure and the time for which this change occurred. Thus, in the course of a laboratory experiment, the value of the coefficient of chemical destruction of the mineral wool material is obtained.

During the research, experiments are carried out at a process temperature of 22°C and 100°C. The tests are carried out in stages. At each stage, the following actions are carried out: the suspension is placed in a conical flask with a capacity of 500 ml and 250 ml of potassium hydroxide solution is poured. The concentration of potassium hydroxide solution in experiments is assumed to be 0.5 n and 5.0 n [17].

When conducting an experiment at a process temperature of 100°C, the flask is placed on a preheated electric stove, connected to a reverse refrigerator and boiled. The boiling time is one hour. After the boiling process, the solution is filtered. When conducting an experiment at a temperature of 22°C, the sample is placed in a flask, closed with a rubber or lapped lid and kept under traction for 10–15 days, periodically shaking the flask.

After the end of the experiment time, the solution from the flask is filtered. The filter with the sample remaining on it is placed in a drying cabinet and dried at a temperature of 105–115°C to a constant mass. The dried sample is weighed on a scale immediately after drying with a measurement error of no more than 0.001 g. The sample is returned to the flask after weighing. The tests are repeated until the mass of the sample in the two subsequent tests differs by no more than 0.01 g, that is, 0.5% of the initial mass of the sample.

DISCUSSION

The study of the hydration process was carried out for samples of mineral wool and brick material according to the method described above, developed at a temperature of 100°C for one hour. Samples of mineral wool and bricks from various manufacturers were taken for the study. The results of the study are shown in Table 1.

The obtained results on the composition of ions and elements in the aliquot, as well as on the value of the hydrogen index, confirm the course of hydration reactions of mineral wool when it is moistened. At the same time, it is obvious that, first of all, hydroxides of alkaline and alkaline earth metals, acids and salts of fluorine, chlorine and sulfur are formed.

When comparing the concentration of elements in the solution for the two materials, it is necessary to note a significant excess of the content for all elements for the mineral wool material compared with the wall ceramics material.

The corrosion process takes place inside the mineral wool material in the same way as in the studied process of destruction of the wall ceramics material: alkali metal hydroxides can actively react with silicon oxides and, to a lesser extent, with aluminum oxides in the mineral wool material, removing them into solution and leading to chemical destruction of the material. A significant amount of silicon and aluminum in the solution (Table 4) indicate the course of this process. Thus, the possibility of the chemical destruction process proceeding according to a theoretically justified mechanism is confirmed.

Laboratory experiments to determine the coefficient of chemical destruction of mineral wool material were carried out according to the method described above for rock wool and glass wool (Figure 4, 5).

Table 4

The content of ions and elements in an aqueous solution

Element	The content of ions and elements in an aqueous solution, mg/dm ³							
	Sample, № p/p							
	Mineral wool				Brick			
	1	2	3	4	1	2	3	4
<i>F⁻</i>	0.55	0.50	0	2.35	—	—	—	—
<i>Cl⁻</i>	8.58	3.60	4.42	2.42	0.22	0.23	—	—
<i>S</i>	0	10.90	2.53	1.74	1.05	1.26	0.38	0.78
<i>K</i>	2.30	0.98	0.52	4.79	1.45	1.17	0.64	0.95
<i>Na</i>	7.64	10.44	4.06	2.80	1.72	0.99	0.40	0.21
<i>Mg</i>	3.45	5.24	1.64	0.54	1.03	1.51	0.46	0.10
<i>Ca</i>	11.79	9.89	11.78	17.08	4.2	6.22	3.30	1.83
<i>Si</i>	17.66	13.86	12.40	15.85	1.67	3.71	5.21	4.09
<i>Al</i>	3.91	2.33	1.66	1.91	0.34	0.30	1.34	0.50
<i>pH</i>	9.37	8.69	10.5	10.70	8.50	9.18	8.15	8.20

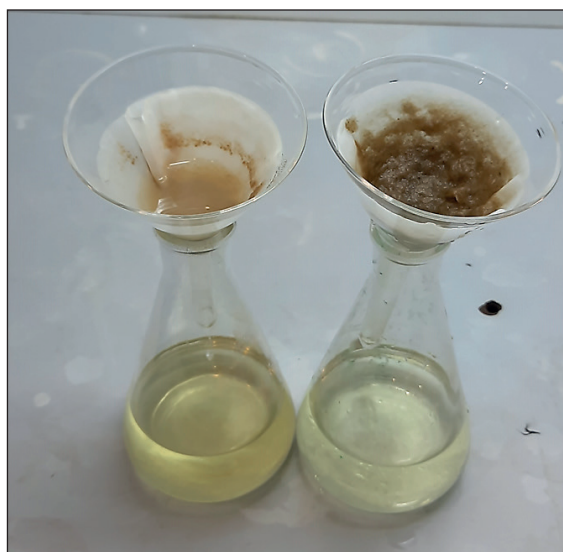
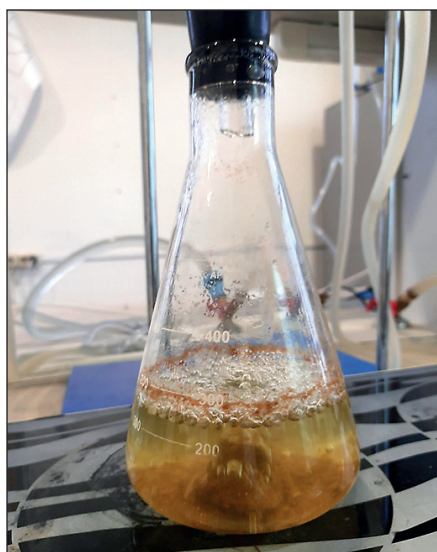


Fig. 4, 5. The course of the experiment with mineral wool

The results of an experiment to study the process of destruction of mineral wool material are shown in Figure 6. For comparison, Figure 6 shows a graph of the coefficient of chemical destruction of brick material. It can be seen that the coefficient of destruction of the stone wool material is less than for glass wool and brick material. This determines that, under equal conditions, stone wool will collapse more slowly [22]. However, it should be borne in mind that the concentration of alkali and alkaline earth metal hydroxides in the mineral wool material, as shown in Table 4, is significantly higher than in the brick material. According to equations (1) and (2), this will lead to a decrease in the durability of the material.

Figure 7 shows the results of the experiment when exposed to the material of stone wool and brick with potassium hydroxide with a concentration of 5.0 n.

The author also conducted studies of the coefficient of chemical destruction of brick and mineral wool material at a process temperature of 22°C. At the same time, the sample holding time for each experiment was 10–15 days. The results of the experiment at concentrations of potassium hydroxide 0.5 n and 5.0 n are shown in Figures 8 and 9.

The analysis of the process of chemical destruction of mineral (stone) wool material is presented in Figures 10 and 11. The graphs compare the rate of chemical de-

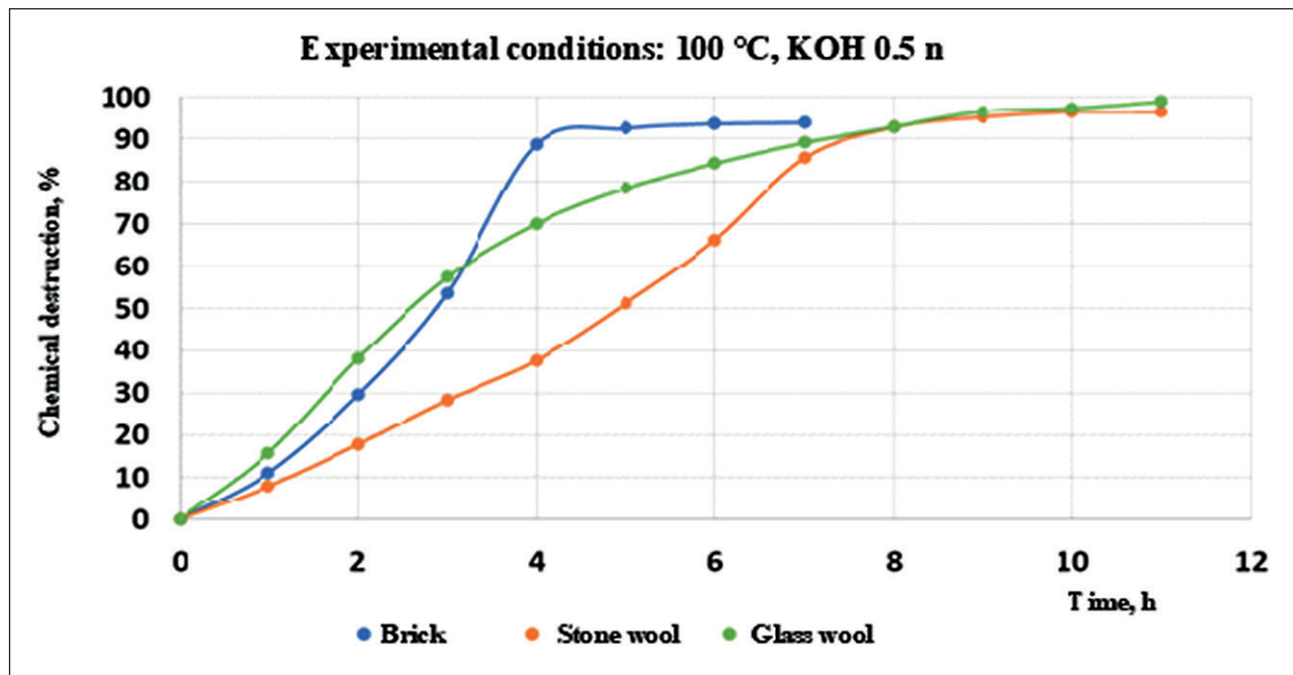


Fig. 6. Chemical degradation coefficient values for stone and glass wool in contact with 0.5 n potassium hydroxide at 100°C

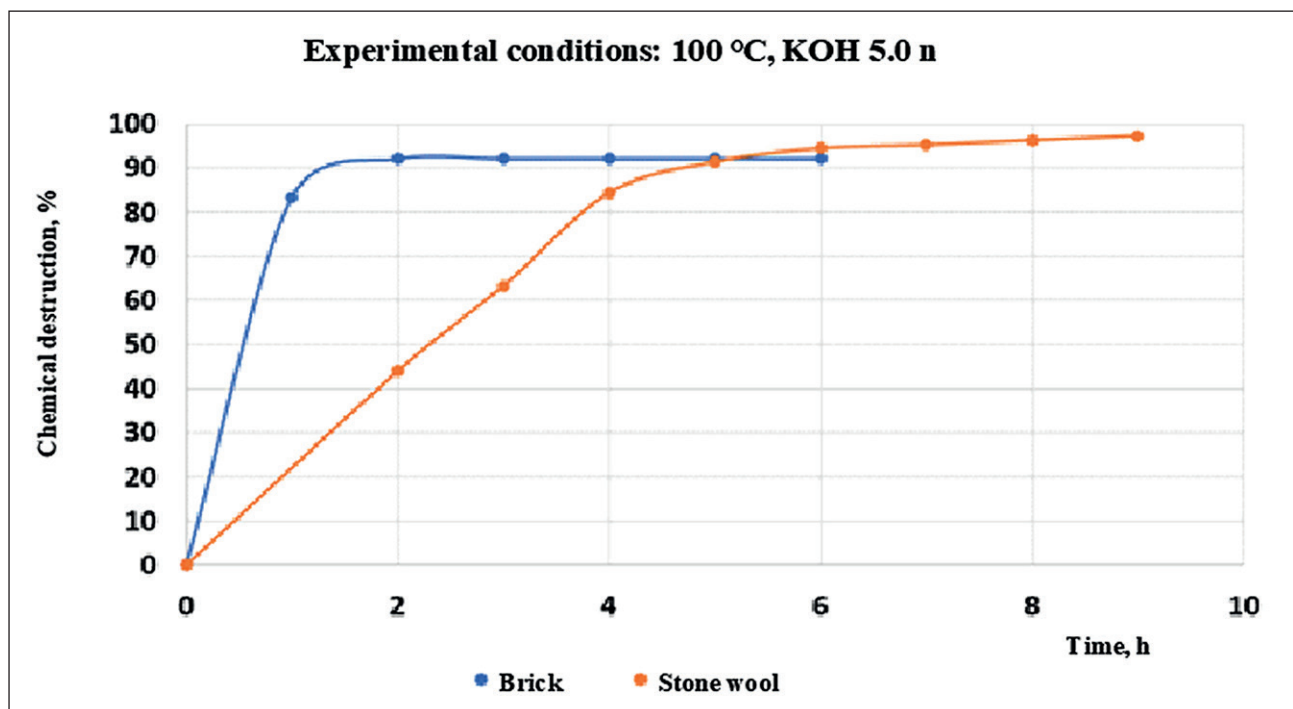


Fig. 7. The values of the chemical destruction coefficient for stone and glass wool in contact with 5.0 n potassium hydroxide at 100°C

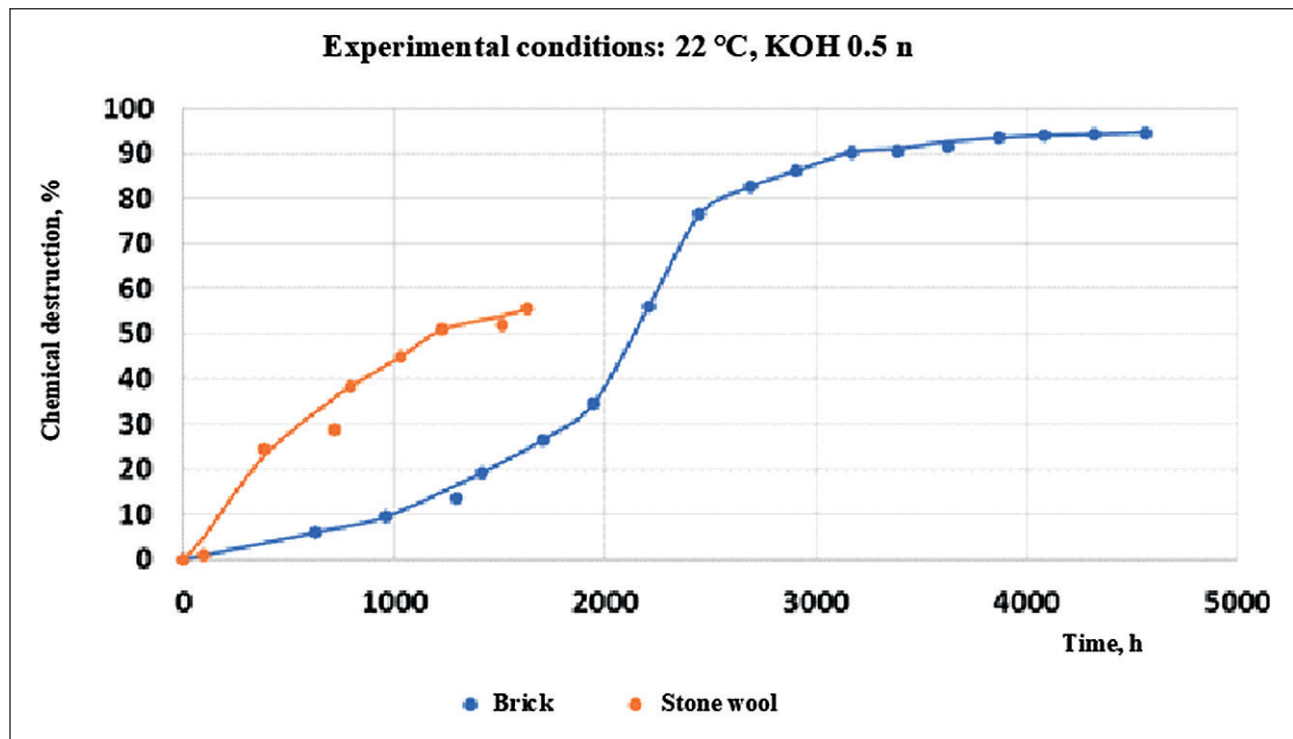


Fig. 8. The values of the chemical destruction coefficient for stone and glass wool in contact with 5.0 n potassium hydroxide at 22°C

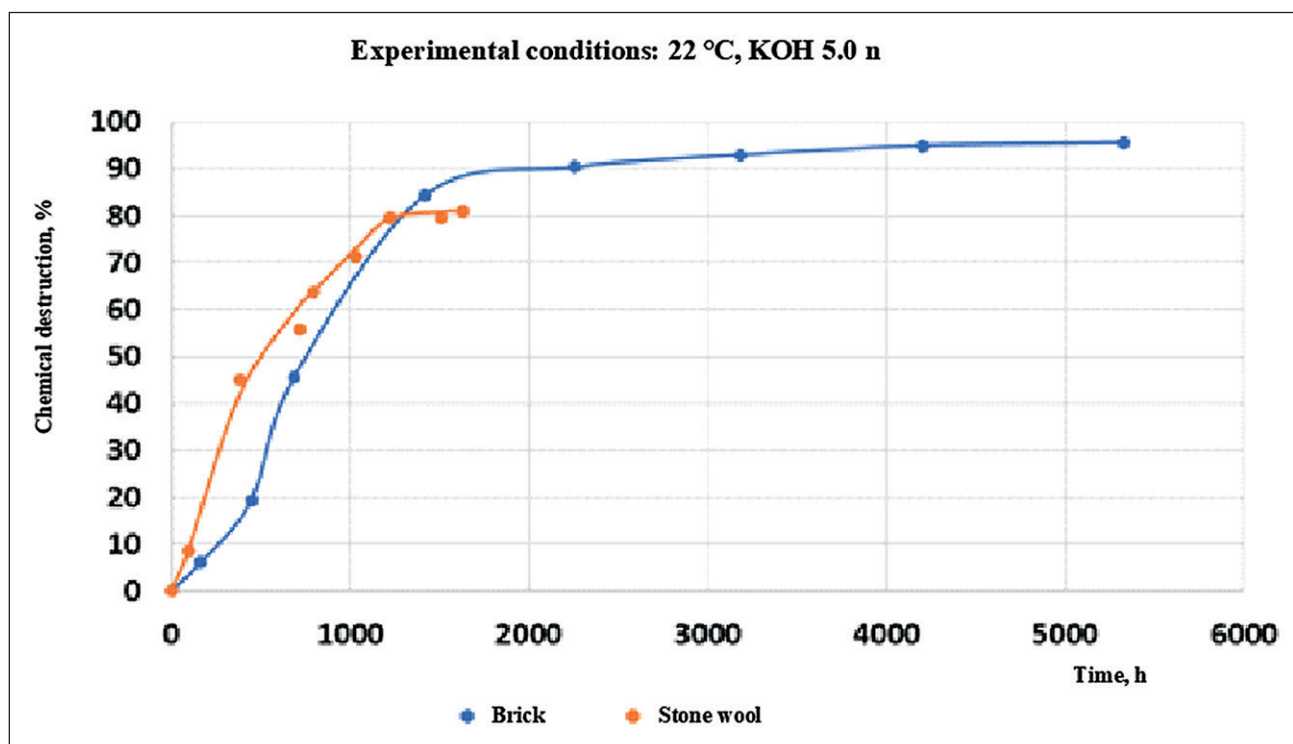


Fig. 9. The values of the chemical destruction coefficient for stone and glass wool in contact with 5.0 n potassium hydroxide at 22°C

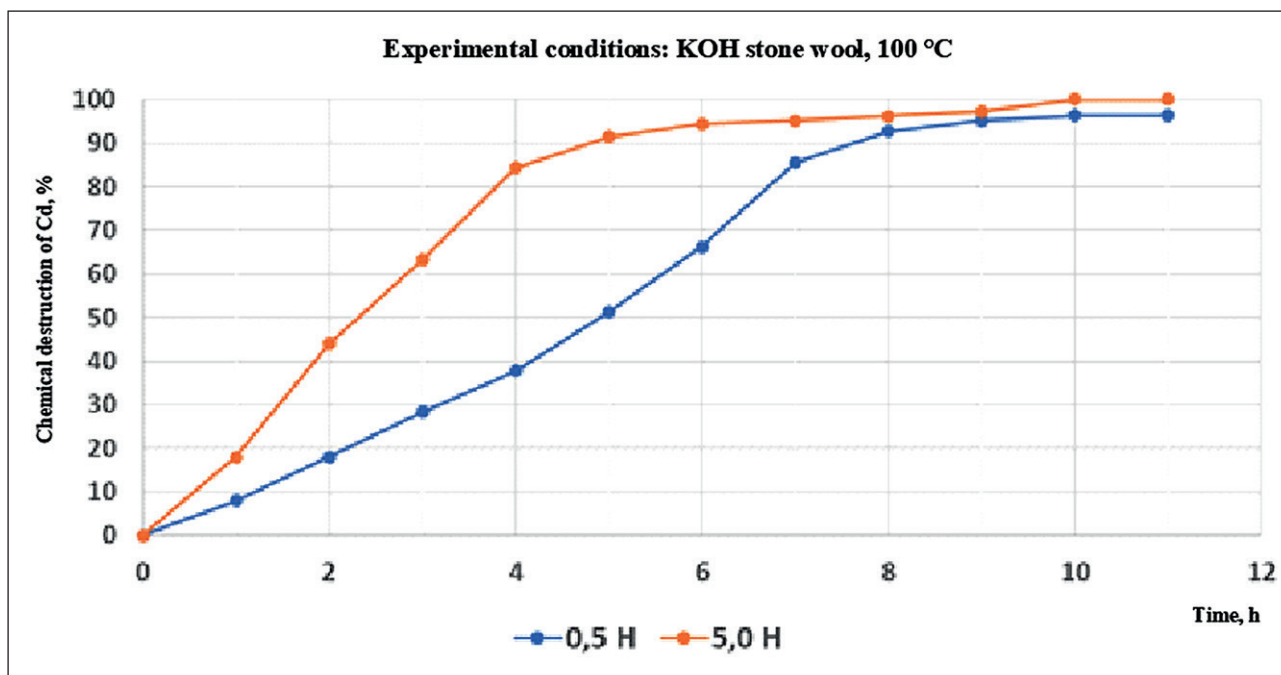


Fig. 10. Chemical degradation coefficient values for rock wool in contact with 0.5 n and 5.0 n potassium hydroxide at 100°C

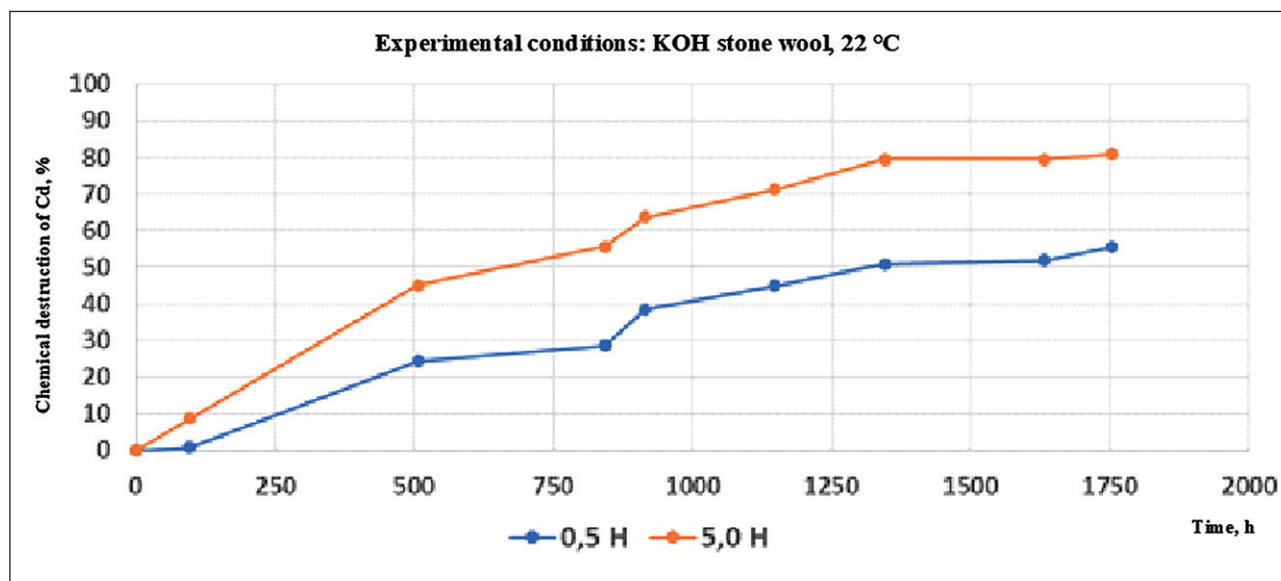


Fig. 11. Chemical degradation coefficient values for rock wool in contact with 0.5 N and 5.0 n potassium hydroxide at 22°C

struction of rock wool at a concentration of potassium hydroxide of 0.5 and 5.0 N and process temperatures of 100°C and 22°C.

Based on these studies, the coefficient of chemical destruction was calculated for various conditions of the chemical corrosion process of the stone wool material. The calculation results are shown in Table 5.

These results made it possible to calculate the temperature coefficient of the reaction rate in the Van't-Hoff

equation $\gamma = 2,08$ and find the power factor k in the equation of the dependence of the rate of the destruction process on the concentration $k = 0.202$.

For the brick material, these values are equal $\gamma = 1.25$ and $k = 0.374$. These results allow us to conclude that the process of chemical destruction of mineral wool material depends more on temperature than the process of destruction of brick material and depends less on the concentration of alkali in the material.

Table 5

Values of the chemical destruction coefficient for the rock wool material under different experimental conditions

Concentration of KOH in the experiment	Temperature, °C	
	22	100
0.5 H	0.037	11.5
5.0 H	0.059	18.0



Fig. 12. A sample of mineral wool exposed to moisture
The results of the experiment are shown in the figure 13

Based on the data obtained, the coefficients in the Arrhenius equation for the rate of destruction of the studied mineral wool material were calculated. The Arrhenius equation will be written:

$$\ln Cd = -8198.8/T + 24.5. \quad (3)$$

The activation energy of the destruction process will be $E^* = 68132.0$ J/mol. For the brick material, the previously calculated activation energy of the destruction process $E^* = 86450$ J/mol. That is, “starting” the process of destruction of mineral wool material requires significantly less energy.

The results of the research were tested on a full-scale experiment. During the dismantling of building structures, samples of mineral wool were taken. One sample was inside the structure, the other on the edge and was actively exposed to moisture (Figure 12).

In the graphs shown in Figure 13, the first points are of the greatest interest. The active destruction of a sample that has already undergone the process of chemical destruction under field conditions is recorded experimentally. Presumably, by the difference in the values of the chemical destruction coefficient, it is possible to determine a decrease in the durability of mineral wool.

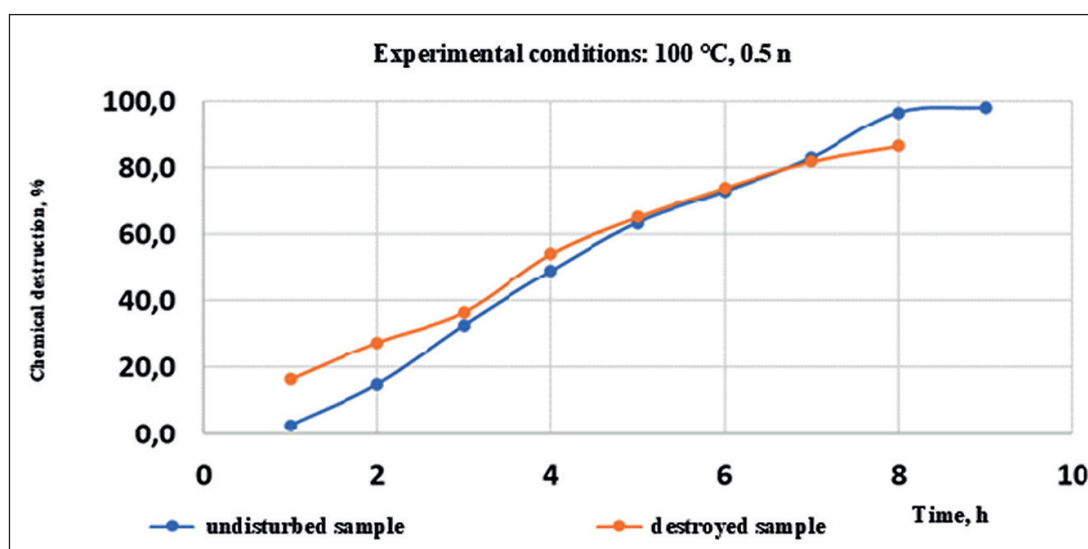


Fig. 13. Results of comparison of chemical destruction of natural samples of mineral wool

CONCLUSION

As a result of the conducted research, it has been proved that the nature of the chemical reactions of mineral wool hydration processes and mineral wool degradation processes under the action of hydroxides is identical with similar processes occurring in the material of wall ceramics. This suggests that the theory of durability calculation developed for the wall ceramics material is broader in nature and can be used for a significant range of building materials [23, 24].

Based on the performed studies and calculations of the temperature coefficient of the destruction process rate in the Van't-Hoff equation and the power coefficient of the process rate on the concentration of reacting substances, it can be concluded that the process of chemical destruction of mineral wool has a greater dependence on temperature

and a lesser dependence on the concentration of hydroxides than the process of destruction of brick material.

The activation energy of the process of destruction of mineral wool is calculated. The activation energy of the process of destruction of mineral wool is 21% less than the activation energy of the process of destruction of the material of wall ceramics, which gives reason to assert that the process of destruction of the material of mineral wool in the system proceeds much easier.

The mineral wool material has a different rate of destruction, and therefore different durability [25]. The glass wool material undergoes destruction much faster than the stone wool material.

To calculate the durability of the mineral wool material according to the phenomenological equation (1), it is necessary to conduct additional studies of the effect of temperature on the rate of the hydration process.

REFERENCES

1. Zheldakov D.Yu. Methods of investigation of the kinetics of the process of chemical corrosion of brick masonry materials. *Izvestiya higher educational institutions. Construction*. 2019; 11(731): 74–86.
2. Zheldakov D.Yu. Features of chemical corrosion of brickwork. International science and technology conference EarthScience IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science. 459 (2020) 062089. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/459/6/062089>
3. Zheldakov D.Y. Chemical corrosion of brickwork. The course of the process. *Building materials*. 2019; 4:36–43. <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2019-769-4-36-43>
4. Maradudina E.S. Khabarova E.E., Abramenko A.A. Mineral wool as an effective insulating material in the structures of residential buildings. *Innovative methods of designing building structures of buildings and structures: collection of scientific papers of the All-Russian Scientific and Practical Conference*. Kursk. November 21. 2019; 147–149.
5. Yartsev V.P. Mamontov A.A., Mamontov S.A. The influence of external influences on the thermophysical and long-term mechanical properties of mineral wool plates. *Issues of modern science and practice. V.I. Vernadsky University*. 2014;1(50):125–134.
6. Gazizov A.M., Zairov A.A., Yangirova R.R., Timerov M.R. Environmental impact assessment of various thermal insulation materials. *Electronic scientific journal Oil and Gas business*. 2021; 1:40–59. <https://doi.org/10.17122/ogbus-2021-1-40-59>
7. Abdrakhimov V.Z. The use of waste from the production of mineral wool for the production of wall materials. *Ecology of industrial production*. 2019; 2(106): 9–12.
8. Yartsev, V.P. Mamontov A.A., Mamontov S.A. Operational properties and durability of thermal insulation materials (mineral wool and expanded polystyrene) . *Roofing and insulation materials*. 2013; 1:8–11.
9. Rakhmankulov D.L., Bugai D.E., Gabitov A.I., Gonik A.A., Akhiyarov R.Zh., Kalimullin A.A. *Corrosion inhibitors*. Vol. 4 Theory and practice of anticorrosive protection of oilfield equipment and pipelines. Moscow; 2007.
10. Burlakov D.V. Medvedeva N.L., Ishchuk N.V. Analysis of thermal insulation materials. *Research in construction, heat and gas supply and energy supply: Materials of the international scientific and practical conference*. Saratov. Ed. F.K. Abdrazakov. November 17–18. 2016; 43–46.
11. Methodology for assessing the properties of mineral fibers / E.Y. Bobrova, A.A. Medvedev, A.D. Zhukov, A.I. Poserenin. *Innovations in life*. 2018; 4(27): 97–102.
12. Garkushin I.K., Lavrentieva O.V., Istomova M.A., Kalmykova O.Y. *Structural materials: composition, properties, application*. Samara: Samara State Technical University; 2015.
13. Abramyan S.G., Mikhailova N.A., Kotlyarevsky A.A., Semochkin V.O. Thermal insulation materials ensuring energy efficiency of facade systems. *Engineering Bulletin of the Don*. 2018; 4(51): 221.

14. Kupriyanov V.N., Kupriyanov V.N., Ivantsov A.I. Thermal aging of polymer-containing thermal insulation materials in external walls. *Expert: theory and practice*. 2020; 3(6):31–36. <https://doi.org/10.24411/2686-7818-2020-10022>
15. Rummyantsev B.M., Zhukov A.D., Bobrova E.Y., Smirnova T.V. Technological aspects of the operational resistance of mineral fibers. *Industrial and civil construction*. 2015; 1: 32–36.
16. Derevyakina V.Yu., Muravyev E.A., Erofeev A.V. The influence of freezing–thawing cycles on the change of heat-protective qualities of insulation. *Sustainable development of the region: architecture, construction, transport: Materials of the 4th International Scientific and Practical Conference of the Institute of Architecture, Construction and Transport of Tambov State Technical University*. Tambov. June 15–16. 2017; 241–244.
17. Yartsev V.P., Strulev S.A., Mamontov A.A. Evaluation of the economic efficiency of the use of insulation in the enclosing structures of frame-panel buildings. *VolgGASU Internet Bulletin*. 2015; 1(37):12.
18. Yartsev V.P., Strulev S.A., Mamontov A.A. Analysis of the economic feasibility of using various enclosing structures of buildings. *Building materials, equipment, technologies of the XXI century*. 2018; 7–8 (234–235):24–27.
19. Kravchenko K.S. Segayev I.N. Analysis of insulation materials for thermal insulation of buildings and structures. *Alley of Science*. 2018; 1. 4(20): 242–246.
20. Enyushin V.N. Nurmukhametova A.D., Khaeretdinova A.D. Energy efficiency of modern enclosing structures. *Proceedings of the Kazan State University of Architecture and Civil Engineering*. 2016;4(38): 217–221.
21. Gnyp I.Ya., Vaitkus S.I. Analytical description of creep deformations of mineral wool (MW) plates under prolonged compression. *Building Materials*. 2013; 11: 57–62.
22. Zheldakov D.Yu. Chemical destruction of mineral wool. *Industrial and civil construction*. 2021; 5: 26–33.
23. Yartsev V.P., Mamontov A.A. Comparative analysis of the effectiveness of insulation in frame housing construction. *Roofing and insulation materials*. 2016; 6: 32–35.
24. Chernov V.N., Chernov N.V., Chernov A.V. Assessment of the influence of atmospheric influences on the strength and elastic characteristics of mineral wool slabs in wall insulation systems. *Industrial and civil construction*. 2017; 1: 101–104.
25. Ivanova T.A., Kolesnikova L.G. Thermal insulation materials of enclosing structures of external insulation systems. *Young scientist*. 2022; 19(414): 91–94.

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Dmitry Yu. Zheldakov – Leading Researcher, Research Institute of Construction Physics, Moscow, Russia, djeld@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4629-5583>

Sergei A. Tursukov – Postgraduate student, Research Institute of Construction Physics, Moscow, Russia, serega_722@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-1779-0996>

Dmitry A. Sinitsin – Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor, Building Constructions Department, Ufa State Petroleum Technological University; Ufa, Russia, d4013438@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3780-2800>

Alexander N. Pudovkin – Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor, Building Constructions Department, Ufa State Petroleum Technological University; Ufa, Russia, 11pk@rambler.ru, <https://orcid.org/0000-0003-4807-1054>

Anastasia A. Parfenova – postgraduate student, Building Structures Department, Ufa State Petroleum Technological University; Ufa, Russia, nastya10092011@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1065-0467>

CONTRIBUTION OF THE AUTHORS

The authors contributed equally to this article.

The authors declare no conflicts of interests.

The article was submitted 10.01.2023; approved after reviewing 06.02.2023; accepted for publication 09.02.2023.

Научная статья

УДК 699.86

<https://doi.org/10.15828/2075-8545-2023-15-1-59-71>

CC BY 4.0

Оценка долговечности наноструктуры волокон минеральной ваты с применением теории химической коррозии

Дмитрий Юрьевич Желдаков¹ , Сергей Алексеевич Турсуков¹ , Дмитрий Александрович Синицин^{2*} ,
Александр Николаевич Пудовкин² , Анастасия Александровна Парфенова² 

¹ Научно-исследовательский институт строительной физики, Москва, Россия

² Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа, Россия

* Автор, ответственный за переписку: e-mail: d4013438@yandex.ru

АННОТАЦИЯ: Введение. Минеральная вата является одним из наиболее востребованных материалов в строительной индустрии. С этим связана и широкая номенклатура технологий и конструкций с применением минеральной ваты: вентилируемые фасады зданий, фасады, выполненные по технологии СФТК, утепление кровель и чердаков и многое другое.

Методы и материалы. В разных условиях долговечность наноструктуры волокон минеральной ваты будет значительно изменяться. В настоящее время нет научно-обоснованных методов оценки долговечности наноструктуры волокон минеральной ваты. **Результаты.** В статье предлагается проводить оценку долговечности наноструктуры волокон минеральной ваты на основании разработанного метода химической деструкции строительной керамики. Приводятся методики лабораторного анализа долговечности материала строительной керамики и их модернизации для волокон минеральной ваты.

Обсуждение. По результатам проведенных экспериментальных исследований установлено, что процесс коррозии внутри материала минеральной ваты происходит по механизму реакции гидроксидов щелочных металлов с оксидами кремния и алюминия в материале минеральной ваты, выводя их в раствор и приводя к химической деструкции материала, что в целом аналогично изученному процессу деструкции материала стеновой керамики. Полученные результаты позволяют сделать вывод, что процесс химической деструкции минеральной ваты имеет большую зависимость от температуры и меньшую зависимость от концентрации гидроксидов, чем процесс деструкции материала кирпича. **Заключение.** Результаты проведенных исследований позволяют выполнить расчеты температурного коэффициента скорости процесса деструкции в формуле Вант-Гоффа, коэффициентов в уравнении Аррениуса и значения энергии активации процесса деструкции. Приведены примеры натурных исследований.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: минеральная вата, долговечность, лабораторные исследования, расчет.

ДЛЯ ЦИТИРОВАНИЯ: Желдаков Д.Ю., Турсуков С.А., Синицин Д.А., Пудовкин А.Н., Парфенова А.А. Оценка долговечности наноструктуры волокон минеральной ваты с применением теории химической коррозии // Нанотехнологии в строительстве. 2023. Т. 15, № 1. С. 59–71. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2023-15-1-59-71>. – EDN: OTLWUI.

ВВЕДЕНИЕ

В работах [1,2] раскрыт процесс химической деструкции материала стеновой керамики и доказана возможность расчета долговечности материала во временных единицах на основании законов физической химии.

Химическая деструкция кирпича и кирпичной кладки описывается многостадийным процессом. Увлажнение материала строительной керамики следует считать первой нехимической стадией процесса [1].

На первой химической стадии процесса в материале кирпича происходит образование щелочей из оксидов щелочных и щелочноземельных металлов, а также возможно образование растворимых силикатов калия и натрия. Щелочь может также поступать в кирпич из цементно-песчаного раствора. В основном, это гидроксид кальция, образующийся в цементно-песчаном растворе при протекании процесса выщелачивания [3, 6].

На второй химической стадии процесса происходит взаимодействие образовавшихся в материале

© Желдаков Д.Ю., Турсуков С.А., Синицин Д.А., Пудовкин А.Н., Парфенова А.А., 2023

кирпича или/и поступивших в него из цементно-песчаного раствора щелочей с оксидами кремния и алюминия аморфной фазы материала. Так как аморфная составляющая является связующей фазой материала, происходит полное разрушение материала стеновой керамики до размеров кристаллических частиц порядка $10^{-5} - 10^{-6}$ м.

Теоретическим обоснованием предложенной схемы протекания химических процессов является анализ на основе законов химической термодинамики. Термодинамический метод исследования реакций является оценочным для понимания вероятности протекания процесса в целом и позволяет определить предпочтительность реакций и устойчивость образующихся соединений в растворах, их энергетическую

возможность протекания и направление процессов. Уравнение Гиббса — Гельмгольца дает возможность провести расчет оценки возможности протекания химического процесса по значению изобарно-изотермического потенциала ΔG [4, 5].

Рассмотреть весь комплекс реакций, которые могут протекать в материале минеральной ваты при ее увлажнении, является достаточно сложной задачей. Автором рассмотрено 178 возможных реакций на разных стадиях процесса. Рассмотрим некоторые этапы процесса химической деструкции на основании термодинамических расчетов.

Как отмечалось выше, первая стадия процесса взаимодействия материала минеральной ваты с водой описывается реакциями образования щелочей

Таблица 1

Реакции гидратации и уравнения изобарно-изотермического потенциала анализируемых реакций

Уравнение реакции / уравнение изобарно-изотермического потенциала реакции	Номер реакции
$\text{Na}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{NaOH}$	2,7
$\Delta G = -121320 + 102,76T \ln T - 89,87 \cdot 10^{-3} T^2 - 9,76 \cdot 10^5 / T - 631,92 T$	
$\text{K}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{KOH}$	2,8
$\Delta G = -195159 + 39,86T \ln T - 32,19 \cdot 10^{-3} T^2 + 3,62 \cdot 10^5 / T - 664,39 T$	
$\text{MgO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Mg}(\text{OH})_2$	2,9
$\Delta G = -28891 + 40,99T \ln T - 5,61 \cdot 10^{-3} T^2 + 0,52 \cdot 10^5 / T - 237,11 T$	
$\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2$	2,10
$\Delta G = -56663 + 21,98T \ln T + 3,48 \cdot 10^{-3} T^2 + 0,36 \cdot 10^5 / T - 123,42 T$	

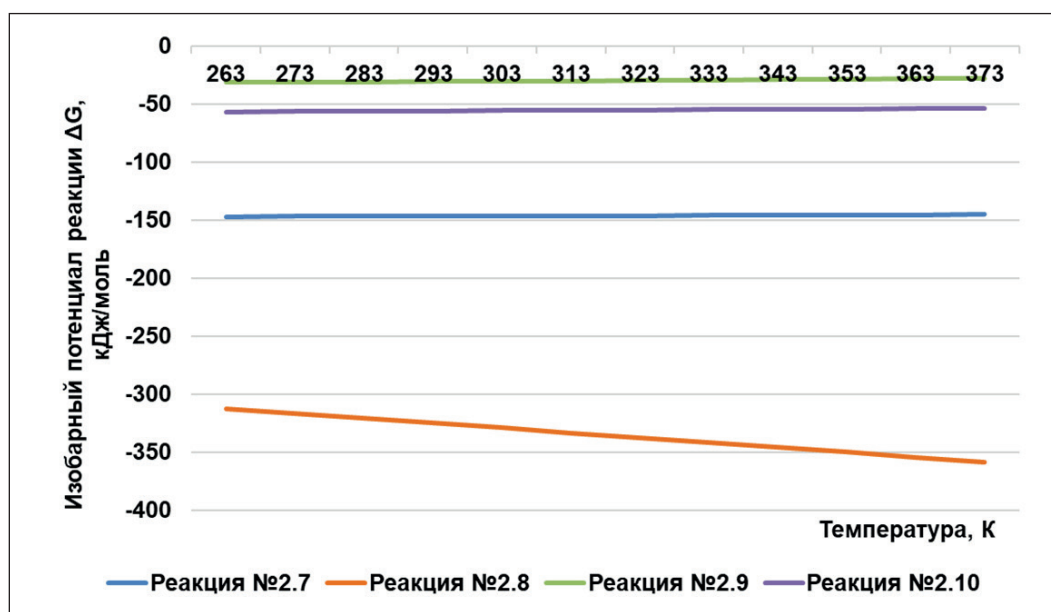


Рис. 1. Результаты расчетов зависимости изобарного потенциала от температуры для реакций гидратации

при гидролизе оксидов щелочных и щелочноземельных металлов. Реакции гидратации и результирующие уравнения изобарно-изотермического потенциала анализируемых реакций приведены в табл. 1.

Значения изобарного потенциала реакций при значениях температуры в пределах от минус 20 до 100°C, то есть в интервале температур эксплуатации, показаны на рис. 1. Как видно из графика, наиболее активно будет проходить процесс образования щелочей калия и натрия.

На следующей стадии процесса деструкции протекают химические реакции взаимодействия щело-

чей с оксидом кремния и алюминия аморфной фазы материала стеновой керамики. Именно эти реакции приводят к деструкции, так как оксид кремния является основным компонентом материала [21]. Для примера в табл. 2 приводятся реакции взаимодействия гидроксида калия с оксидом кремния материала кирпича. Рис. 2 демонстрирует графический анализ возможности протекания реакций и определения термодинамически вероятных продуктов реакций.

Анализ графиков позволяет сделать вывод, что реакции взаимодействия гидроксида калия с оксидом кремния протекают по механизму реакции

Таблица 2

Результирующие уравнения изобарно-изотермического потенциала реакций взаимодействия гидроксида калия с оксидом кремния

Уравнение реакции / уравнение изобарно-изотермического потенциала реакции	Номер реакции
$2\text{KOH} + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{K}_2\text{SiO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ $\Delta G = -98136 - 57,23T \ln T + 58,05 \cdot 10^{-3} T^2 + 1,51 \cdot 10^5 / T + 340,25 T$	2,18
$4\text{KOH} + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{K}_4\text{SiO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ $\Delta G = -111602 - 85,08T \ln T + 123,43 \cdot 10^{-3} T^2 - 12,89 \cdot 10^5 / T + 532,59 T$	
$2\text{KOH} + 4\text{SiO}_2 \rightarrow \text{K}_2\text{Si}_4\text{O}_9 + 3\text{H}_2\text{O}$ $\Delta G = -716809 - 138,95T \ln T - 5,61 \cdot 10^{-3} T^2 - 33,46 \cdot 10^5 / T + 1141,62 T$	2,20
$2\text{KOH} + 2\text{SiO}_2 \rightarrow \text{K}_2\text{Si}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}$ $\Delta G = -78578 + 37,12T \ln T + 0,3 \cdot 10^{-3} T^2 + 3,96 \cdot 10^5 / T - 278,73 T$	
$2\text{KOH} + 3\text{SiO}_2 \rightarrow \text{K}_2\text{Si}_3\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$ $\Delta G = -36207 - 48,57T \ln T + 104,6 \cdot 10^{-3} T^2 - 20,57 \cdot 10^5 / T + 230,05 T$	2,22

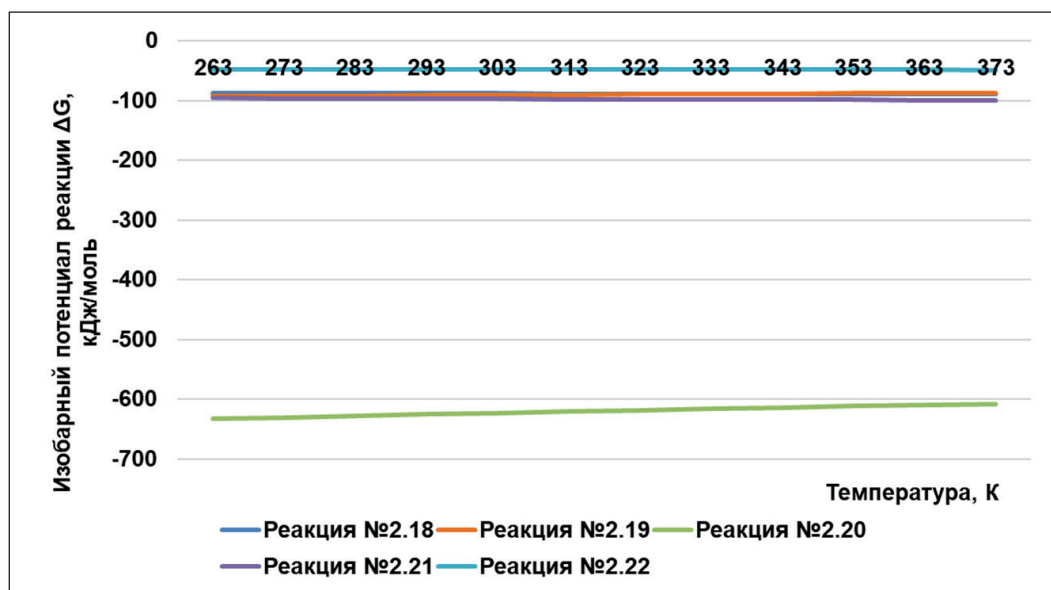


Рис. 2. Результаты расчетов зависимости изобарного потенциала от температуры для химических реакций взаимодействия гидроксида калия с оксидом кремния

(2.20) с образованием пирросиликата калия $K_2Si_4O_9$. Протекание других анализируемых реакций также термодинамически обосновано.

Образовавшиеся силикаты калия и натрия хорошо растворимы и представляют собой хорошо изученное «жидкое стекло». Щелочные силикаты являются типичными электролитами и практически целиком диссоциируют в водных растворах [7].

На следующем этапе они легко вступают в реакцию с оксидом или гидроксидом кальция, образуя нерастворимые силикаты кальция и сдвигая весь процесс деструкции материала вправо [8–10]. Процесс взаимодействия жидкого стекла и специальных добавок, вызывающих образование нерастворимых продуктов реакции, хорошо изучен и получил термин «модифицирование» жидкого стекла. Механизм образования нерастворимых продуктов реакции жидкого стекла, модифицированного кальцийсодержащими и магнийсодержащими добавками, может протекать по двум направлениям: образование нерастворимых силикатов и гидросиликатов кальция и образование в системе геля кремниевой кислоты. В условиях соотношения количества кальция и магния в составе гидроксидов к количеству калия и натрия в составе «жидкого стекла» 0,5 и выше протекание реакций будет проходить с образованием силикатов и гидросиликатов кальция и магния.

В табл. 3 рассматриваются реакции взаимодействия гидроксида кальция с силикатами калия.

На рис. 3 приведен графический термодинамический анализ протекания химических реакций взаимодействия гидроксида кальция с силикатами калия.

Для оценки скорости процесса деструкции материала вводится коэффициент химической деструкции — доля пробы, определенная в процентах, которая разрушается в процессе химического воздействия за время, определенное в часах, Cd , [%/час]. Коэффициент химической деструкции равен отношению химической стойкости материала к времени, за которое данное значение химической стойкости материала достигнуто. В целом коэффициент химической деструкции материала определяет суммарную скорость химических реакций процесса деструкции материала.

Результаты исследовательской работы, проведенной автором, позволили определить основные кинетические характеристики суммарных химических процессов, протекающих в материале кирпича, и на их основе построить феноменологическое уравнение коэффициента химической деструкции материала стеновой керамики (1) [11]:

$$Cd = \frac{Cd_0}{\gamma_1^{k_{10}^{t_{22}} \frac{t_0}{\gamma_2^{10}}}} \left(\frac{C_{\Sigma max}^{22}}{C_0} \right)^k \left(\gamma_2 \gamma_1^k \right)^{\frac{t}{10}} \cdot \frac{w_3}{w_{max}}, \quad (1)$$

Таблица 3

Реакции взаимодействия гидроксида кальция с силикатами калия

Уравнение реакции / уравнение изобарно-изотермического потенциала реакции	Номер реакции по главе 2
$K_2SiO_3 + Ca(OH)_2 \rightarrow CaSiO_3 \downarrow + 2KOH$ $\Delta G = 58089 + 19,56 T \ln T - 49,64 \cdot 10^{-3} T^2 + 2,87 \cdot 10^5 / T - 114,4 T$	2,48
$K_4SiO_4 + 2Ca(OH)_2 \rightarrow Ca_2SiO_4 \downarrow + 4KOH$ $\Delta G = 93983 + 34,07 T \ln T - 127,19 \cdot 10^{-3} T^2 + 15,16 \cdot 10^5 / T - 242,94 T$	
$K_2Si_2O_5 + 3Ca(OH)_2 \rightarrow Ca_3Si_2O_7 \downarrow + 2KOH + 2H_2O$ $\Delta G = 32780 - 130,45 T \ln T + 11,42 \cdot 10^{-3} T^2 + 8,62 \cdot 10^5 / T + 827,54 T$	2,50
$K_2Si_2O_5 + 2Ca(OH)_2 \rightarrow 2CaSiO_3 \downarrow + 2KOH + H_2O$ $\Delta G = -1517 - 112,45 T \ln T + 16,51 \cdot 10^{-3} T^2 + 4,79 \cdot 10^5 / T + 730,43 T$	
$K_2Si_3O_7 + 3Ca(OH)_2 \rightarrow 3CaSiO_3 \downarrow + 2KOH + 2H_2O$ $\Delta G = -83935 - 64,43 T \ln T - 79,39 \cdot 10^{-3} T^2 + 33,7 \cdot 10^5 / T + 447,5 T$	2,52
$2K_2SiO_3 + Ca(OH)_2 + 3H_2O \rightarrow CaSi_2O_5 \cdot 2H_2O \downarrow + 4KOH$ $\Delta G = 154077 + 153,63 T \ln T - 74,5 \cdot 10^{-3} T^2 + 10,97 \cdot 10^5 / T - 875,92 T$	
$2K_2SiO_3 + 3Ca(OH)_2 + 2H_2O \rightarrow Ca_3Si_2O_7 \cdot 3H_2O \downarrow + 4KOH$ $\Delta G = 172951 + 106,57 T \ln T - 108,37 \cdot 10^{-3} T^2 + 16,39 \cdot 10^5 / T - 589,29 T$	2,54

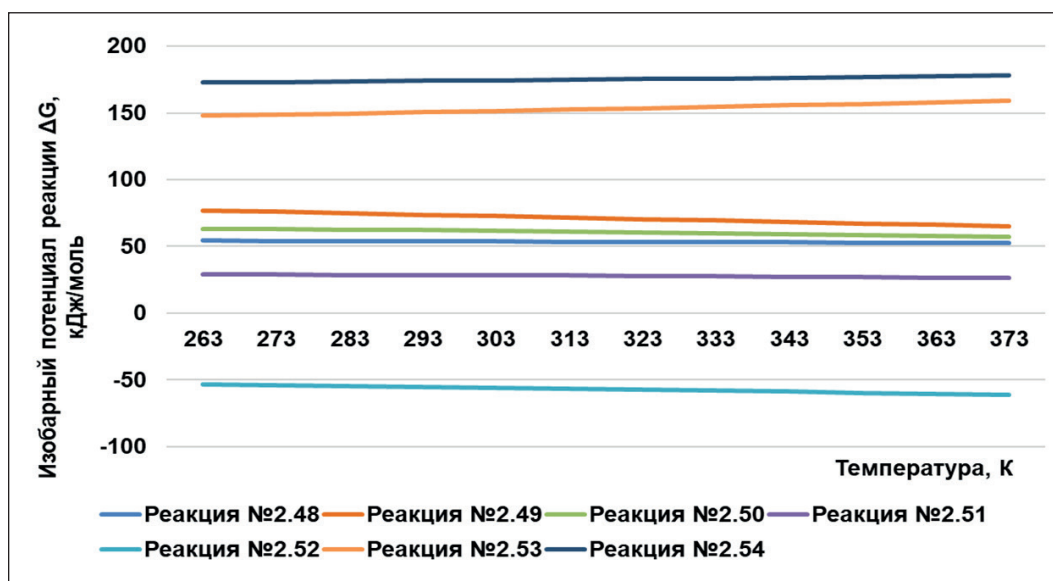


Рис. 3. Результаты расчетов зависимости изобарного потенциала от температуры для реакций взаимодействия гидроксида кальция с силикатами калия

где Cd – коэффициент химической деструкции материала в условиях эксплуатации, %/час;

Cd_0 – коэффициент химической деструкции материала, полученный в результате лабораторных исследований по разработанной методике при концентрации щелочи $C_0 = 0,5$ н и температуре $t_0 = 100^\circ\text{C}$, %/час;

γ_1 – температурный коэффициент скорости процесса гидратации в формуле Вант-Гоффа, определенный в результате лабораторных исследований;

γ_2 – температурный коэффициент скорости процесса химической деструкции в формуле Вант-Гоффа, определенный в результате лабораторных исследований;

k – степенной коэффициент пересчета скорости реакции деструкции от концентрации веществ;

t_{22} – температура лабораторного эксперимента $t = 22^\circ\text{C}$;

t_0 – температура лабораторного эксперимента $t_0 = 100^\circ\text{C}$;

t – температура эксплуатации материала;

$C_{\Sigma\text{max}}^{22}$ – максимальная равновесная концентрация, полученная в результате лабораторных исследований по разработанной методике, при температуре $t = 22^\circ\text{C}$;

C_0 – концентрация гидроксида калия в эксперименте, $C_0 = 0,5$ н;

w_{max} – максимальная влажность материала стеновой керамики;

w_0 – эксплуатационная влажность материала стеновой керамики;

Долговечность материала, в часах, будет равна

$$D = 1/0,01Cd. \quad (2)$$

МЕТОДЫ И МАТЕРИАЛЫ

Химический состав материалов строительной керамики и минеральной ваты практически полностью совпадают. В состав обоих материалов входят оксиды кремния, алюминия, оксиды щелочных и щелочно-земельных металлов. При этом фазовый состав двух материалов имеет существенные различия [12].

Определение фазового состава образцов проводилось на порошковом рентгеновском дифрактометре ARL X'TRA. Анализ проводился по межплоскостным расстояниям в ручном режиме по методу Ханавальта и в полуавтоматическом режиме с использованием программного обеспечения Oxford Crystallographica Search Match с использованием базы данных ICDD PDF-2. Количественный рентгенофазовый анализ по методу Ритвелда проводился с использованием программного обеспечения Siroquant 3 Sietronics Pty Ltd.

Результаты исследования показали, что минеральная вата представляет собой аморфный алюмосиликат [13]. Доля аморфного вещества в материале кирпича, принимавшего участие в исследовании, 20%.

Можно предположить, что процессы, протекающие в процессе гидратации минеральной ваты, идентичны изученным в настоящей работе, а следовательно, к ним применимы разработанные методики исследования. Была выдвинута гипотеза о том, что возможно применить разработанную теорию химической коррозии материала строительной керамики и метод расчета для определения долговечности минеральной ваты.

РЕЗУЛЬТАТЫ

На основании научных исследований кинетики химических процессов, протекающих в материале кирпича, были разработаны две методики исследования, в настоящее время проходящие процедуру утверждения их как нормативных документов: ГОСТ Р «Конструкции ограждающие из кирпичной кладки. Метод определения коррозионной активности влаги» и ГОСТ Р «Конструкции ограждающие из кирпичной кладки. Метод определения химической стойкости». Данные методики были использованы для лабораторных исследований процесса деструкции минеральной ваты. Кроме того, при разработке методики подготовки пробы исследуемого материала использовались некоторые требования [14–15].

Для проведения испытаний отбирают пробу материала минеральной ваты в соответствии с поставленной задачей. Куски материала соединяют в объединенную пробу, предварительно растирают в ступке и высушивают в сушильном шкафу при температуре 105–115°C до постоянной массы. Сразу после просушки подготавливают навеску массой 2 г, взвешенные с погрешностью не более 0,001 г.

Методика основана на процессе взаимодействия щелочных и щелочноземельных металлов, присутствующих в материале минеральной ваты в виде оксидов, с водой.

Испытания проводят при температуре 22 и 100°C следующим образом: навеску помещают в коническую колбу вместимостью 500 мл и приливают 250 мл дистиллированной воды. При проведении эксперимента при температуре 22°C колбу плотно закрывают притертой или резиновой пробкой и выдерживают при температуре 20–22°C в течение 1, 5 и 25 часов. Во время проведения эксперимента колбу периодически, с интервалом 5–10 минут, встряхивают.

При проведении эксперимента при температуре 100°C 250 мл дистиллированной воды предварительно нагревают в колбе, соединенной с обратным холодильником. После начала кипения в колбу помещают навеску массой 2 г, взвешенную с погрешностью не более 0,001 г.

После завершения времени выдержки колбу с пробой встряхивают, дают осесть пробе материала, жидкость переносят в емкость для последующего анализа концентрации элементов на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой и в емкость для измерения pH.

Определение концентрации элементов натрия, калия, кальция и магния атомно-эмиссионным спектрометром с индуктивно-связанной плазмой проводят в соответствии с ГОСТ Р 57165-2016 (ИСО 11885:2007) «Вода. Определение содержания элементов методом атомно-эмиссионной спектроскопии

с индуктивно связанной плазмой» [16]. Результаты анализа представляются в единицах мг/л (мг/дм³). Определение pH проводится с помощью pH-метра с точностью до 0,1.

Разработанная методика определения химической стойкости материала минеральной ваты основана на процессе взаимодействия щелочи с материалом минеральной ваты при многократном воздействии на пробу щелочью и определении изменения массы пробы до и после воздействия и времени, за которое это изменение произошло. Таким образом, в процессе лабораторного эксперимента получают значение коэффициента химической деструкции материала минеральной ваты.

В процессе исследования проводятся эксперименты при температуре процесса 22 и 100°C. Испытания проводят поэтапно. На каждом этапе проводят следующие действия: навеску помещают в коническую колбу вместимостью 500 мл и приливают 250 мл раствора гидроксида калия. Концентрация раствора гидроксида калия в экспериментах принимается 0,5 и 5,0 н [17].

При проведении эксперимента при температуре процесса 100°C колбу помещают на предварительно нагретую электроплитку, соединяют с обратным холодильником и кипятят. Время кипячения — один час. После процесса кипячения раствор фильтруют. При проведении эксперимента при температуре 22°C пробу помещают в колбу, закрывают резиновой или притертой крышкой и выдерживают под тягой в течение 10–15 суток, периодически встряхивая колбу.

После окончания времени эксперимента раствор из колбы фильтруют. Фильтр с оставшейся на нем пробой помещают в сушильный шкаф и высушивают при температуре 105–115°C до постоянной массы. Высушенную пробу сразу после просушки взвешивают на весах с погрешностью измерения не более 0,001 г. Проба после взвешивания возвращается в колбу. Испытания повторяют до тех пор, пока масса пробы в двух последующих испытаниях будет различаться не более, чем на 0,01 г, то есть 0,5% от начальной массы пробы.

ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование процесса гидратации было проведено для проб минеральной ваты и материала кирпича по описанной выше методике, разработанной при температуре 100°C в течение одного часа. Для исследования были взяты образцы минеральной ваты и кирпича различных производителей. Результаты исследования приведены в табл. 1.

Полученные результаты по составу ионов и элементов в аликвоте, а также по значению водородного показателя подтверждают протекание реакций

Таблица 4

Содержание ионов и элементов в водном растворе

Элемент	Содержание ионов и элементов в водном растворе, мг/дм ³							
	Образец, № п/п							
	Минеральная вата				Кирпич			
	1	2	3	4	1	2	3	4
F^-	0,55	0,50	0	2,35	—	—	—	—
Cl^-	8,58	3,60	4,42	2,42	0,22	0,23	—	—
S	0	10,90	2,53	1,74	1,05	1,26	0,38	0,78
K	2,30	0,98	0,52	4,79	1,45	1,17	0,64	0,95
Na	7,64	10,44	4,06	2,80	1,72	0,99	0,40	0,21
Mg	3,45	5,24	1,64	0,54	1,03	1,51	0,46	0,10
Ca	11,79	9,89	11,78	17,08	4,2	6,22	3,30	1,83
Si	17,66	13,86	12,40	15,85	1,67	3,71	5,21	4,09
Al	3,91	2,33	1,66	1,91	0,34	0,30	1,34	0,50
pH	9,37	8,69	10,5	10,70	8,50	9,18	8,15	8,20

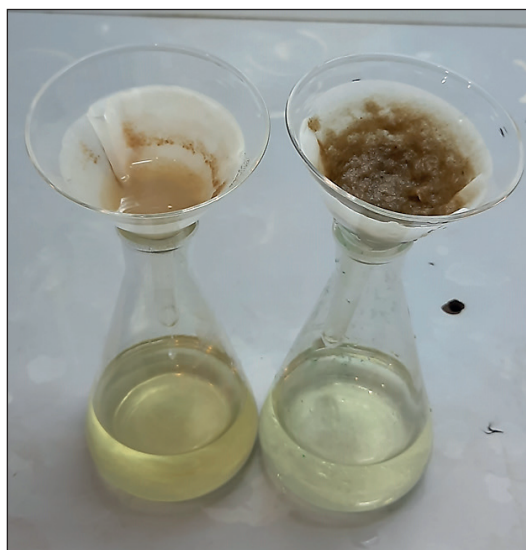
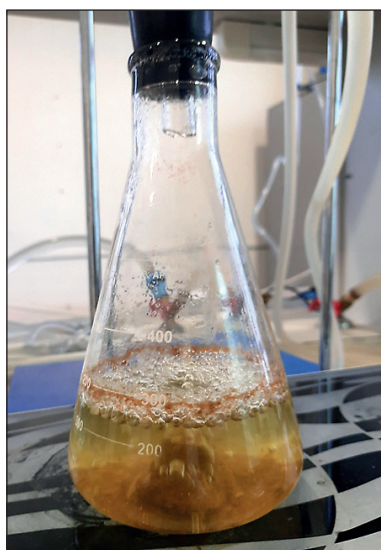


Рис. 4, 5. Протекание эксперимента с минеральной ватой

гидратации минеральной ваты при ее увлажнении. При этом очевидно, что в первую очередь образуются гидроксиды щелочных и щелочноземельных металлов, кислоты и соли фтора, хлора и серы.

При сравнении концентрации элементов в растворе для двух материалов необходимо отметить значительное превышение содержания по всем элементам для материала минеральной ваты по сравнению с материалом стеновой керамики.

Процесс коррозии протекает внутри материала минеральной ваты так же, как и в изученном процессе деструкции материала стеновой керамики: гидроксиды щелочных металлов могут активно реагировать с оксидами кремния и, в меньшей степени, с оксидами алюминия в составе материала

минеральной ваты, выводя их в раствор и приводя к химической деструкции материала. Значительное количество кремния и алюминия в растворе (табл. 4) свидетельствует о протекании данного процесса. Таким образом, подтверждена возможность протекания процесса химической деструкции по теоретически обоснованному механизму.

Лабораторные эксперименты по определению коэффициента химической деструкции материалом минеральной ваты проводились по методике, описанной выше для каменной ваты и стекловаты (рис. 4, 5).

Результаты эксперимента по исследованию процесса деструкции материала минеральной ваты показаны на рис. 6. Для сравнения, на рис. 6 показан

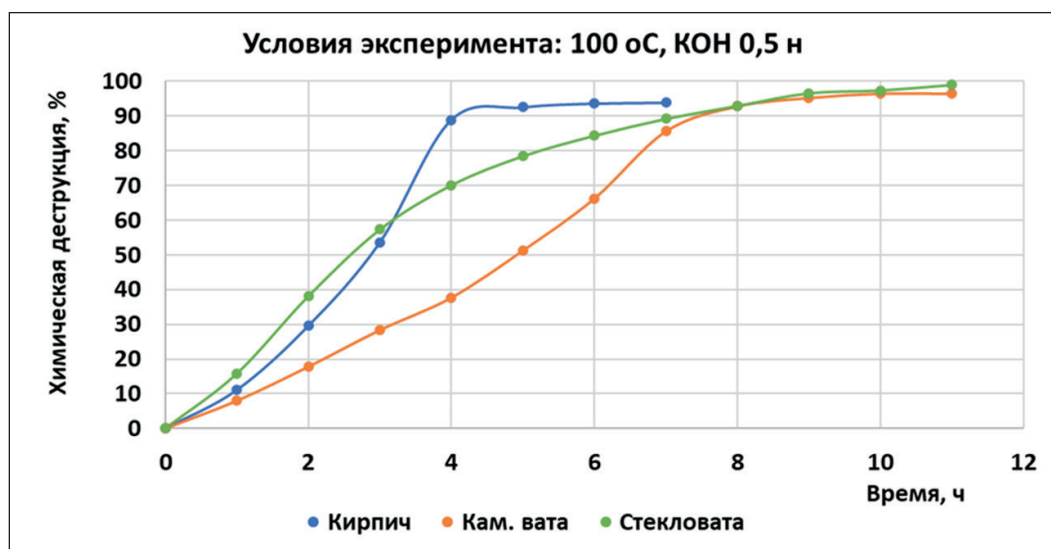


Рис. 6. Значения коэффициента химической деструкции для каменной и стекловаты при контакте с 0,5 н гидроксидом калия при 100°С

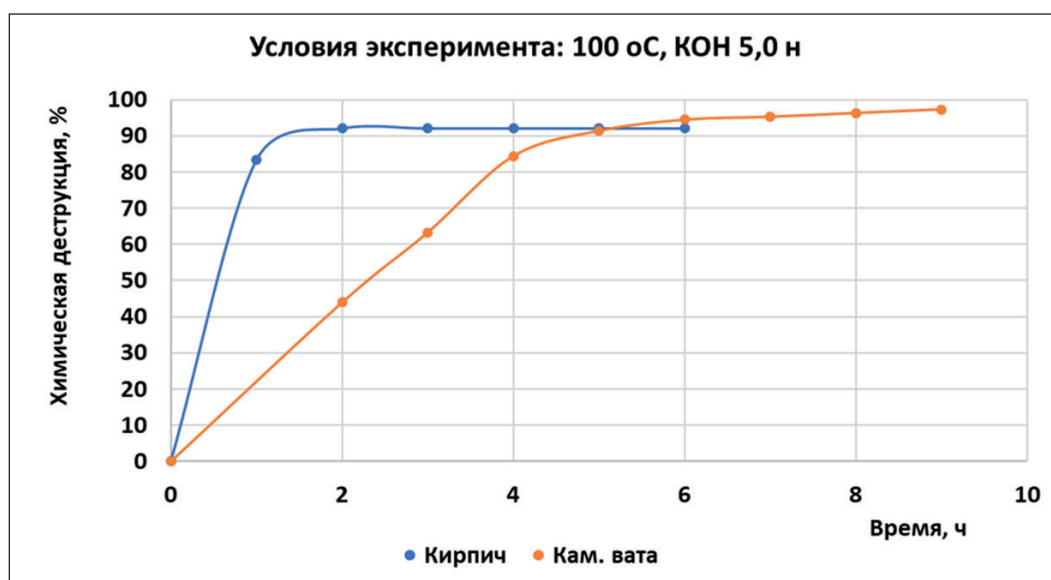


Рис. 7. Значения коэффициента химической деструкции для каменной и стекловаты при контакте с 5,0 н гидроксидом калия при 100°С

график коэффициента химической деструкции материала кирпича. Видно, что коэффициент деструкции материала каменной ваты меньше, чем для стекловаты и материала кирпича. Это определяет то, что при равных условиях каменная вата будет разрушаться медленнее [22]. Однако необходимо учитывать, что концентрация гидроксидов щелочных и щелочноземельных металлов в материале минеральной ваты, как показано в табл. 4, значительно выше, чем в материале кирпича. В соответствии с уравнениями (1) и (2) это приведет к снижению долговечности материала.

На рис. 7 показаны результаты эксперимента при воздействии на материал каменной ваты и кирпича гидроксида калия с концентрацией 5,0 н.

Автором были проведены также исследования коэффициента химической деструкции материала кирпича и минеральной ваты при температуре процесса 22°С. При этом время выдержки пробы на каждом эксперименте составляло 10–15 суток. Результаты эксперимента при концентрации гидроксида калия 0,5 н и 5,0 н представлены на рис. 8 и 9.

Анализ процесса химической деструкции материала минеральной (каменной) ваты представлен

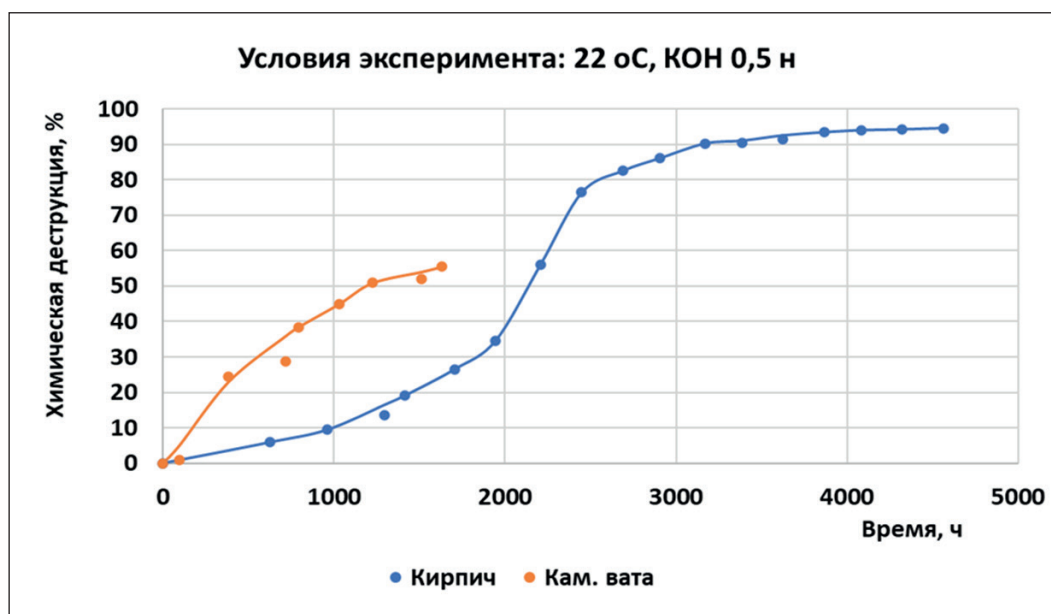


Рис. 8. Значения коэффициента химической деструкции для каменной и стекловаты при контакте с 5,0 н гидроксидом калия при 22°С

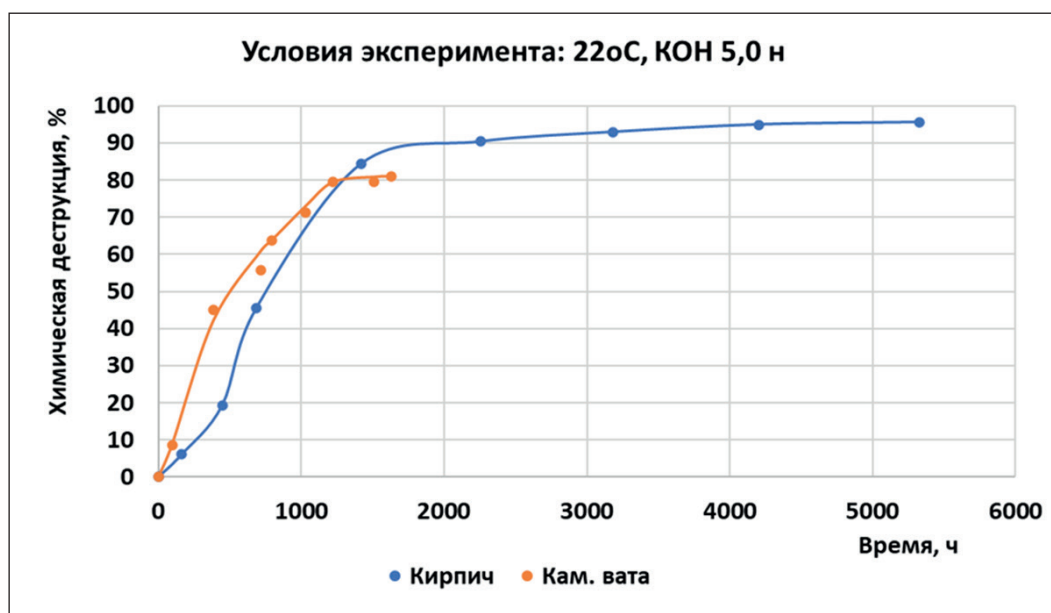


Рис. 9. Значения коэффициента химической деструкции для каменной и стекловаты при контакте с 5,0 н гидроксидом калия при 22°С

на рис. 10 и 11. На графиках сравнивается скорость химической деструкции каменной ваты при концентрации гидроксида калия 0,5 и 5,0 н и температурах процесса 100°С и 22°С.

На основании данных исследований был вычислен коэффициент химической деструкции для различных условий протекания процесса химической коррозии материала каменной ваты. Результаты расчета приведены в табл. 5.

Данные результаты позволили вычислить температурный коэффициент скорости реакции в уравнении Вант-Гоффа $\gamma = 2,08$ и найти степенной коэффициент k в уравнении зависимости скорости процесса деструкции от концентрации $k = 0,202$.

Для материала кирпича эти значения равны $\gamma = 1,25$ и $k = 0,374$. Данные результаты позволяют сделать вывод, что процесс химической деструкции материала минеральной ваты больше зависит

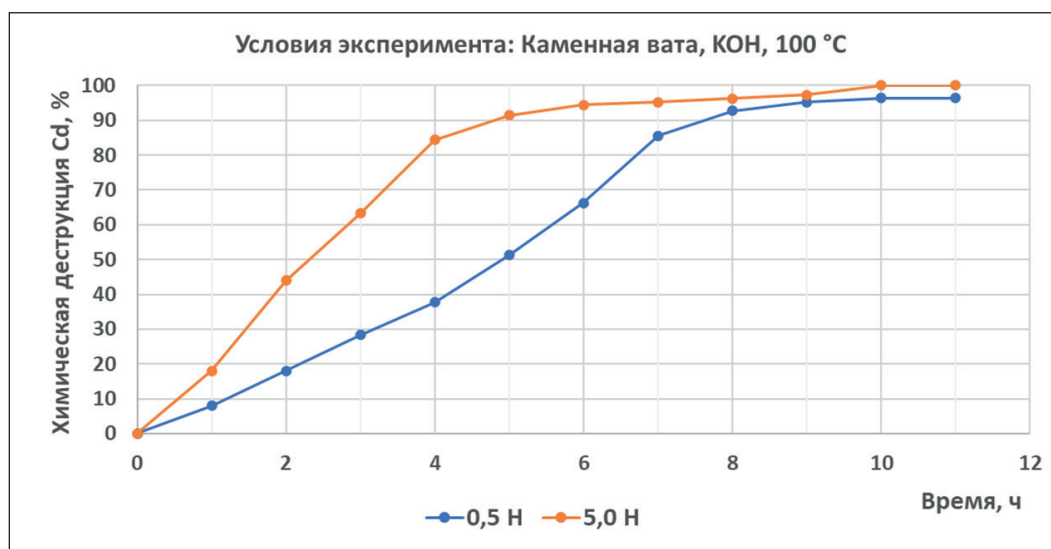


Рис. 10. Значения коэффициента химической деструкции для каменной ваты при контакте с 0,5 н и 5,0 н гидроксидом калия при 100°С

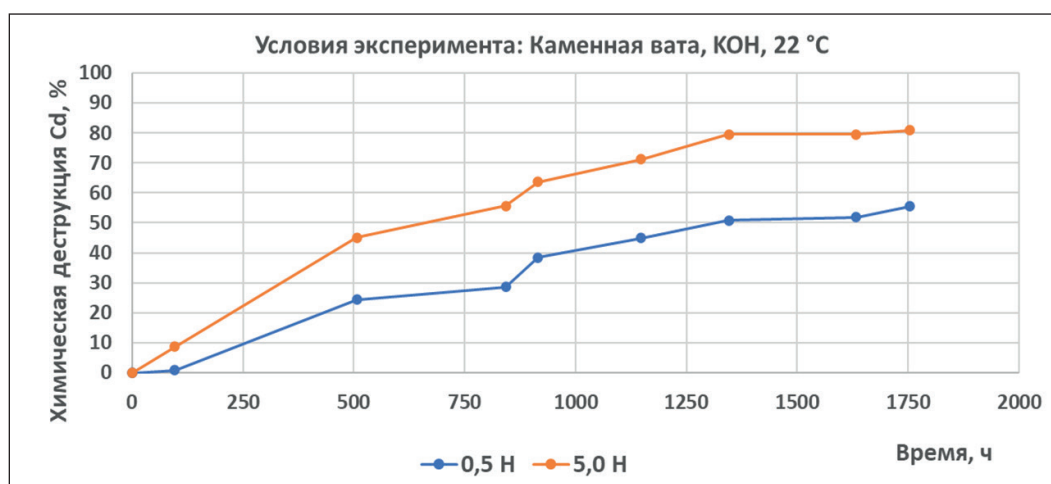


Рис. 11. Значения коэффициента химической деструкции для каменной ваты при контакте с 0,5 н и 5,0 н гидроксидом калия при 22°С

Таблица 5

Значения коэффициента химической деструкции для материала каменной ваты при разных условиях эксперимента

Концентрация КОН в эксперименте	Температура, °С	
	22	100
0,5 н	0,037	11,5
5,0 н	0,059	18,0

от температуры, чем процесс деструкции материала кирпича, и меньше зависит от концентрации щелочи в материале.

На основании полученных данных были рассчитаны коэффициенты в уравнении Аррениуса

для скорости процесса деструкции исследуемого материала минеральной ваты. Уравнение Аррениуса запишется:

$$\ln Cd = -8198,8/T + 24,5. \quad (3)$$



Рис. 12. Образец минеральной ваты, подвергавшийся воздействию влаги. Результаты эксперимента представлены на рис. 13

Энергия активации процесса деструкции составит $E^* = 68132,0$ Дж/моль. Для материала кирпича ранее вычисленная энергия активации процесса деструкции – $E^* = 86450$ Дж/моль. То есть «запуск» процесса деструкции материала минеральной ваты требует значительно меньшей энергии.

Результаты исследований были опробованы на натурном эксперименте. При демонтаже строительных конструкций были взяты образцы минеральной ваты. Один образец находился внутри конструкции, другой с краю и подвергался активному воздействию влаги (рис. 12).

На графиках, представленных на рис. 13, наибольший интерес представляют первые точки. Активное разрушение образца, уже подвергшегося процессу химической деструкции в натуральных условиях, фиксируется экспериментально. Предположительно, по разнице в значениях коэффициента химической деструкции возможно определить снижение долговечности минеральной ваты.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ (ВЫВОДЫ)

В результате проведенных исследований доказано, что характер протекания химических реакций процессов гидратации минеральной ваты и процессов деструкции минеральной ваты при действии гидроксидов тождественен с аналогичными процессами, протекающими в материале стеновой керамики. Это говорит о том, что разработанная для материала стеновой керамики теория расчета долговечности носит более широкий характер и может быть использована для значительного круга строительных материалов [23, 24].

На основании выполненных исследований и проведенных расчетов температурного коэффициента скорости процесса деструкции в уравнении Вант-Гоффа и степенного коэффициента скорости процесса от концентрации реагирующих веществ можно сделать вывод, что процесс химической деструкции минеральной ваты имеет большую зависимость от температуры

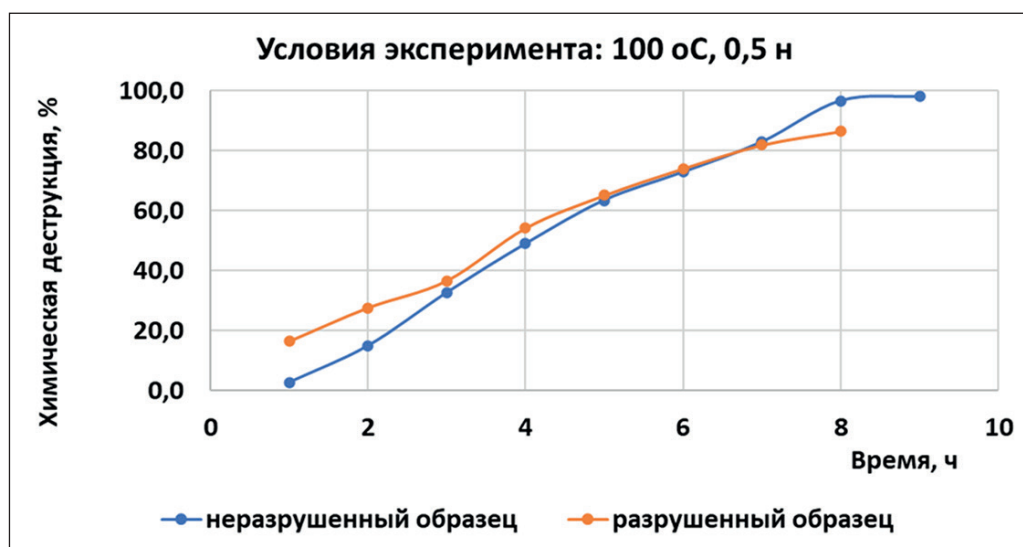


Рис. 13. Результаты сравнения химической деструкции натуральных образцов минеральной ваты

и меньшую зависимость от концентрации гидроксидов, чем процесс деструкции материала кирпича.

Рассчитана энергия активации процесса деструкции минеральной ваты. Энергия активации процесса деструкции минеральной ваты на 21% меньше энергии активации процесса деструкции материала стеновой керамики, что дает основание утверждать, что процесс деструкции материала минеральной ваты в системе протекает значительно легче.

Материал минеральной ваты имеет разную скорость деструкции, а следовательно, и разную долговечность [25]. Материал стекловаты подвергается разрушению значительно быстрее, чем материал каменной ваты.

Для расчета долговечности материала минеральной ваты по феноменологическому уравнению (1) необходимо провести дополнительные исследования влияния температуры на скорость процесса гидратации.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Желдаков Д.Ю. Методы исследования кинетики процесса химической коррозии материалов кирпичной кладки // Известия высших учебных заведений. Строительство. 2019. № 11 (731). С. 74–86.
2. Zheldakov D.Yu. Features of chemical corrosion of brickwork. International science and technology conference EarthScience IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science. 459 (2020) 062089. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/459/6/062089>
3. Желдаков Д.Ю. Химическая коррозия кирпичной кладки. Протекание процесса // Строительные материалы. 2019. № 4. С. 36–43. <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2019-769-4-36-43>
4. Марадудина Е.С. Минеральная вата как эффективный изоляционный материал в конструкциях жилых зданий / Е.С. Марадудина, Е.Е. Хабарова, А.А. Абраменко // Инновационные методы проектирования строительных конструкций зданий и сооружений: сборник научных трудов Всероссийской научно-практической конференции, Курск, 21 ноября 2019 года / Юго-Западный государственный университет. Курск: Юго-Западный государственный университет, 2019. С. 147–149.
5. Ярцев В.П. Влияние внешних воздействий на теплофизические и длительные механические свойства минераловатных плит / В.П. Ярцев, А.А. Мамонтов, С.А. Мамонтов // Вопросы современной науки и практики. Университет им. В.И. Вернадского. 2014. № 1(50). С. 125–134.
6. Оценка воздействия на окружающую среду различных теплоизоляционных материалов / А.М. Газизов, А.А. Заиров, Р.Р. Янгирова, М.Р. Тимеров // Электронный научный журнал Нефтегазовое дело. 2021. № 1. С. 40–59. <https://doi.org/10.17122/ogbus-2021-1-40-59>
7. Абдрахимов В.З. Использование отходов от производства минеральной ваты для получения стеновых материалов // Экология промышленного производства. 2019. № 2 (106). С. 9–12.
8. Ярцев В.П. Эксплуатационные свойства и долговечность теплоизоляционных материалов (минеральной ваты и пенополистирола) / В.П. Ярцев, А.А. Мамонтов, С.А. Мамонтов // Кровельные и изоляционные материалы. 2013. № 1. С. 8–11.
9. Рахманкулов Д.Л. Ингибиторы коррозии. Том 4. Теория и практика противокоррозионной защиты нефтепромыслового оборудования и трубопроводов / Д.Л. Рахманкулов, Д.Е. Бугай, А.И. Габитов, А.А. Гоник, Р.Ж. Ахияров, А.А. Калимуллин. М. 2007. 299 с.
10. Бурлаков Д.В. Анализ теплоизоляционных материалов / Д.В. Бурлаков, Н.Л. Медведева, Н.В. Ишук // Исследования в строительстве, теплогазоснабжении и энергообеспечении: Материалы международной научно-практической конференции. Саратов: Саратовский государственный аграрный университет им. Н.И. Вавилова, 2016. С. 43–46.
11. Методология оценки свойств минеральных волокон / Е.Ю. Боброва, А.А. Медведев, А.Д. Жуков, А.И. Посеренин // Инновации в жизнь. 2018. № 4(27). С. 97–102.
12. Конструкционные материалы: состав, свойства, применение / И.К. Гаркушин, О.В. Лаврентьева, М.А. Истомова, О.Ю. Калмыкова. Самара: Самарский государственный технический университет, 2015. 239 с. — ISBN 978-5-7964-1825-3.
13. Теплоизоляционные материалы, обеспечивающие энергоэффективность фасадных систем / С.Г. Абрамян, Н.А. Михайлова, А.А. Котляревский, В.О. Семочкин // Инженерный вестник Дона. 2018. № 4(51). С. 221.
14. Куприянов В.Н. Тепловое старение полимерсодержащих теплоизоляционных материалов в наружных стенах / В.Н. Куприянов, А.И. Иванцов // Эксперт: теория и практика. 2020. № 3(6). С. 31–36. <https://doi.org/10.24411/2686-7818-2020-10022>

15. Технологические аспекты эксплуатационной стойкости минеральных волокон / Б.М. Румянцев, А.Д. Жуков, Е.Ю. Боброва, Т.В. Смирнова // Промышленное и гражданское строительство. 2015. № 1. С. 32–36.
16. Деревякина В.Ю. Влияние циклов замораживания – оттаивания на изменение теплозащитных качеств утеплителя / В.Ю. Деревякина, Е.А. Муравьев, А.В. Ерофеев // Устойчивое развитие региона: архитектура, строительство, транспорт: Материалы 4-й Международной научно-практической конференции института архитектуры, строительства и транспорта Тамбовского государственного технического университета, Тамбов, 15–16 июня 2017 года. Тамбов: Издательство Першина Р.В., 2017. С. 241–244.
17. Ярцев В.П. Оценка экономической эффективности применения утеплителей в ограждающих конструкциях каркасно-щитовых зданий / В.П. Ярцев, С.А. Струлев, А.А. Мамонтов // Интернет-вестник ВолгГАСУ. 2015. № 1(37). С. 12.
18. Анализ экономической целесообразности применения различных ограждающих конструкций зданий / В.П. Ярцев, С.А. Струлев, А.А. Мамонтов [и др.] // Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века. 2018. № 7-8(234-235). С. 24–27.
19. Кравченко, К.С. Анализ утеплителей при теплоизоляции зданий и сооружений / К.С. Кравченко, И.Н. Сегаев // Аллея науки. 2018. Т. 1. № 4(20). С. 242–246.
20. Енюшин В.Н. Энергоэффективность современных ограждающих конструкций / В.Н. Енюшин, А.Д. Нурмухаметова, А.Д. Хаеретдинова // Известия Казанского государственного архитектурно-строительного университета. 2016. № 4(38). С. 217–221.
21. Гнип И.Я. Аналитическое описание деформаций ползучести минераловатных (MW) плит при длительном сжатии / И.Я. Гнип, С.И. Вайткус // Строительные материалы. 2013. № 11. С. 57–62.
22. Желдаков Д.Ю. Химическая деструкция минеральной ваты / Д.Ю. Желдаков // Промышленное и гражданское строительство. 2021. № 5. С. 26–33.
23. Ярцев В.П. Сравнительный анализ эффективности применения утеплителей в каркасном домостроении / В.П. Ярцев, А.А. Мамонтов // Кровельные и изоляционные материалы. 2016. № 6. С. 32–35.
24. Черноиван В.Н. Оценка влияния атмосферных воздействий на прочностные и упругие характеристики минераловатных плит в системах утепления стен / В.Н. Черноиван, Н.В. Черноиван, А.В. Черноиван // Промышленное и гражданское строительство. 2017. № 1. С. 101–104.
25. Иванова Т.А. Теплоизоляционные материалы ограждающих конструкций наружных систем утепления / Т.А. Иванова, Л.Г. Колесникова // Молодой ученый. 2022. № 19(414). С. 91–94.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Желдаков Дмитрий Юрьевич – ведущий научный сотрудник Научно-исследовательского института строительной физики, Москва, Россия, djeld@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4629-5583>

Турсуков Сергей Алексеевич – аспирант Научно-исследовательского института строительной физики, Москва, Россия, serega_722@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-1779-0996>

Синицин Дмитрий Александрович – кандидат технических наук, доцент кафедры «Строительные конструкции», Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа, Россия, d4013438@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3780-2800>

Пудовкин Александр Николаевич – кандидат технических наук, доцент кафедры «Строительные конструкции», Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа, Россия, 11pk@rambler.ru, <https://orcid.org/0000-0003-4807-1054>

Парфенова Анастасия Александровна – аспирант кафедры «Строительные конструкции», Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа, Россия, nastya10092011@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1065-0467>

ВКЛАД АВТОРОВ

Авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Статья поступила в редакцию 10.01.2023; одобрена после рецензирования 06.02.2023; принята к публикации 09.02.2023.

Effect of the active powder of discretely devulcanized rubber on bitumen properties at low temperatures

Viktoria N. Gorbato¹ , Irina V. Gordeeva^{1*} , Tatyana V. Dudareva¹ , Irina A. Krasotkina¹ ,
Vadim G. Nikol'skii¹ , Victor M. Egorov²

¹ N.N. Semenov Federal Research Center for Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

² A.F. Ioffe Institute of Physics and Technology, Russian Academy of Sciences S.-Peterburg, Russia

* Corresponding author: e-mail: ivgordeeva@bk.ru

ABSTRACT: Introduction. In the article the use of powder elastomeric modifier capable of rapid breakdown into micro- and nano-fragments upon contact with hot bitumen to improve the low-temperature properties of bitumen is presented. The indicators of resistance to cracking are determined by various methods and their dependence on the thermal history of the samples. **Methods and Materials.** At temperatures up to -36°C the oscillatory rheological tests (4-mm DSR test) of RTFO-aged samples of bitumen BND 60/90 and modified binder (MB) which contain the active powder of discretely devulcanized rubber (APDDR) produced by high-temperature shear-induced grinding from the crumb rubber of worn tires have been conducted. MB was prepared by mixing bitumen (3 min; 160°C and 600 rpm) with 12.5 wt.% APDDR. **Results and Discussion.** The effect of the test parameters on the rheological parameters has been studied. Structural transitions in bitumen and MB by methods of differential scanning calorimetry (DSC) and the cracking temperature of the same samples in static conditions in the ABCD test were detected. It is revealed: a decrease in the temperature of actual cracking of the MB sample compared to bitumen. **Conclusion.** It is shown that APDDR as a modifier affects the structure of bitumen and reduces the temperature sensitivity of bitumen to external influences.

KEYWORDS: bitumen, APDDR, low-temperature cracks, glass transition.

ACKNOWLEDGMENTS: This work was executed within the framework of the State Prize of the Ministry of Education and Science of the Russian Federation (Semenov Federal Research Center for Chemical Physics RAS, Theme № 122040400099-5, and Ioffe Institute of Physics and Technology RAS, Theme № 0040-2019-008 (4B08)).

FOR CITATION: Gorbato¹ V. N., Gordeeva I. V., Dudareva T. V., Krasotkina I. A., Nikol'skii V. G., Egorov V. M. Effect of the active powder of discretely devulcanized rubber on bitumen properties at low temperatures. *Nanotechnologies in Construction*. 2023; 15(1): 72–83. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2023-15-1-72-83>. – EDN: BWGHJG.

INTRODUCTION

When selecting bitumen for road construction, it is necessary to be sure that its temperature plasticity interval, defined as the difference between the softening point and the cracking point, corresponds to the climatic conditions of the region. Otherwise, there is a high probability of formation of various kinds of defects, among which the formation of cracks in winter takes a significant place [1]. Low-temperature cracks because of shrinkage and tensile stresses can appear with a single drop in temperature and in the absence of traffic load. The resistance of bitumen to cyclic deformations caused by moving vehicles and static deformations arising over time under load are also important [2].

Fraas breaking point [3] most modern road bitumen does not reach -30°C [4], while on 65% of the Russian Federation the air temperature on the coldest days falls below -35°C [5]. Bitumen is modified with various additives (thermoplastic elastomers, elastomers, and etc.) to improve the performance [6]. As a rule, modification provides high resistance of pavement to plastic deformation in the hot period of the year. There is no consensus about the modifier effect on low-temperature and fatigue performance of bitumen, although there are positive results of pavement monitoring [7–9].

Despite many years of bitumen research, the prediction of low-temperature pavement behavior based on laboratory bitumen tests remains a relevant problem [10]. This is largely due to the complexity of bitumen chemical

composition [7] and the microstructures formed during the cooling of bitumen [11–12]. The presence in bitumen of two types of wax: paraffin and naphthenic (microcrystalline), capable of crystallization at positive and negative temperatures, respectively [13–15] determines the centers of stress concentration. Bitumen produced from different fields oil may differ in chemical composition and the content of paraffins, which leads to the possibility of glass transition, crystallization, recrystallization and melting of microstructures in a wide temperature range: from 80–90°C up to negative temperatures, even below –40°C [7, 15].

Fraas Breaking Point [16] and BBR test [17] are the most common methods of low-temperature bitumen testing. However, these methods are believed to underestimate the low-temperature characteristics of modified binders [18].

In recent years, new methods for low-temperature tests of bitumen binders have been proposed, which allow to determine the fracture temperature of the sample when cooling under static conditions (ABCD-test [19]) and rheological characteristics during dynamic tests on a dynamic shear rheometer with a diameter of 4 mm parallel plates (4-mm DSR test) [20].

The essence of the ABCD method is to cool a ring-shaped bitumen binder sample with a fixed inner diameter and to register of the deformation and tensile stress.

In the 4-mm DSR test, oscillation tests are performed over a specified frequency range at 0.1% strain. Each specimen is tested at two temperatures differing by 10°C, starting with the lower temperature. Although DSR allows testing down to –40°C, rheological testing of bitumen binders at low temperatures is still not common practice [21]. In the development of the 4-mm DSR test it was even proposed to test at relatively high temperatures compared to the test temperature on a bending beam rheometer (BBR) and then to shift the results to the corresponding low temperature using simple shear coefficients [22].

According to the established practice, the stiffness values obtained in BBR tests are used in calculating the thermal stress of bitumen and asphalt concretes [23]. Therefore, for the 4-mm DSR test, a method was proposed to convert the complex shear modulus (G^*) data into parameters determined in the BBR test: stiffness (S) and creep factor (m) [20]. It should be noted that the analysis of the relationship of these parameters for binders modified with styrene-butadiene-styrene block copolymer (SBS) showed a linear correlation in the case of bitumen compatible with SBS, and deviation from the linear trend in binders with poor compatibility of SBS and bitumen, when there is separation on macrophase [9].

Another problem of low-temperature studies of bitumen binder is that in most cases, laboratory test protocols ignore the effect of so-called thermoreversible aging or

hardening of bitumen, which is a consequence of such physical processes occurring in bitumen, as crystallization, phase's separation and glass transition. These processes are reversible when specimens are heated to high enough temperatures, in contrast to the oxidative aging [24–25]. For example, the schedule of sample preparation before testing in the 4-mm DSR test [26] does not include their annealing (only a brief heating to 70°C to improve adhesion to the rheometer plates), and does not set the sample storage time between the aging procedure and the testing, as opposed to the samples tested by the BBR test (heated to 163–175°C and “tested for 4 hours”) [27] and the ABCD test (heated to 163–175°C and “cooled to room temperature for at least 30 minutes”) [28]. As a result, testing is run on specimens that are often in a non-equilibrium state, which can lead to a discrepancy between predicted and actual pavement life [10, 24]. In view of this, the thermal history of samples from the preparation and testing processes is of particular importance [29].

The purpose of the paper was to investigate the effect of a powder elastomeric modifier capable of rapid breakdown in hot bitumen into micro- and nano-fragments [30] on the low-temperature properties of bitumen. The active powder of discretely devulcanized rubber (APDDR) produced by high-temperature shear-induced grinding [31] from crumb rubber of worn-out tires was used as a modifier. In the present study rheological tests of bitumen BND 60/90 and modified binder were carried out at –20, –26, –30 and –36°C for samples with different thermal history. The data obtained were compared with the results of low-temperature cracking in static conditions (without load) the same samples in the ABCD test and with the data of differential scanning calorimetry (DSC).

METHODS AND MATERIALS

The following materials were selected in this research:

- Oil road bitumen grade BND 60/90 [37]; the main properties: penetration at 25°C – 60 dmm; softening temperature of the Ring and Ball – 48°C; Fraas Breaking Point – minus18°C.
- Active powder of discretely devulcanized rubber (APDDR), obtained by high temperature shear-induced grinding (HTSG) of worn-out tire rubber. The particle size of APDDR is less than 0.63 mm; the specific surface determined by the BET method at $T = 77$ K was 0.45 m²/g.
- Modified binder (MB) prepared by mixing bitumen heated to 160°C and APDDR for 3 min using a paddle stirrer (IKA HB10 DIGITAL) at 600 rpm. The concentration of APDDR in the MB was 12.5 wt%.

For ABCD, DSC and 4-mm DSR tests, bitumen and MB samples were subjected to technological (oxidative, RTFO) aging [32] for 85 minutes at 163°C.

Tests of resistance of samples to low-temperature cracking in accordance to [28] were performed on the device ABCD “Infotech” (RF) using 4 parallel samples.

The samples heat capacity (C_p) was investigated on a DSC-500 calorimeter in a nitrogen atmosphere at a heating rate of 1–5 K/min. The temperature scale was calibrated by the melting points of ice (273.1 K) and indium (429.7 K); the heat flow scale was calibrated by the heat capacity of leucosapphire. Measurements were performed from a temperature of 180 to 430 K. The weight of the test samples was 5 mg.

Low-temperature rheological tests were performed on an “MCR 702e” dynamic shear rheometer “Anton Paar” (Austria) with four-mm diameter parallel plates (4-mm DSR test). Three sample preparation programs were used to evaluate the effect of specimen thermal history (see Table 1). Samples were placed in the rheometer

at 60°C, trimming of the samples was performed at the same temperature after 5 min of thermostating, the working gap between the plates of the rheometer was 1.87 mm at this time. A working gap of 1.75 mm was set at 30°C, followed by thermostating for 20 min. Oscillation tests were performed at shear strain (γ) 0.1 % in the frequency range (ω) 0.016 to 7.96 Hz at temperatures of –36, –30, –26 and –20°C, the samples were thermostated at the test temperature for 20 min.

Test variants are shown in Figure 1: one sample was investigated at two temperatures with an interval of 10 °C, starting from the lower one in accordance with [26] in the test variant TV-1; a new sample was used for each temperature in the test variant TV-2.

Parameters of low-temperature crack resistance: creep stiffness $S(60)$, m, $T(S)$ and $T(m)$ were computed in accordance with [26].

Table 1

Sample preparation programs for RTFO-aged bitumen and MB samples for the 4-mm DSR test

Program code	Description of the sample preparation procedure
P-1	Samples weighing 2.5 ± 0.1 g were heated in a heating oven at 70°C for 15 min, then stirred, placed between 4 mm diameter rheometer plates with a heated spatula (according to [26]) and tested.
P-2	Samples weighing 2.5 ± 0.1 g were brought to fluid state at 165°C (bitumen) / 175°C (MB) and poured into silicone molds of 4 mm diameter. The samples were then cooled at ambient temperature for 2 hours and tested.
P-3	Samples prepared according to program P-2, seven days stored at ambient temperature, then tested.

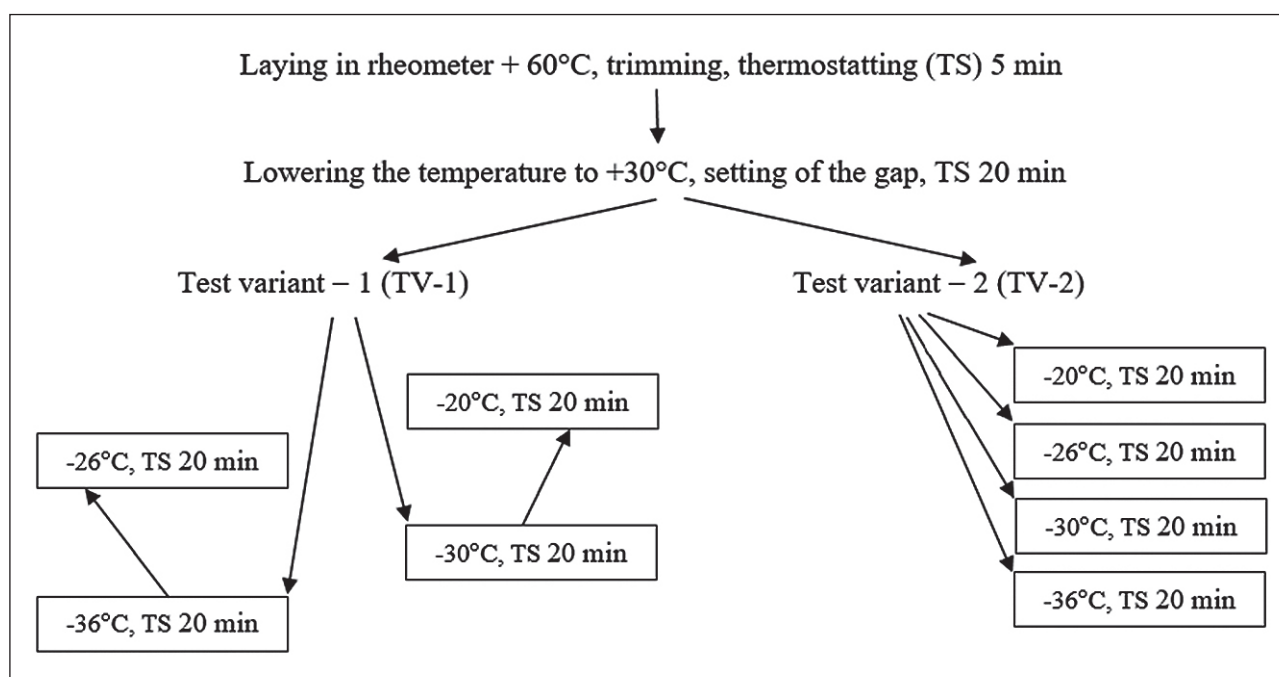


Fig. 1. Test variants

RESULTS AND DISCUSSION

The tests of RTFO-aged samples of BND 60/90 bitumen and the modified binder (MB) on the ABCD device showed (see Table 2) that the actual cracking temperature of the MB was 7.6°C lower than the bitumen and at higher strain jump (1.7 times) and fracture stress (1.8 times), which indicates a positive effect of the modification.

Experimental DSC curves for bitumen and modified binder are shown in Fig. 2. On both curves of heat flow in the temperature ranges T_g : 241–249 K (from –32°C to –24°C) for bitumen and 235–241 K (from –38°C to –32°C) for MB a “step” associated with the glass transition process is observed. According to the temperature position, this “step” is into the temperature range of glass transition of the amorphous part of low molecular weight polyethylene (for bitumen – waxes). In the samples studied, the volume of this amorphous part is ~ 60%. The second interesting fact is that the peak observed for this bitumen at $T = 288$ K, which is typical for the melting of paraffins with a chain length of about 16–19 units, is strongly reduced for the modified sample and slightly

shifted to 290 K. It should be noted that for the MB, the enthalpy of melting ΔH_1 decreases to 2 Jg⁻¹ from 8 Jg⁻¹ for bitumen and, accordingly, the content of the crystallized part of the wax is much lower than in the bitumen sample. Consequently, in this sample, most of the waxes do not form isolated local volumes in which microcrystalline nuclei can form (decrease in enthalpy of melting ΔH_2) but serve as plasticizer for the matrix (this is indicated by a decrease in the temperature range of melting). Most likely, this fact indicates that at these cooling rates, steric hindrances in the sample matrix significantly reduce the number and size of wax crystals due to the presence of micro- and sub-microparticles of rubber [33].

At the first stage of the rheological studies, the effect of sample preparation (thermal history) of samples (see Table 1) on the rheological parameters was evaluated.

Fig. 3 shows plots of the complex modulus (G^*) (a, b), storage modulus (G') (c, d), loss modulus (G'') (e, f) and phase angle (δ) (g, h) for bitumen and MB at temperatures of –20 and –36°C for sample preparation program P-1 (curves 1, 4); P-2 (curves 2, 5); P-3 (curves 4, 6) as a function of test frequency (ω) (test variant TV-1).

Table 2
ABCD test results

Material	Cracking temperature (actual), °C	Strain jump, $\mu\epsilon$	Fracture stress, σ , MPa
Bitumen	–34.3	16.1	2.3
MB	–41.7	26.8	4.2

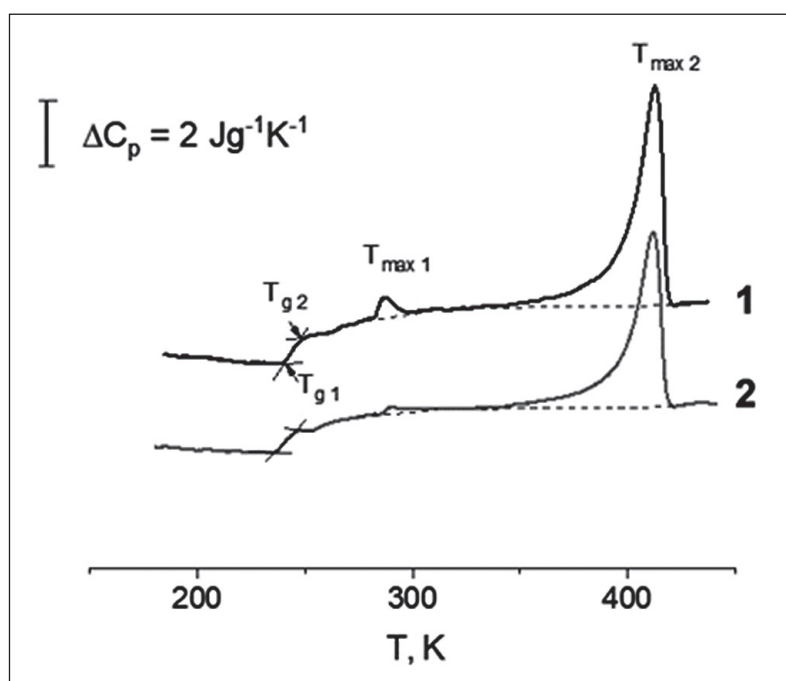


Fig. 2. Heat capacity (C_p) curves of bitumen (1) and MB (2) samples. Heating rate 5 K/min

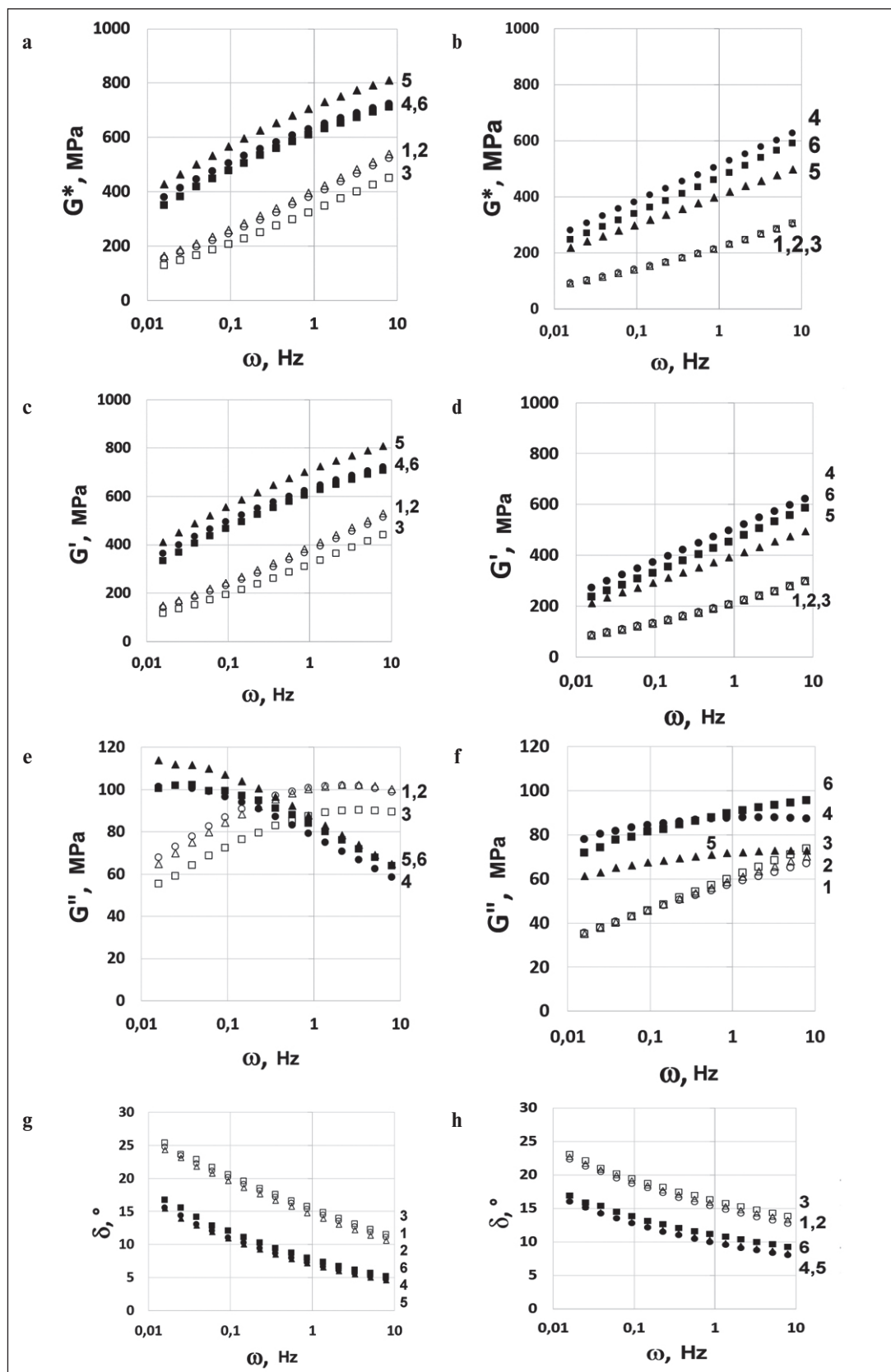


Fig. 3. Frequency dependence curves of complex modulus (G^*) – a, b, storage modulus (G') – c, d, loss modulus (G'') – e, f, phase angle (δ) – g, h at -20°C (curves 1, 2, 3) and -36°C (curves 4, 5, 6). Sample preparation programs: P-1 (curves 1, 4); P-2 (curves 2, 5); P-3 (curves 3, 6). Test variant TV-1. Bitumen on the left and MB on the right

Analyzing the curves shown in Fig. 3, we can note a significant influence of thermal history on the behavior of bitumen samples at both test temperatures. For MB samples at -20°C the sample preparation program did not matter (all the curves are very close), whereas at -36°C the behavior of the MB is determined by the test program.

It should be noted that the bitumen sample with thermal history P-2 (annealing) at -36°C showed maximum values of G^* , G' and G'' in the whole frequency range compared to samples with thermal history P-1 and P-3 (while sample MB – minimum); minimum values of phase angle (δ) and stronger dependence of δ on frequency compared to MB. A possible explanation for the different effect of “annealing” on the structure of the binder is that the bitumen sample was annealed at a lower temperature than the MB sample: -165 and 175°C , respectively. Available data in the literature indicate that the complete disappearance of the microstructure of bitumen binder was observed at temperatures near 180°C [34]. In this case, it may be assumed that the P-2 sample preparation program for modified binders was accompanied by microstructure homogenization during annealing at 175°C with subsequent formation of a softer structure, as compared to the P-1 program, where low-temperature hardening is not completely removed by short-term heating to 70°C .

That said, let's note the closeness of the test results of samples with sample preparation programs P-1 and P-3 (keeping after annealing seven days) for both bitumen and MB, which indicates the reversibility of the binder microstructure after “annealing”. It is planned to reduce the keeping time of samples after annealing in the future in order to estimate the rate of microstructure reversibility, although it is obvious that it may be different for bitumen with various chemical compositions.

Also, in analyzing the results presented in Fig. 3, the difference in the behavior of the G'' and G'' curves of

bitumen and the MB is visible. If the values of storage modulus G' in both cases are increasing with increasing temperature and test frequency, the curves of loss modulus G'' show a more complex behavior, being significantly different for bitumen and MB. The G'' value grows like G' in the whole test frequency range at -20°C for MB, while for bitumen the growth of G'' is slowing and a very weakly pronounced maximum is observed, regardless of the sample preparation program. The values of the loss modulus G'' of bitumen with sample preparation program P-2 (curve 5) decreases in whole range of test frequency, and there is a slight maximum at low frequencies with a further decrease for specimens prepared according to programs P-1 (curve 4) and P-3 (curve 6). For the MB at the same temperature, the curves corresponding to sample preparation programs P-2 and P-3 (curve 5 and 6, respectively) increase, while at P-1 program (curve 4) the growth of the loss modulus G'' slows down and a very weakly pronounced maximum is observed.

In Fig. 4 the graphical dependences of the loss modulus G'' on the storage modulus G' (Cole-Cole diagram) are presented for bitumen and MB samples with different sample preparation programs at -30°C .

As can be seen, there is a maximum on the curves of RTFO-aged bitumen (Fig. 4 a) whose position in frequency is different in the test variants TV-1 and TV-2 (values are given in Table 3), while on the curves of the MB a maximum is not observed (Fig. 4 b).

The sample preparation program P-1 was chosen for further tests as the most reproducible one. Fig. 5 shows curves the frequency dependence of complex modulus (G^*) (a); storage modulus (G') (b); loss modulus (G'') (c); phase angle (δ) (d) for RTFO-aged bitumen at temperatures: -20 ; -26 ; -30 and -36°C , for each temperature used a new sample (test variant – TV-2). As can be seen, with lowering temperature and increasing frequency

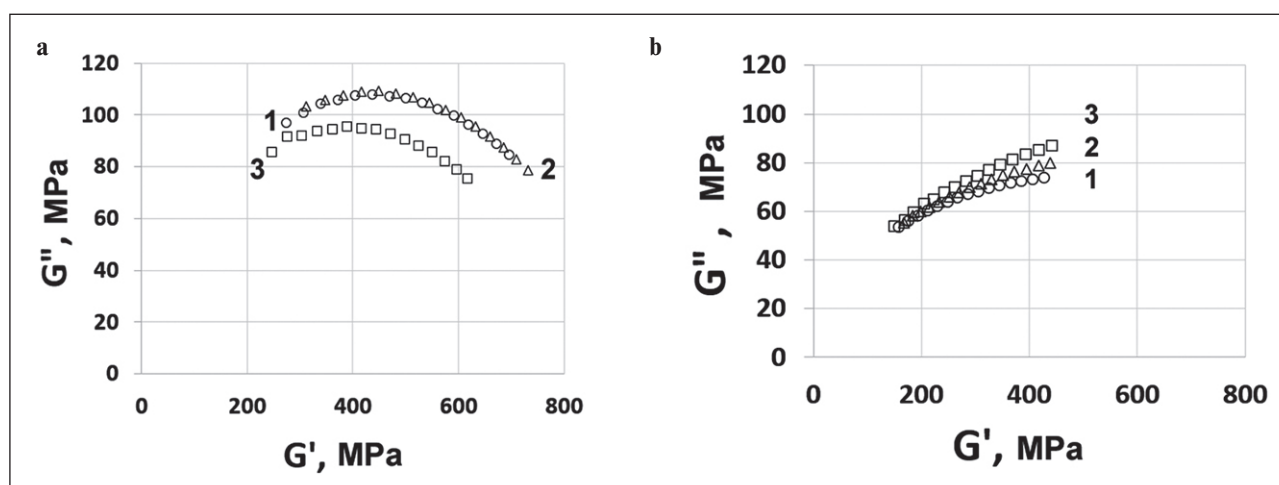


Fig. 4. Cole-Cole diagrams at temperature -30°C for bitumen (a) and MB (b). Sample preparation program P-1 (curves 1); P-2 (curves 2), P-3 (curves 3)

Table 3

Effect of the test variant and test temperature on the frequency ($\omega_{G''_{\max}}$) corresponding to the maximum G'' in the Cole-Cole diagram with the P-1 sample preparation program

Bitumen binder		Bitumen (P-1)		MB (P-1)	
Test variant		TV-1 [26]	TV-2	TV-1 [26]	TV-2
Frequency corresponding to the maximum on the Cole-Cole diagram		$\omega_{G''_{\max}}$, Hz			
Test temperature T, °C	–36	0.0248	0.0248	2.1019	2.1019
	–30	0.1465	0.1465	no	no
	–26	0.1465	0.5556	no	no
	–20	2.1019	no	no	no

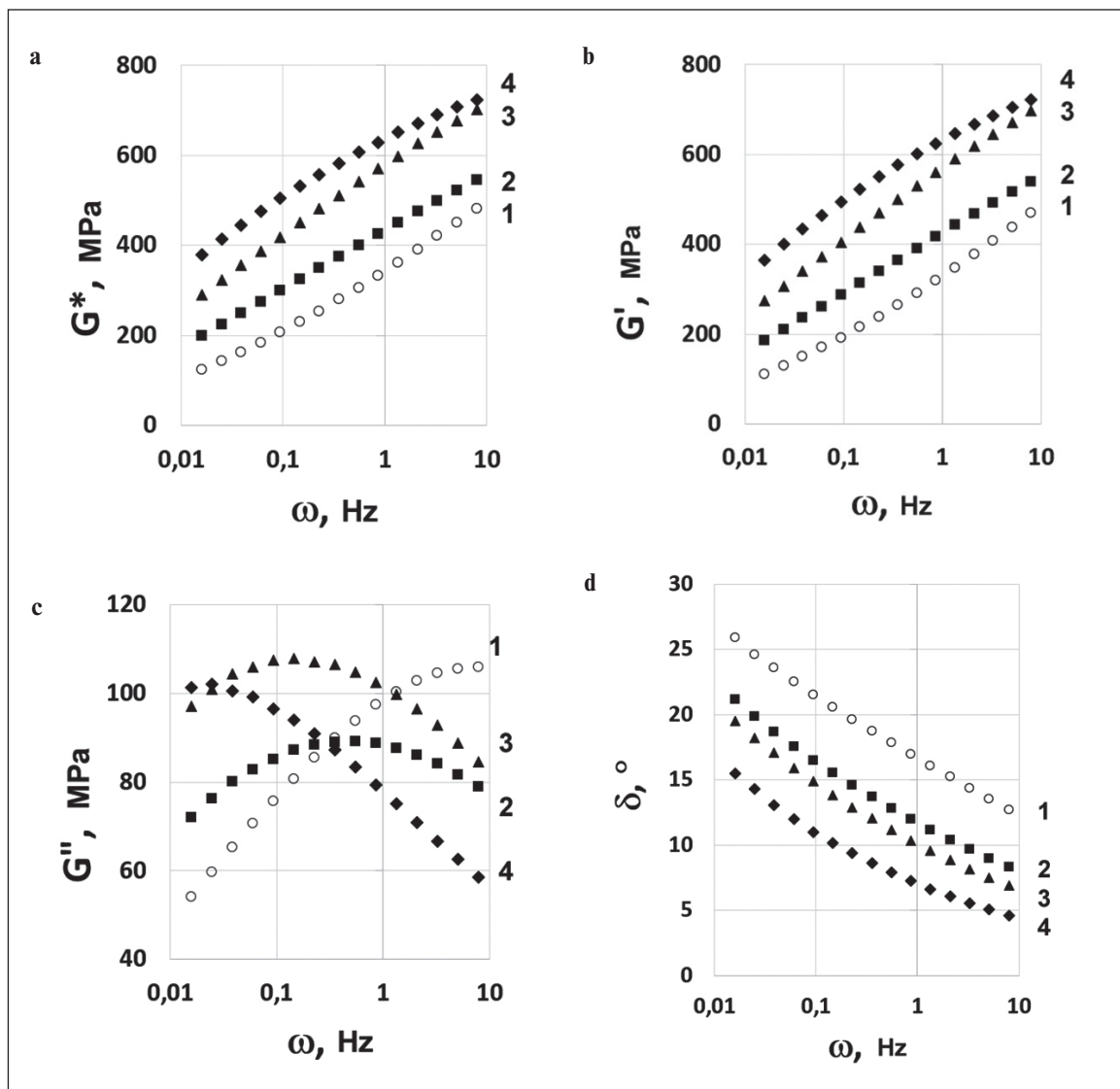


Fig. 5. Plots of test frequency dependence (ω) in DSR-4mm test: a – complex modulus (G^*), b – storage modulus (G'), c – loss modulus (G''), d – phase angle (δ) for RTFO-aged bitumen sample at temperatures: –20°C (1); –26°C (2); –30°C (3) and –36°C (4). Sample preparation program P-1, the test variant – TV-2

of testing, the complex modulus G^* and storage modulus G' grow. The loss modulus G'' behaves otherwise: it shows an increase at -20°C , and has a broad maximum at -26 and -30°C . At -36°C , there is a decrease in the G'' values, almost in the whole frequency range. The low phase angle values are worth noting, especially at -36°C , where they are 16 to 4 degrees in this frequency range.

It should be noted that the temperature of -36°C is close to the cracking temperature of bitumen in static conditions in the ABCD test, which was determined to be -34.3°C . There is an opinion that among all methods of low-temperature tests, the results of ABCD method with relative deformation about 0.012 % are the closest to the dilatometric method for determining the glass transition temperature [35].

Fig. 6 shows plots (G'') (a) and phase angle (δ) (b) as a function of frequency at temperatures of -36 and -30°C for the RTFO-aged modified binder. Samples were prepared according to the P-1 program, a new sample was used for each temperature (test variant – TV-2). For the MB, as well as for bitumen, there is an increase of G^* and G' (not given) and a decrease of phase angle (δ) in the studied temperature range. At the same time, the slope angle of the δ plot at -36°C is less than that of bitumen and there are higher δ values: from 16 to 8 degrees. The growth of the MB loss modulus (G'') is slowing down with decreasing temperature; so that the G'' curves corresponding to the test temperatures -26 and -30°C are crossing each other; and a plateau-like curve is observed at -36°C .

Fig. 7 shows the Cole-Cole diagrams of RTFO-aged bitumen and MB (sample preparation program P-1, test variant – TV-2) at temperatures: -20 ; -26 ; -30 and

-36°C . As can be seen from Fig. 7a, Cole-Cole diagrams of bitumen at temperatures -26 ; -30 and -36°C are characterized by the presence of a well-defined maximum, which can be interpreted as a dynamic (mechanical) glass transition, arising under the action of the applied load at a frequency ($\omega_{G''_{\max}}$). It can also be assumed that the temperature at which the loss modulus of bitumen already goes down at a small (0.016 Hz) frequency is close to the temperature of glass transition. On the Cole-Cole diagram of the modified binder (Fig. 7b), as can be seen, a similar maximum appears only at -36°C .

The absence of a maximum in the Cole-Cole diagram of the MB (Fig. 7 b), combined with higher phase angle values compared to bitumen and lower modulus values (Fig. 6), suggests a favorable effect of the modifier on the bitumen structure and a lower dynamic glass transition temperature. This conclusion is confirmed by the lowering of the cracking temperature in the ABCD test for the MB compared to bitumen (Table 1), as well as the shift towards lower temperatures of the glass transition “step” on the DSC curve (Fig. 2).

In Fig. 8 for RTFO-aged bitumen a plot of the dependence of the frequency ($\omega_{G''_{\max}}$) on the inverse test temperature is shown, which has a linear character with a reliability of approximation (R^2) of 0.9988. The line (2), parallel to the abscissa axis, corresponds to the value of the inverse cracking temperature of bitumen in ABCD test.

It can be expected that at temperatures below -20°C , loads applied to the samples, even in the LVE-range, will lead to the accumulation of damage affecting the reuse of the specimen. This assumption was confirmed when tests were compared for TV-1 and TV-2 variants. When analyz-

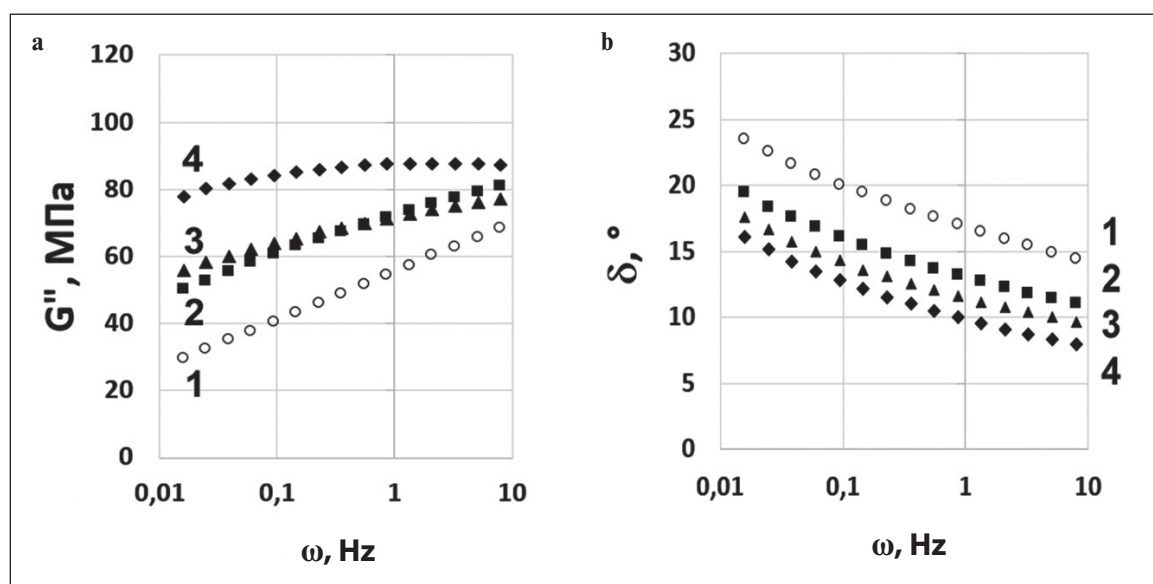


Fig. 6. Plots of the test frequency (ω) dependence: a – loss modulus (G''); b – phase angle (δ) at the temperatures: -20°C (1); -26°C (2); -30°C (3) and -36°C (4) for the RTFO-aged MB sample. Sample preparation program P-1, the test variant – TV-2

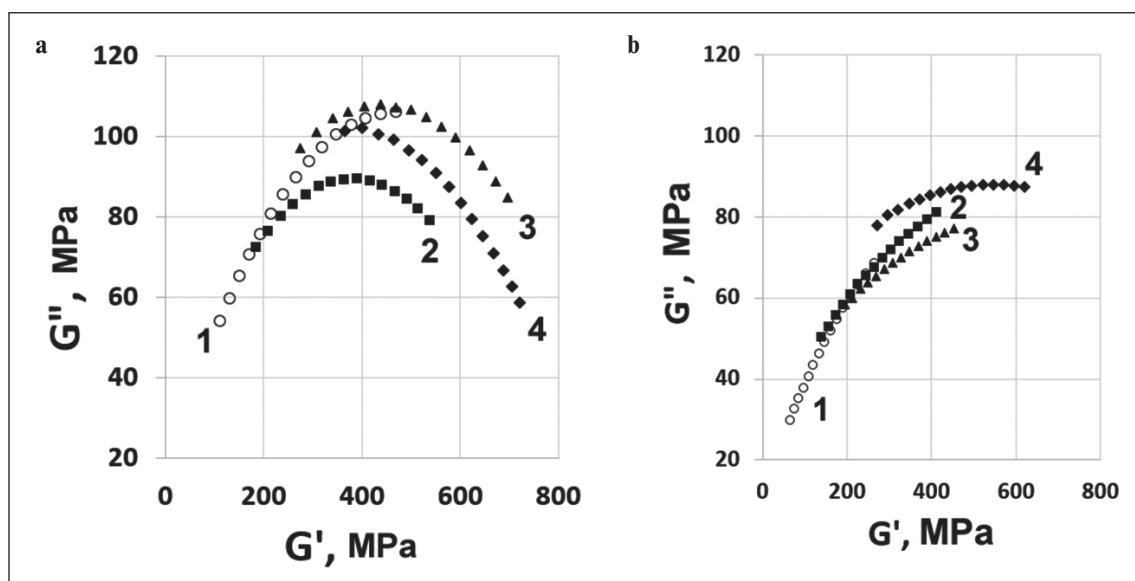


Fig. 7. Cole-Cole diagram for RTFO-aged bitumen samples (a) and MB (b) at the temperatures: -20°C (1); -26°C (2); -30°C (3) and -36°C (4). Sample preparation program – P-1, the test variant – TV-2

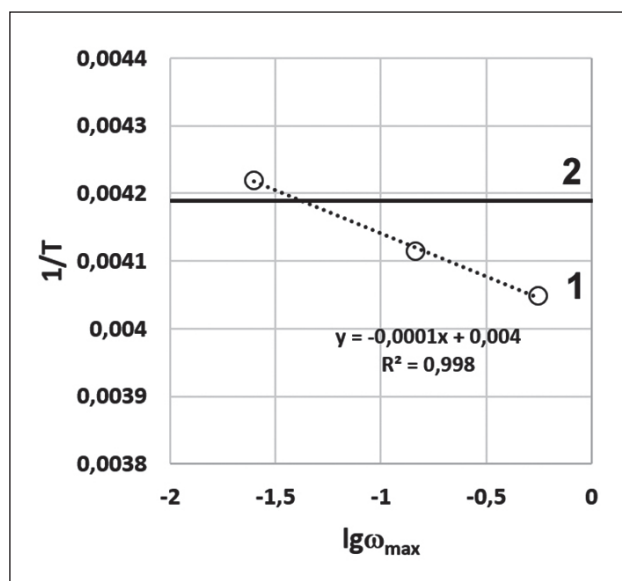


Fig. 8. Plot of the frequency of the maximum ($\omega_{G''\max}$) in the Cole-Cole diagram versus inverse test temperature for RTFO-aged bitumen – 1. Inverse cracking temperature of bitumen in ABCD test – 2

ing the table 3, it should be remembered that in both test variants new samples were tested at temperatures of -30 and -36°C . At the temperatures of -20 and -26°C in the TV-2 variant new samples were used, and in the TV-1 variant the samples which had been tested before at -30 and -36°C , respectively. Recall that the test variant TV-1 corresponds to the requirements [26], based on the results of which the bitumen binders are marked by the allowable operating temperature at low temperatures. It can be seen

that preliminary cooling of samples to lower temperature (TV-1 variant), led to the appearance of maximum G'' in Cole-Cole diagram of bitumen at -20°C , which is absent in the TV-2 variant, and to the shift of $\omega_{G''\max}$ at -26°C towards lower frequencies. Such effects were not observed for MB when tested by variant TV-1.

The 4-mm DSR testing was used to determine the stiffness (S), which characterizes the low-temperature creep of the bitumen binder; the parameter m (m -value), which characterizes the ability to relax and is defined as the slope of the stiffness-time curve. The critical temperatures $T(S)$ (temperature at which $S = 300$ MPa) and $T(m)$ (temperature at which $m = 0.3$, which corresponds to a phase angle of the order of 28 degrees), the parameter $\Delta T = T(S) - T(m)$ (according to [26]) were then calculated. Calculation results are shown in Table 4.

As it can be seen, $T(S)$ of modified binder at any sample preparation program and test variant is lower than that of bitumen, which can be interpreted as a positive effect of modification. At the same time, there is a wide variation in the results, especially for $T(m)$ modified binder, which in all cases above $T(S)$ and above $T(m)$ bitumen. This should indicate the failure of the modification, but is absolutely against the nature of the experimental curves: the absence of dynamic glass transition in the MB samples. High values of $T(m)$ are also characteristic for binders modified with SBS [36], which are known to resist crack propagation better than unmodified bitumen [37].

Most likely, the accepted limit value of creep coefficient $m = 0.3$ does not sufficiently satisfy the conditions of brittle fracture, especially for modified samples. It should be taken into account that APDDR rapidly breaks down in hot bitumen, is built into the bitumen structure and

Table 4

Values of $T(S)$, $T(m)$ and ΔT parameters determined by 4-mm DSR test

Bitumen binder	Sample preparation program and test variant	$T(S)$, °C	$T(m)$, °C	ΔT , °C
Bitumen	P-1 TV-1 [26]	−20.24	−26.9	6.72
	P-1 TV-2	−18.01	−24.07	6.06
	P-2 TV-1	−14.19	−38.80	14.61
	P-3 TV-1	−21.19	−23.75	2.56
MB	P-1 TV-1 [26]	−28.07	−11.8	−9.82
	P-1 TV-2	−23.9	−2.3	−21.6
	P-2 TV-1	−24.78	−7.95	−16.83
	P-3 TV-1	−27.97	−14.89	−13.08

forms a physical and/or chemical network, which leads to a decrease in the phase angle. It can be assumed that the bitumen binder is approaching the solid body state (storage modulus gets closer the complex modulus) when the phase angle reaches at least 10 degrees. Therefore, it is reasonable to assume that the value “ $m = 0.3$ ” for the calculation of the fracture temperature $T(m)$, should be revised by lowering the value of m to 0.1–0.15 [35].

The successful modification effect when using a powder elastomeric modifier capable of structuring bitumen due to rapid breakdown of particles into micro- and nano-fragments at their concentration near the threshold of percolation [30, 33] may be related to a number of factors, among which should be noted the possibility of including additional stress relaxation mechanisms, since the APDDR particles are above their glass transition temperature in the considered temperature interval. It should also be noted that theoretical studies of the fracture process under applied strains show that elastic particles in the size range from a few microns to a hundred nanometers are the most suitable to protect the binder from cracking. The modification effect is stronger with increasing stress [38].

CONCLUSION

Methods ABCD, DSC and 4-mm DSR were used to test RTFO-aged samples for oil road bitumen BND 60/90 with a Fraas Breaking Point −18°C and modified binder (MB), obtained by short-term mixing (3 min; 160°C and 600 rpm) bitumen with active powder of discretely devulcanized rubber (APDDR), produced by high temperature shear-induced grinding of crumb rubber.

It is shown that:

- modification lowers the actual cracking temperature of bitumen under static ABCD test conditions and increases the strain jump and fracture stress;

- modification shifts the position of the glass transition “step” for bitumen (from −32°C to −24°C) on the experimental DSC curves towards lower temperatures (from −38°C to −32°C). By its temperature position, this “step” is into the glass temperature range of amorphous waxes;
- the results of the 4-mm DSR test showed that there is no phenomenon of dynamic glass transition for MB samples in test temperature and frequency range, which is observed for bitumen;
- thermal history of sample preparation has a significant effect on the rheological parameters, on $T(S)$ and $T(m)$ of bitumen and MB, with the most differences observed for the “annealing” of samples;
- the smaller scatter of parameter $T(S)$ values for MB than for bitumen may indicate a greater homogeneity of MB samples microstructure;
- the high values of $T(m)$ of MB, which are higher than $T(S)$ of MB and higher than $T(m)$ of bitumen for all thermal histories of the test samples, can be explained by the fact that the modifier is built into the bitumen structure and forms a physical and/or chemical network. It seems reasonable to propose that the norm “ $m = 0.3$ ” for conversion to the fracture temperature $T(m)$, should be revised by changing the value of m to 0.1–0.15 [36].

The obtained results (lower actual cracking temperature of MB sample by 7°C than bitumen in ABCD test, shift of MB glass transition “step” towards lower temperatures by 6°C on experimental DSR curves, lower dynamic glass transition temperature of MB by at least 10–16°C; reduction of the storage modulus in the 4-mm DSR test) allow to conclude about the increased resistance of the APDDR modified binder to low-temperature cracking in static and dynamic operating conditions of pavement.

REFERENCES

1. Partl M.N., Bahia H.U., Canestrari F., etc. Advances in Interlaboratory Testing and Evaluation of Bituminous Materials. The International Union of Laboratories and Experts in Construction Materials, Systems and Structures (RILEM). Switzerland: Springer; 2013.
2. Vinogradov G.V., Isayev A.I., Zolotarev V.A., Verebskaya E.A. Rheological properties of road bitumens. *Rheol. Acta*. 1977; 16: 266–281.
3. Goon R.B. *Petroleum bitumens*. Moscow: Chemistry; 1973.
4. GOST 33133. Public roads. Viscous petroleum bitumen for roads. Technical requirements.
5. Dubina S.I., Kondrashin V.G. Quality of Russian highways. *Transport of Russian Federation*. 2006; 2: 49–50.
6. Porto M., Caputo P., Loise V., etc. Bitumen and Bitumen Modification: A Review on Latest Advances. *Appl. Sci*. 2019; 9(4): 742. <https://doi.org/10.3390/app9040742>
7. Lesueur D. The colloidal structure of bitumen: Consequences on the rheology and on the mechanisms of bitumen modification. *Advances in Colloid and Interface Science*. 2009; 145: 42–82. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2008.08.011>
8. Von Quintus H.L., Mallela J., Buncher M. Quantification of Effect of Polymer-Modified Asphalt on Flexible Pavement Performance. *Journal of Transportation Research Board*. 2007; 2001(1): 141–154. <https://doi.org/10.3141/2001-16>
9. Laukkanen O.-V., Soenen H., Winter H.H., Seppälä J. Low-temperature rheological and morphological characterization of SBS modified bitumen. *Construction and Building Materials*. 2018; 179: 348–359. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.05.160>
10. Elwardany M.D., Planche J.P., King G. Universal and practical approach to evaluate asphalt binder resistance to thermally-induced surface damage. *Construction and Building Materials*. 2020; 255: 119331. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.119331>
11. Masson J-F., Leblond V., Margeson J., Bundalo-Perc S. Low-temperature bitumen stiffness and viscous paraffinic nano- and micro-domains by cryogenic AFM and PDM NRCC-49710. *Journal of Microscopy*. 2007; 227(3): 191–202. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2818.2007.01796.x>
12. Frolov I.N., Yusupova T.N., Ziganshin M.A., Okhotnikova E.S., Firsin A.A. Features of formation of colloidal disperse structure in oil bitumen. *Colloidal Journal*. 2016; 78(5): 650–654. <https://doi.org/10.7868/S0023291216050062>
13. Kane M., Djabourov M., Volle J.L., Lechaire J.P., and Frebourg G. Morphology of paraffin crystals in waxy crude oils cooled in quiescent conditions and under flow. *Fuel*. 2003; 82: 127–135. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(02\)00222-3](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(02)00222-3)
14. Musser B.J., Kilpatrick P.K. Molecular characterization of wax isolated from a variety of crude oils. *Energy Fuels*. 1998; 12(4): 715–725. <https://doi.org/10.1021/EF970206U>
15. Lu X., Langton M., Olofsson P., Redelius P. Wax morphology in bitumen. *Journal of Materials Science*. 2005; 40: 1893–1900. <https://doi.org/10.1007/s10853-005-1208-4>
16. EN 12593:2015 Bitumen and bituminous binders – Determination of the Fraass breaking point.
17. AASHTO T 313. Determining the Flexural Creep Stiffness of Asphalt Binder Using the Bending Beam Rheometer (BBR).
18. Jellema E., Scholten E., De Vries S., Soo Kim S., Kluttz B. Comparing cold performance results using fracture toughness test, asphalt binder cracking device, Fraass breaking point and bending beam rheometer. *5th Eurasphalt & Eurobitume Congress*. Istanbul. 2012.
19. Kim S. Asphalt Binder Cracking Device to Reduce Low-Temperature Asphalt Pavement Cracking. Final Report. Highways for LIFE, Federal Highway Administration, 2010. [Electronic resource]. URL. www.fhwa.dot.gov/hfl/partnerships/asphalt/ez/ez.pdf January 2023.
20. Farrar M. Technical White Paper. Determining the Low-Temperature Rheological Properties of Asphalt Binder Using a Dynamic Shear Rheometer (DSR). Fundamental Properties of Asphalts and Modified Asphalts III Product: FP. 2015.
21. Büchner J., Wistuba M.P., Remmler T., Wang D. On low temperature binder testing using DSR 4 mm geometry. *Materials and Structures*. 2019; 52: 113. <https://doi.org/10.1617/s11527-019-1412-3>
22. Kommidi S.R. and Kim Y.-R. *Investigation of DSR Test Methods to Determine Binder Low Temperature Properties*. A Report on Research Sponsored by Nebraska Department of Transportation. 2019. [Electronic resource] URL: <https://trid.trb.org/view/1652812> January 2023.
23. Radovsky B.S., Teltaev B.B. Viscoelastic characteristics of bitumen and their assessment by standard indicators. – Almaty: Bilim; 2013.
24. Hesp S.A.M., Iliuta S., Shirokoff J.W. Reversive Aging in Asphalt Binders. *Energy and Fuels*. 2007; 21: 1112–1121. <https://doi.org/10.1021/ef060463b>
25. Berkowitz M., Filipovich M., Sevilla A.B., Hesp S.A.M. Oxidative and Thermoreversible Aging Effects on Performance-Based Rheological Properties of Six Latin American Asphalt Binders. *Energy and Fuels*. 2019; 33(4): 2604–2613. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.8b03265>
26. GOST R 58400.9-2019 Petroleum bituminous binder materials. Method for determining the low-temperature properties using a dynamic shear rheometer (DSR).

27. GOST R 58400.8-2019 Petroleum bituminous binder materials. Method for determining the stiffness and creep of bitumen at negative temperatures using a beam bending rheometer (BBR).
28. GOST R 58400.11-2019 Petroleum bituminous binder materials. Method for determining the temperature of cracking with the device ABCD.
29. Büchner J., Wistuba M.P., Dasek O., Staschkiewicz M., Soenen H., Zofka A., Remmler T. Interlaboratory study on low temperature asphalt binder testing using Dynamic Shear Rheometer with 4 mm diameter parallel plate geometry. *Road Materials and Pavement Design*. 2022; 23(4): 890–906. <https://doi.org/10.1080/14680629.2020.1851291>
30. Nikol'skii V., Dudareva T., Krasotkina I., Gordeeva I., Vetcher A.A., Botin A. Ultra-Dispersed Powders Produced by High-Temperature Shear-Induced Grinding of Worn-Out Tire and Products of Their Interaction with Hot Bitumen. *Polymers*. 2022; 14(17): 3627. <https://doi.org/10.3390/polym14173627>
31. Nikolsky V.G., Sorokin A.V., Lobachev V.A., Krasotkina I.A. Dudareva T.V. Method of obtaining highly dispersed polymeric material and device for its implementation: RF Patent 2 612 637. 09.03.2017. Application № 2015131481 from 29.07.2015.
32. GOST 33140-2014. Petroleum viscous road bitumens. Method for determination of aging under the influence of high temperature and air (RTFOT method).
33. Nikol'skii V., Dudareva T., Krasotkina I., etc. Mechanism of multi-stage degradation in hot bitumen of micronized Elastomeric Powder Modifiers from worn-out tire's rubber. *Polymers*. 2022; 14(19): 4112. <https://doi.org/10.3390/polym14194112>.
34. Nahar S.N., Schmets A.J.M., Scarpas A., Schitter G. Temperature and thermal history dependence of the microstructure in bituminous materials. *European Polymer Journal*. 2013; 49(8): 1964–1974. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2013.03.027>
35. Zolotarev V. Methods for determining stresses at key temperatures. *Construction and Building Materials*. 2022; 345: 128365. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.128365>
36. FHWA-HIF-21-042 Delta Tc Binder Specification Parameter. Technical Brief. Federal Highway Administration (FHWA). 2021. [Electronic resource] URL: https://www.fhwa.dot.gov/pavement/asphalt/HIF_Delta_Binder_Spec_Tch-Brf.pdf January 2023.
37. Lesueur D., Elwardany M.D., Planche J.-P., Christensen D., King G.N. Methods for determining stresses at key temperatures. *Construction and Building Materials*. 2021; 293(1–2): 123464. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.123464>
38. Kaplan A.M., Chekunaev N.I. Theoretical Foundations of Grinding Heterogeneous Materials. *Theoretical foundations of chemical technology*. 2010; 44(3): 354–362.

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Viktoria N. Gorbatova – Junior researcher, N.N. Semenov Federal Research Center for Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia, vik21477677@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0003-1592-345X>

Irina V. Gordeeva – Cand. Sci. (Eng.), Sciences research associate, N.N. Semenov Federal Research Center for Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia, ivgordeeva@bk.ru, <https://orcid.org/0000-0002-9879-3701>

Tatiana V. Dudareva – senior researcher, N.N. Semenov Federal Research Center for Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia, yanadva@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9698-8591>

Irina A. Krasotkina – senior researcher, N.N. Semenov Federal Research Center for Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia; vадnik29@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1047-079X>

Vadim G. Nikol'skii – Cand. Sci. (Phys.-Math), senior researcher, Head of Laboratory, N.N. Semenov Federal Research Center for Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia, vadnik@chph.ras.ru, <https://orcid.org/0000-0003-4775-6246>

Victor M. Egorov – senior researcher, A.F. Ioffe Physical-Technical Institute RAS, St. Petersburg, Russia, victor_egorov1@inbox.ru

CONTRIBUTION OF THE AUTHORS

The authors contributed equally to this article.

The authors declare no conflicts of interests.

The article was submitted 04.01.2023; approved after reviewing 27.01.2023; accepted for publication 30.01.2023.

Научная статья

УДК 665.775.4

<https://doi.org/10.15828/2075-8545-2023-15-1-72-83>

CC BY 4.0

Влияние активного порошка дискретно девулканизованной резины на низкотемпературные свойства битума

Виктория Николаевна Горбатова¹ , Ирина Владимировна Гордеева^{1*} , Татьяна Владимировна Дударева¹ ,
Ирина Александровна Красоткина¹ , Вадим Геннадьевич Никольский¹ , Виктор Михайлович Егоров²

¹ Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н. Н. Семенова Российской академии наук, Москва, Россия

² Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, С.-Петербург, Россия

* Автор, ответственный за переписку: e-mail: ivgordeeva@bk.ru

АННОТАЦИЯ: Введение. Рассмотрены различные методы определения прогнозируемой температуры разрушения битумного вяжущего при низких температурах и дана оценка возможного влияния на результаты химического состава битума, природы модификатора и термоистории испытуемых образцов. Для улучшения низкотемпературных свойств битума предложен порошковый эластомерный модификатор, способный к быстрому распаду на микро- и нанофрагменты при контакте с горячим битумом. **Материалы и методы исследования.** При температурах до –36°C проведены осцилляционные реологические испытания (4-mm DSR тест) RTFO-состаренных образцов битума БНД 60/90 и модифицированного вяжущего (МВ), содержащего активный порошок дискретно девулканизованной резины (АПДДР), полученный методом высокотемпературного сдвигового измельчения из резины изношенных шин. МВ готовили смешением битума (3 мин; 160°C и 600 об/мин) с 12.5 масс. % АПДДР. **Результаты и обсуждение.** Исследовано влияние условий проведения испытаний на реологические параметры. Определены структурные переходы в битуме и МВ методами дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и температура растрескивания тех же образцов в статических условиях в тесте ABCD. Выявлено снижение температуры фактического растрескивания образца МВ по сравнению с битумом. **Заключение.** Показано, что АПДДР в качестве модификатора влияет на структуру битума и снижает температурную чувствительность битума к внешним воздействиям.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: битум, АПДДР, низкотемпературные трещины, стеклование.

БЛАГОДАРНОСТИ: Работа выполнена в рамках Государственного задания Минобрнауки России (ФИЦ ХФ РАН тема № 122040400099-5 и ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН тема 0040-2019-008 (4B08)).

ДЛЯ ЦИТИРОВАНИЯ: Горбатова В.Н., Гордеева И.В., Дударева Т.В., Красоткина И.А., Никольский В.Г., Егоров В.М. Влияние активного порошка дискретно девулканизованной резины на низкотемпературные свойства битума // Нанотехнологии в строительстве. 2023. Т. 15, № 1. С. 72–83. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2023-15-1-72-83>. – EDN: BWGHNJG.

ВВЕДЕНИЕ

Выбирая битум для строительства дорожных покрытий, стремятся к тому, чтобы его температурный интервал пластичности, определяемый как разница между температурой размягчения и температурой хрупкости, соответствовал климатическим условиям региона. В противном случае велика вероятность образования различного рода дефектов, среди которых существенное место занимает образование трещин в зимний период [1]. Низкотемпе-

ратурные трещины могут появляться в отсутствие транспортной нагрузки при однократном понижении температуры вследствие усадочных и растягивающих напряжений. Также важна устойчивость битума к циклическим деформациям, возникающим под действием движущихся транспортных средств, и к статическим — во времени под нагрузкой [2].

Температура хрупкости по Фраасу [3] большинства современных дорожных битумов не достигает –30°C [4], в то время как на 65% территории Российской Федерации температура воздуха в самые холод-

© Горбатова В.Н., Гордеева И.В., Дударева Т.В., Красоткина И.А., Никольский В.Г., Егоров В.М., 2023

ные дни опускается ниже -35°C [5]. Для улучшения свойств битума его модифицируют различного рода полимерами, термоэластопластами, эластомерами и другими добавками [6]. Как правило, модификация обеспечивает высокую устойчивость дорожного покрытия к пластическим деформациям в жаркий период года. Относительно влияния модификаторов на низкотемпературные и усталостные свойства битума нет единого мнения, несмотря на сообщения о положительных результатах мониторинга дорожных покрытий [7–9].

Несмотря на многолетние исследования, сохраняется проблема прогнозирования поведения дорожных покрытий в процессе эксплуатации на основании низкотемпературных лабораторных испытаний битума [10]. Во многом это связано со сложностью химического состава битума [7] и динамики изменения микроструктур, образующихся при охлаждении [11–12]. Присутствие в битуме двух типов восков (wax): парафинового и нафтенового (микросталлического), способных к кристаллизации при положительных и отрицательных температурах, соответственно [13–15] определяет центры концентрации напряжений. Битумы, получаемые из нефти разного месторождения, могут отличаться содержанием восков с различным химическим составом, что приводит к возможности стеклования, кристаллизации, рекристаллизации и плавления микроструктур в широком температурном диапазоне: от $80-90^{\circ}\text{C}$ вплоть до отрицательных температур, даже ниже -40°C [7, 15].

Среди наиболее распространенных методов низкотемпературных испытаний битума следует назвать определение температуры хрупкости по Фраасу [16] и BBR тест [17]. Однако считается, что эти методы недооценивают низкотемпературные характеристики модифицированных вяжущих (МВ) [18]. В последние годы предложены новые методы низкотемпературных испытаний как битума, так и МВ, позволяющие определять температуру разрушения образца при охлаждении в статических условиях (ABCD-test [19]) и реологические характеристики при динамических испытаниях на реометре динамического сдвига с диаметром параллельных пластин 4 мм (4-mm DSR тест) [20]. Сущность метода ABCD заключается в охлаждении образца кольцевой формы с фиксированным внутренним диаметром до растрескивания. В 4-mm DSR тесте выполняют осцилляционные испытания в заданном диапазоне частот при деформации 0.1%. Каждый образец испытывают при двух температурах, различающихся на 10°C , начиная с более низкой. Несмотря на то, что DSR позволяет исследовать образцы вплоть до -40°C , испытания при низких температурах до настоящего времени не являются общепринятой практикой [21]. При разработке 4-mm DSR теста предлагалось прово-

дить испытания при относительно высоких температурах по сравнению с BBR тестом, а полученные результаты затем сдвигать к соответствующей низкой температуре [22].

По сложившейся практике, параметры, получаемые в BBR тесте, используются для расчета теплового напряжения битума и асфальтобетона [23]. Поэтому был предложен метод преобразования данных комплексного модуля сдвига (G^*), получаемых в 4-mm DSR тесте в параметры, определяемые в BBR тесте: жесткость (S) и коэффициент ползучести (m) [20]. Отметим, что для вяжущих, модифицированных блок-сополимером стирол-бутадиен-стирола (СБС), исследования взаимосвязи этих параметров показали наличие линейной корреляции в случае, когда битум совместим с СБС, и отклонения от линейной тенденции в вяжущих с плохой совместимостью СБС и битума, когда наблюдается расслоение на макрофазы [9].

Также следует отметить, что в большинстве случаев протоколы лабораторных испытаний игнорируют эффект, так называемого, термообратимого старения битума, являющегося следствием физических процессов, таких как кристаллизация, разделение фаз и стеклование, которые обратимы при нагревании до достаточно высоких температур, в отличие от окислительного старения [24–25]. Так, например, схема пробоподготовки образцов перед испытаниями в 4-mm DSR тесте [26] на реометре динамического сдвига не предусматривает их отжиг (только кратковременный разогрев до 70°C для улучшения адгезии к пластинам реометра) и не регламентирует сроки хранения образцов между процедурой старения и проведением испытаний, в отличие от образцов, испытываемых по BBR тесту (разогрев до $163-175^{\circ}\text{C}$ и «испытание в течение 4 часов») [27] и по ABCD тесту (разогрев до $163-175^{\circ}\text{C}$ и «остывание до комнатной температуры в течение не менее 30 минут») [28]. Результатом является проведение испытаний образцов, зачастую находящихся в неравновесном состоянии, следствием чего порой является несоответствие прогнозируемого и реального срока службы покрытий [10, 24]. Ввиду этого особое значение приобретает термоистория образцов, осуществляемая в процессах пробоподготовки и проведения испытаний [29].

Целью данной работы было исследование влияния эластомерного порошкового модификатора, способного к быстрому распаду в горячем битуме на микро- и нанофрагменты [30], на низкотемпературные свойства битума. В настоящей работе для образцов с различной термоисторией при -20 , -26 , -30 и -36°C проведены реологические испытания битума БНД 60/90 и модифицированного вяжущего, содержащего активный порошок дискретно девулка-

низовой резины (АПДДР), полученный методом высокотемпературного сдвигового измельчения [31] из резины изношенных шин. Полученные данные были сопоставлены с результатами низкотемпературного растрескивания в статических условиях (в отсутствие нагрузки) тех же образцов в тесте ABCD и с данными дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК).

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В работе были использованы:

- Битум марки БНД 60/90: глубина проникания иглы (пенетрация) при 25°C – 60×0,1 мм; температура размягчения по кольцу и шару – 48°C; температура хрупкости по Фраасу – минус 18°C.
- Активный порошок дискретно девулканизованной резины (АПДДР), полученный высокотемпературным сдвиговым измельчением рези-

ны изношенных шин. Размер частиц – менее 0,63 мм; удельная поверхность (БЕТ) при T = 77 К – 0,45 м²/г.

- Модифицированное вяжущее (МВ), приготовленное перемешиванием при 160°C в течение 3 мин битума и АПДДР со скоростью вращения 600 об/мин. Концентрация АПДДР в МВ составляла 12,5 масс. %.

До проведения испытаний образцы битума и МВ подвергали термоокислительному старению [32] в тонком слое в течение 85 минут при 163°C (RTFO старение).

Испытания устойчивости образцов к низкотемпературному растрескиванию в статических условиях выполняли на приборе ABCD фирмы «Инфотех» (РФ) с использованием 4 параллельных образцов в соответствии с [28].

Тепловые свойства исследовали на калориметре ДСК-500 в атмосфере азота при скорости нагрева-

Таблица 1

Схемы пробоподготовки RTFO-состаренных образцов битума и МВ для проведения 4-мм DSR теста

Шифр схемы пробоподготовки образца	Описание процедуры пробоподготовки
П-1	Образцы массой 2.5 ± 0.1 г разогревали в термощкафу при 70°C в течение 15 мин, далее перемешивали, укладывали разогретым шпателем между плитами реометра диаметром 4 мм (по [26]) и проводили испытания.
П-2	Образцы массой 2.5 ± 0.1 г доводили до подвижного состояния при 165°C (Б) / 175°C (МВ) и разливали по силиконовым формам диаметром 4 мм. Далее охлаждали при комнатной температуре в течение 2 часов и проводили испытания.
П-3	Образцы, приготовленные по схеме 2, семь дней хранили при комнатной температуре, затем проводили испытания.

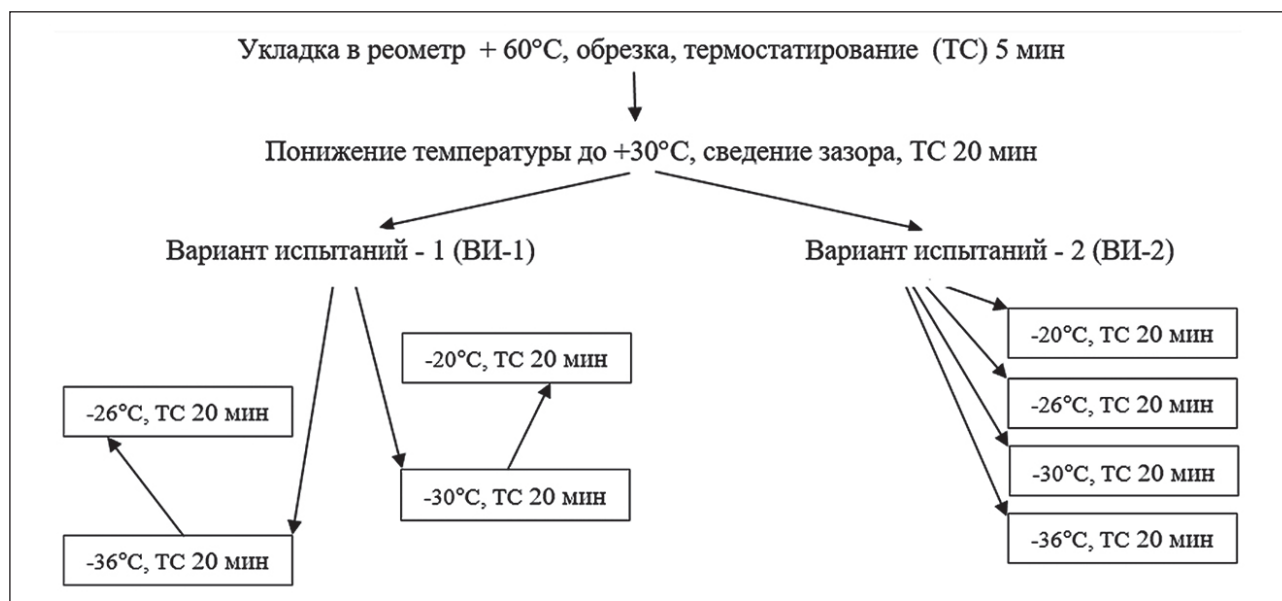


Рис. 1. Схема вариантов проведения испытаний

ния 1–5 К/мин. Температурная шкала калибровалась по точкам плавления льда (273.1 К) и индия (429.7 К); шкала теплового потока — по теплоемкости лейкосапфира. Измерения проводились в области температур 180–430 К. Вес образцов для испытаний составлял 5 мг.

Реологические исследования выполняли на реометре динамического сдвига «MCR 702e» фирмы «Anton Paar» (Австрия) с параллельными пластинами диаметром 4 мм (4-mm DSR тест). Для оценки влияния термоистории образцов использовали 3 схемы пробоподготовки (см. таблицу 1). Укладку образцов в реометр проводили при 60°C, обрезку образцов проводили при этой же температуре после 5 мин термостатирования с установленным зазором между пластинами реометра 1.87 мм. Установку рабочего зазора — 1.75 мм — выполняли при 30°C, с последующим термостатированием в течение 20 минут. Выполняли осцилляционные испытания при постоянной деформации (γ) 0.1 % в диапазоне частот (ω) от 0.016 до 7.96 Гц при –36, –30, –26 и –20°C с термостатированием образцов при температуре испытаний в течение 20 мин.

Варианты проведения низкотемпературных испытаний представлены на рис. 1: при варианте испытаний ВИ-1 один образец исследовали при двух температурах с интервалом 10°C, начиная с более низкой в соответствии с [26]; при варианте испытаний ВИ-2 для каждой температуры использовали новый образец.

Параметры низкотемпературной трещиностойкости: жесткость ползучести $S(60)$, m , $T(S)$ и $T(m)$ определяли в соответствии с [26].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Испытания RTFO-состаренных образцов битума БНД 60/90 и модифицированного вяжущего (МВ) на его основе на приборе ABCD показали (см. табл. 2), что растрескивание МВ происходило на 7.6°C ниже, чем у исходного битума при более высоких деформации (в 1,7 раза) и напряжении разрушения (в 1,8 раз), что говорит о положительном эффекте модификации.

Экспериментальные кривые ДСК для исследованного битума и МВ приведены на рис. 2. На обе-

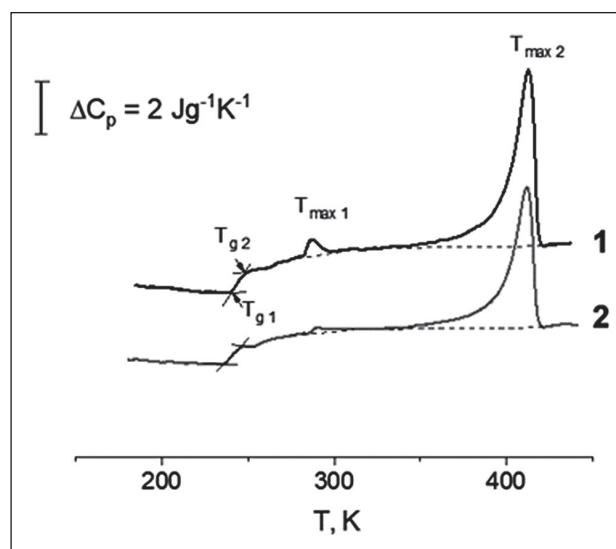


Рис. 2. Кривые ДСК RTFO-состаренных образцов битума (1) и МВ (2)

их кривых теплового потока в интервалах температур T_g : 241–249 К (от –32°C до –24°C) для битума и 235–241 К (от –38°C до –32°C) для МВ наблюдается ступенька, связанная с процессом стеклования. По температурному положению эта ступенька попадает в температурный диапазон расстеклования аморфной части низкомолекулярного полиэтилена (для битума — восков). В исследованных образцах объем этой аморфной части составляет ~ 60%. Второй интересный факт, что наблюдающийся для данного битума при $T = 288$ К пик, характерный для плавления кристаллов парафинов с длиной цепи порядка 16–19 единиц, сильно уменьшается для МВ и немного сдвигается до 290 К. Следует отметить, что для МВ энтальпия плавления ΔH_1 уменьшается до 2 Дж^{–1} от 8 Дж^{–1} для битума, и, соответственно, содержание закристаллизованной части воска значительно меньше, чем в образце битума. Следовательно, в модифицированном вяжущем большая часть восков не образует изолированных локальных объемов, в которых могут образоваться зародыши микросталлов (уменьшение энтальпии плавления ΔH_2), а служит пластификатором для матрицы (на это указывает снижение температурного диапазона расстеклования). Скорее всего это говорит о том,

Таблица 2

Результаты испытаний RTFO-состаренных образцов по методу ABCD

Материал	Температура растрескивания (фактическая), T_{ABCD} , °C	Скачок деформации, $\mu\epsilon$	Напряжение разрушения, σ , МПа
Битум	–34,3	16,1	2,3
МВ	–41,7	26,8	4,2

что стерические затруднения в матрице образца из-за наличия микро- и суб-микрочастиц резины [34] существенно уменьшают число и размер кристаллов воска.

На первом этапе реологических исследований оценивали влияние пробоподготовки (термоистории) образцов (см. табл. 1) на реологические параметры. На рис. 3 приведены графики зависимости от частоты испытаний комплексного модуля (G^*) (а, б), модуля упругости (G') (в, г), модуля потерь (G'') (д, е) и фазового угла (δ) (ж, з) для битума Б и модифицированного вяжущего (МВ) при -20 и -36°C при схемах пробоподготовки П-1 (кривые 1, 4); П-2 (кривые 2, 5); П-3 (кривые 4, 6) (вариант испытаний ВИ-1).

Анализируя графики, представленные на рис. 3, можно отметить значительное влияние термоистории на поведение образцов битума при обеих температурах испытаний. Для МВ схема пробоподготовки не имела значения при -20°C (все кривые расположены очень близко), в отличие от поведения МВ при -36°C .

Следует отметить, что образец битума с пробоподготовкой П-2 (отжиг) при -36°C демонстрировал во всем диапазоне частот максимальные, по сравнению с пробоподготовками П-1 и П-3, значения G^* , G' и G'' (в то время, как образец МВ – минимальный); минимальные значения и большую зависимость δ от частоты по сравнению с МВ.

Возможное объяснение различного влияния отжига на структуру вяжущего заключается в том, что битум был отожен при более низкой температуре, чем МВ – 165 и 175°C , соответственно. Имеющиеся в литературе данные говорят о том, что полное исчезновение микроструктуры можно наблюдать вблизи 180°C [34]. В таком случае можно предположить, что вариант пробоподготовки П-2 для МВ сопровождался гомогенизацией микроструктуры при отжиге при 175°C с последующим образованием менее жесткой структуры, по сравнению с вариантом пробоподготовки П-1, где кратковременный разогрев до 70°C не полностью убирает низкотемпературное отверждение.

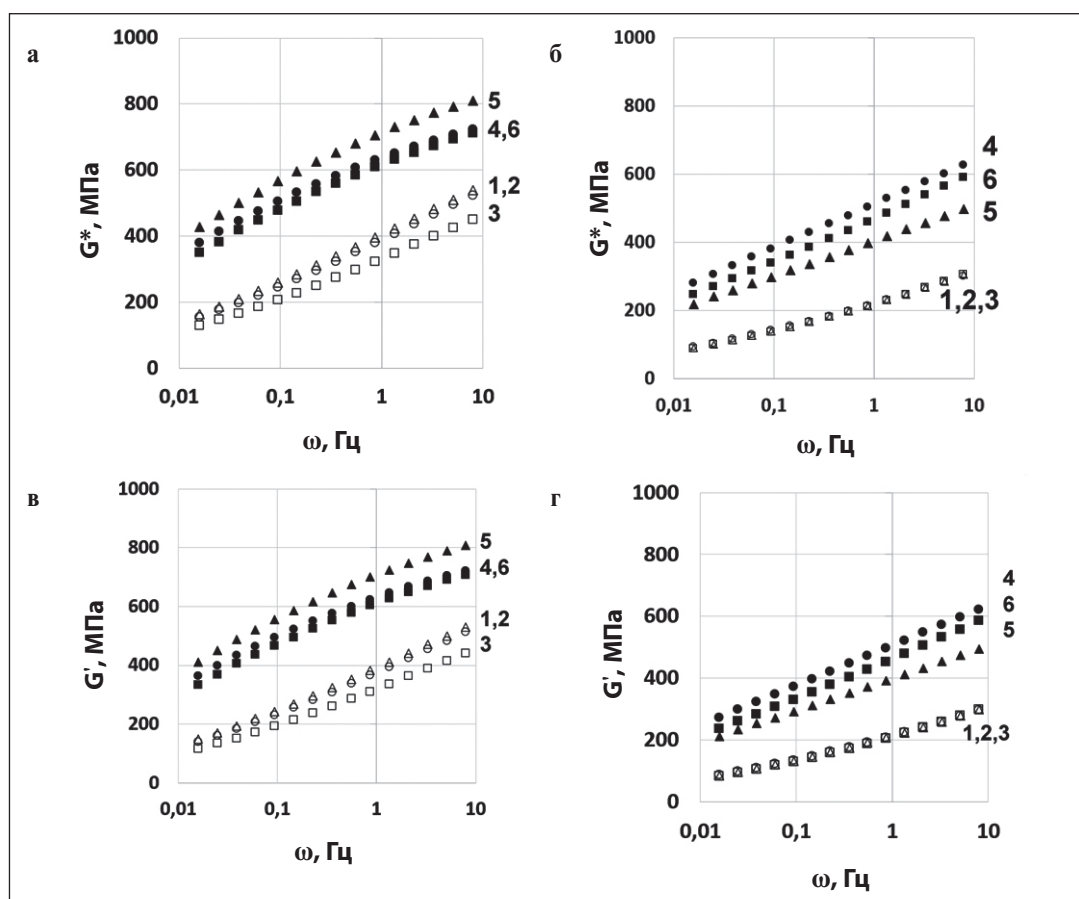
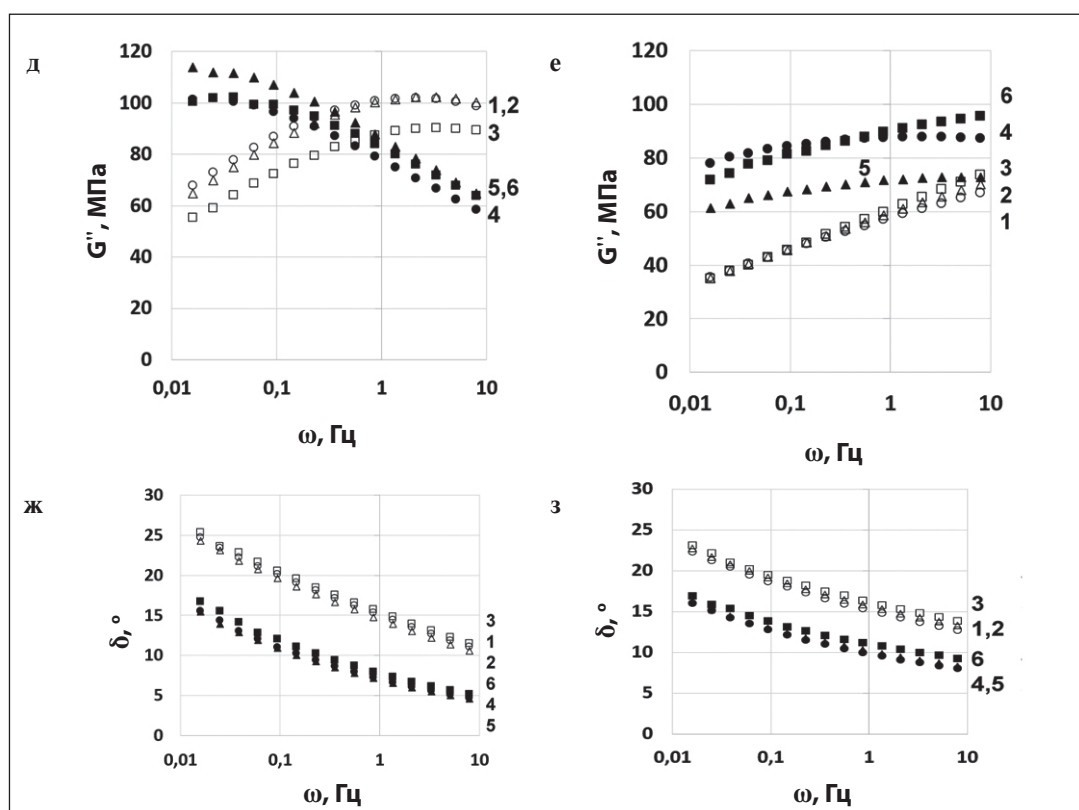


Рис. 3. Графики зависимости от частоты испытаний при варианте испытаний ВИ-1: а, б – комплексного модуля (G^*), в, г – модуля упругости (G'), д, е – модуля потерь (G''), ж, з – фазового угла (δ) RTFO-состаренных образцов битума (слева) и МВ (справа): при -20°C (1, 2, 3) и -36°C (4, 5, 6) при схемах пробоподготовки П-1 (1, 4); П-2 (2, 5); П-3 (3, 6)



Продолжение рис. 3. **Графики зависимости от частоты испытаний при варианте испытаний ВИ-1:** а, б — комплексного модуля (G^*), в, г — модуля упругости (G'), д, е — модуля потерь (G''), ж, з — фазового угла (δ) RTFO-состаренных образцов битума (слева) и МВ (справа): при -20°C (1, 2, 3) и -36°C (4, 5, 6) при схемах пробоподготовки П-1 (1, 4); П-2 (2, 5); П-3 (3, 6)

Можно также отметить близость результатов испытаний образцов с пробоподготовками П-1 и П-3 и для битума, и для МВ, что говорит об обратимости микроструктуры вяжущих после отжига.

Также при анализе результатов, представленных на рис. 3, обращает на себя внимание различие в поведении кривых G' и G'' битума и МВ. Если значения G' в обоих случаях растут с увеличением температуры и частоты испытаний, то кривые G'' демонстрирует более сложное поведение, существенно различающееся для битума и МВ. Так, при -20°C , значение G'' для МВ растет аналогично G' во всем диапазоне частоты испытаний, а для битума рост G'' замедляется и наблюдается слабо выраженный максимум, независимо от варианта пробоподготовки. При -36°C значение G'' битума при пробоподготовке П-2 (кривая 5) снижается во всем диапазоне частоты испытаний, а при пробоподготовках П-1 (кривая 4) и П-3 (кривая 6) демонстрирует небольшой рост при малых частотах с последующим снижением. Для МВ при этой же температуре кривые, соответствующие пробоподготовкам П-2 и П-3 (кривые 5 и 6, соответственно), растут, а при пробоподготовке П-1 (кривая 4) рост G'' замедляется и наблюдается очень слабо выраженный максимум.

На рис. 4 для образцов битума и модельного вяжущего с разными схемами пробоподготовки представлены полученные при -30°C зависимости модуля потерь G'' от модуля упругости G' (Cole-Cole диаграммы).

Как можно видеть, при испытаниях RTFO-состаренных образцов всех схем пробоподготовки на кривых битума (рис. 4 а) присутствует максимум (частоты положения максимума приведены в табл. 3), в то время как на кривых МВ максимум не наблюдается.

Схема пробоподготовки П-1 была выбрана для дальнейших испытаний как наиболее воспроизводимая. На рис. 5 для RTFO-состаренного битума приведены графики зависимости G^* (а); G' (б); G'' (в); δ (г) от частоты испытаний (ω) в 4-mm DSR тесте при -20 ; -26 ; -30 и -36°C . Для каждой температуры использовали новый образец (вариант испытаний — ВИ-2). Как можно видеть, при понижении температуры и увеличении частоты испытаний G^* и G' растут. Совершенно иначе ведет себя G'' , который при -20°C демонстрирует рост, а при -26 и -30°C после достижения максимума наблюдается уменьшение значений. При -36°C наблюдается

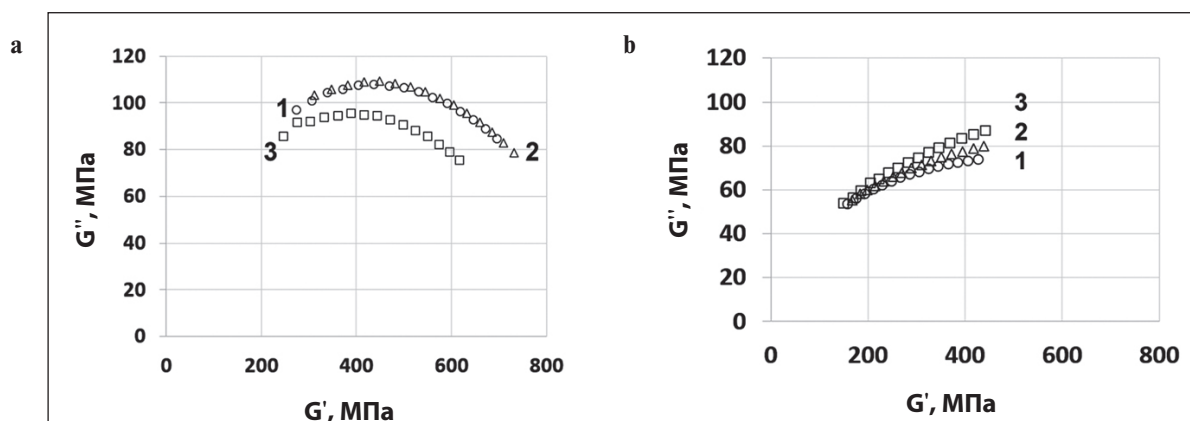


Рис. 4. Cole-Cole диаграммы при -30°C RTFO-состаренных образцов: битум (а) и МВ (б) при схеме пробоподготовки П-1 (1), П-2 (2), П-3 (3)

Таблица 3

Влияние условий испытаний на частоту $\omega_{G''_{\max}}$ при схеме пробоподготовки П-1

Вяжущее		Битум		МВ	
Вариант испытаний		ВИ-1 [26]	ВИ-2	ВИ-1 [26]	ВИ-2
Частота, соответствующая максимуму на Cole-Cole диаграмме		$\omega_{G''_{\max}}$, Гц			
Температура испытаний Т, $^{\circ}\text{C}$	-36	0,0248	0,0248	2,1019	2,1019
	-30	0,1465	0,1465	нет	нет
	-26	0,1465	0,5556	нет	нет
	-20	2,1019	нет	нет	нет

падение G'' практически во всем диапазоне частот. При этом обращают на себя внимания низкие значения фазового угла, особенно при -36°C , где они составляют от 16 до 4 градусов в данном диапазоне частот.

Следует отметить, что температура -36°C близка к температуре фактического растрескивания битума в статических условиях, которая в тесте ABCD составляет -34.3°C . Отметим, что есть мнение, что среди всех методов низкотемпературных испытаний результаты метода ABCD с относительной деформацией образцов около 0.012% наиболее близки к dilatометрическому методу определения температуры стеклования [35].

На рис. 6 для RTFO-состаренного образца МВ представлены графики зависимости G'' (6 а) и δ (6 б) от частоты испытаний (ω) при -36 и -30°C . Пробоподготовку образцов производили по схеме П-1, для каждой температуры использовали новый образец (вариант испытаний – ВИ-2). Для МВ, как и для битума, в исследованном интервале температур наблюдается рост G^* и G' (не приводится) и сниже-

ние δ . Следует отметить меньший, по сравнению с битумом, угол наклона фазового угла при -36°C и его более высокие значения: от 16 до 8 градусов. Модуль потерь МВ при -20 и -26°C растет, подобно G^* и G' ; при -30°C скорость его роста замедляется так, что при больших частотах кривые G'' соответствующие температурам испытаний -26 и -30°C , пересекаются, а при -36°C можно наблюдать подобие плато.

На рис. 7 представлены Cole-Cole диаграммы RTFO-состаренных образцов битума и МВ (пробоподготовка по схеме П-1, вариант испытаний – ВИ-2) при -20 ; -26 ; -30 и -36°C .

Как можно видеть из рис. 7 а, Cole-Cole диаграммы битума при -26 ; -30 и -36°C характеризуются наличием хорошо выраженного максимума, что может быть интерпретировано как динамическое (механическое) стеклование, возникающее под действием приложенной нагрузки при частоте ($\omega_{G''_{\max}}$). Можно также предположить, что температура -36°C , при которой модуль потерь битума начинает снижаться при малых частотах (0.016 Гц), близка к температуре

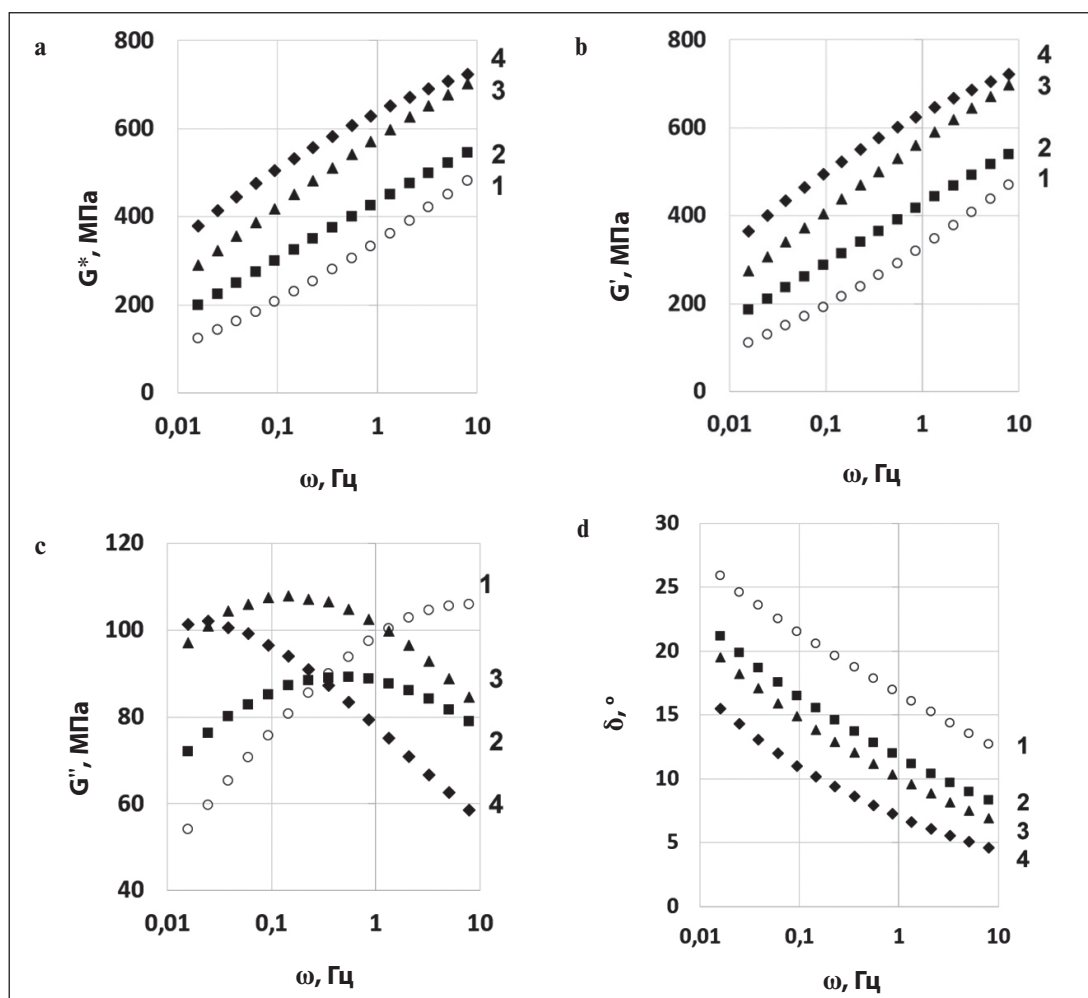


Рис. 5. Графики зависимости от частоты испытаний (ω) в 4-mm DSR тесте: G^* (а), G' (б), G'' (в), δ (г) RTFO-состаренного битума при -20°C (1); -26°C (2); -30°C (3) и -36°C (4). Пробоподготовка П-1, вариант испытаний – ВИ-2

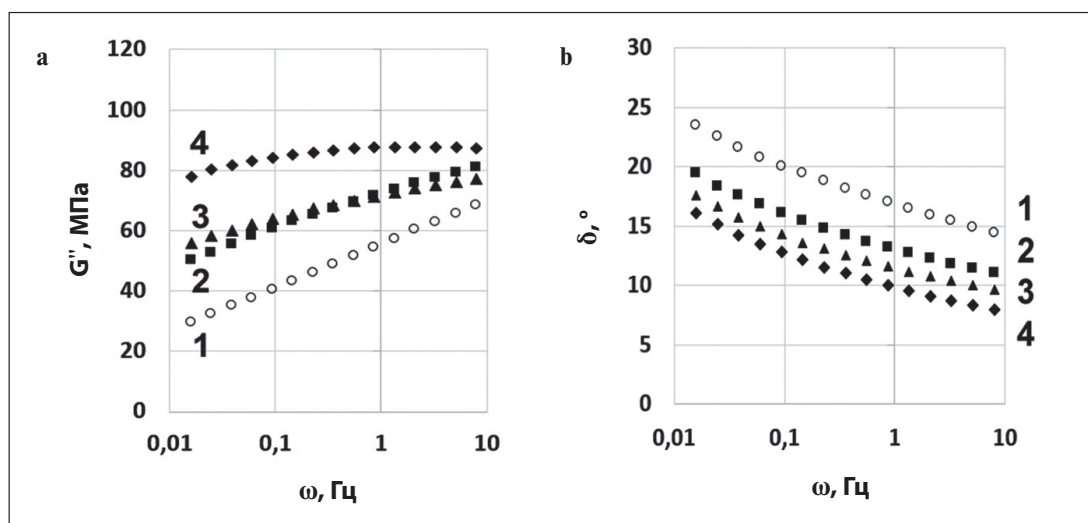
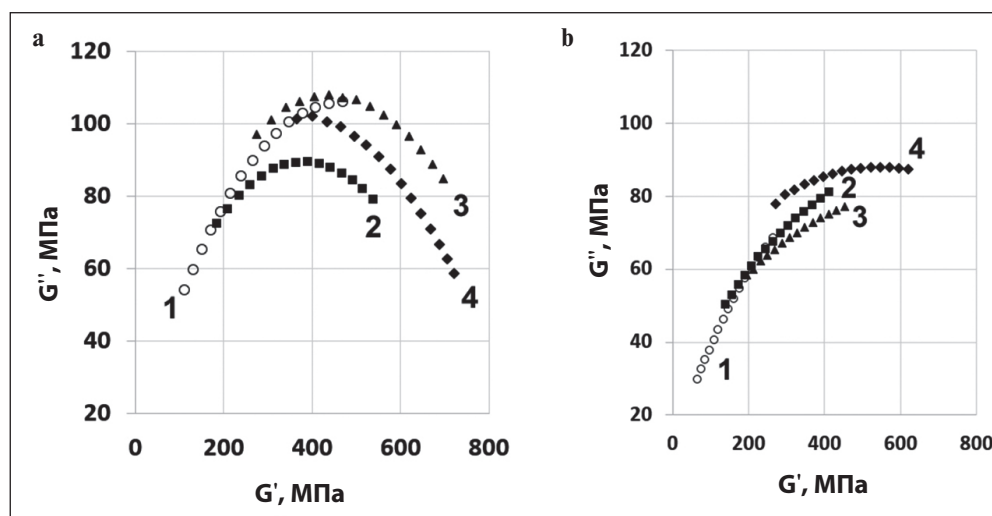


Рис. 6. Графики зависимости от частоты испытаний (ω) в 4-mm DSR тесте: G'' (а); δ (б) RTFO-состаренного образца МВ при -20 (1); -26 (2); -30 (3) и -36°C (4). Пробоподготовка по схеме П-1, вариант испытаний – ВИ-2

Рис. 7. Cole-Cole диаграмма RTFO-состаренных образцов: битум (а) и МВ (б) при -20°C (1); -26°C (2); -30°C (3) и -36°C (4). Пробо-подготовка по схеме П-1, вариант испытаний – ВИ-2



структурного стеклования. На Cole-Cole диаграмме МВ (рис. 7 б), как можно видеть, подобие максимума появляется при -36°C .

Отсутствие максимума на Cole-Cole диаграмме МВ -20°C ; -26°C ; -30°C (рис. 7 б) в сочетании с более высокими, по сравнению с битумом, значениями δ и более низкими значениями модулей (рис. 6) позволяет сделать вывод о благоприятном влиянии модификатора на структуру битума и понижении температуры динамического стеклования. Это заключение подтверждает понижение температуры растрескивания в тесте ABCD для МВ по сравнению с битумом (табл. 1), а также смещение в сторону более низких температур ступеньки стеклования на кривой ДСК (рис. 2).

На рис. 8 для RTFO-состаренного битума приведен график зависимости положения максимума по частоте от обратной температуры испытаний, которая носит линейный характер с достоверностью аппроксимации (R^2) 0.9988. На этом же графике показана прямая, параллельная оси абсцисс, соответствующая значению обратной температуры разрушения образца битума в ABCD тесте.

При температурах ниже -20°C можно ожидать, что приложенные к битуму нагрузки даже в линейном диапазоне будут приводить к накоплению повреждений, сказывающихся при повторном использовании образца. Это предположение подтвердилось при сравнении испытаний по вариантам ВИ-1 и ВИ-2. В табл. 3 для битума и МВ приведены значения частоты $\omega_{G''\max}$, соответствующей максимуму G'' на Cole-Cole диаграммах, в зависимости от варианта испытаний и температуры испытаний для схемы пробоподготовки П-1. При анализе таблицы следует помнить, что в обоих вариантах испытаний при -30°C и -36°C испытывались новые образцы. При -20°C и -26°C в варианте ВИ-2 использовали новые образцы, а в варианте ВИ-1 образцы, которые до это-

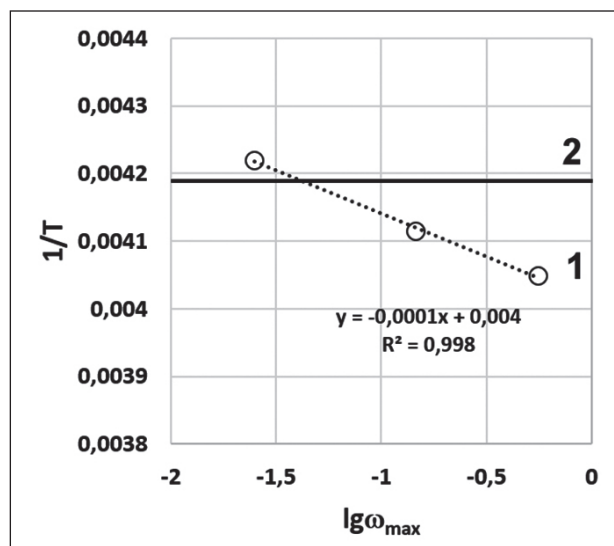


Рис. 8. График зависимости частоты положения максимума на Cole-Cole диаграмме от обратной температуры испытаний RTFO-состаренного битума

го были испытаны при -30°C и -36°C , соответственно. Следует отметить, что вариант испытаний ВИ-1 соответствует требованиям [26], на основании результатов которого производится маркировка битумных вяжущих по допустимой температуре эксплуатации при отрицательных температурах. Можно видеть, что предварительное испытание образца при более низкой температуре в сочетании с частотным воздействием (вариант ВИ-1) привело к появлению максимума G'' на Cole-Cole диаграмме битума при -20°C , отсутствующего в варианте ВИ-2, и к смещению $\omega_{G''\max}$ при -26°C в сторону меньших частот. Для МВ подобных эффектов при испытаниях по схеме ВИ-1 не было обнаружено.

На основании результатов 4-mm DSR теста, в соответствии с [26], были определены модуль жестко-

Таблица 4

Значения параметров $T(S)$, $T(m)$ и ΔT , определенных по результатам 4-mm DSR теста

Вязущее	Схема пробоподготовки и испытаний	$T(S)$, °C	$T(m)$, °C	ΔT , °C
Битум	П-1 ВИ-1 [26]	–20,24	–26,9	6,72
	П-1 ВИ-2	–18,01	–24,07	6,06
	П-2 ВИ-1	–14,19	–38,80	14,61
	П-3 ВИ-1	–21,19	–23,75	2,56
МВ	П-1 ВИ-1 [26]	–28,07	–11,8	–9,82
	П-1 ВИ-2	–23,9	–2,3	–21,6
	П-2 ВИ-1	–24,78	–7,95	–16,83
	П-3 ВИ-1	–27,97	–14,89	–13,08

сти S , характеризующий низкотемпературную ползучесть битумного вяжущего, параметр m , характеризующий, как считается, способность к релаксации и определяемый как наклон кривой зависимости жесткости ползучести от времени, критические низкие температуры $T(S)$ (температура, при которой $S = 300$ МПа) и $T(m)$ (температура, при которой $m = 0,3$, что соответствует фазовому углу порядка 28 градусов); параметр $\Delta T = T(S) - T(m)$. Результаты расчетов приведены в табл. 4.

Как можно видеть, $T(S)$ МВ при любом способе пробоподготовки и варианте испытаний ниже, чем у битума, что можно трактовать как положительный эффект модификации. Вместе с тем, наблюдается большой разброс результатов, особенно по значениям $T(m)$ МВ, которые во всех случаях выше, чем $T(S)$, и выше, чем $T(m)$ битума, что должно было бы говорить о неудаче модификации, однако это абсолютно противоречит характеру экспериментальных кривых и продемонстрированной выше устойчивости МВ к динамическому стеклованию. Высокие значения $T(m)$ характерны и для вяжущих, модифицированных СБС [36], которые, как известно, лучше сопротивляются распространению трещин, чем немодифицированные битумы [37].

Скорее всего, принятое предельное значение коэффициента ползучести $m = 0,3$ недостаточно удовлетворяет условиям хрупкого разрушения, тем более для модифицированных образцов, когда модификатор встраивается в структуру битума и образует физическую и/или химическую сетку, что приводит к уменьшению фазового угла. Более обосновано полагать, что битумное вяжущее приближается к состоянию упругого тела (модуль упругости приближается к комплексному модулю), когда фазовый угол достигает, по крайней мере, 10 градусов. В связи с этим представляется справедливым предложение, что норму « $m = 0,3$ » для пересчета в температуру

разрушения $T(m)$ следует пересмотреть, уменьшив значение m до 0,1–0,15 [35].

Положительный эффект модификации при использовании порошкового эластомерного модификатора, способного к структурированию битума за счет быстрого распада частиц на микро- и нанофрагменты при их концентрации вблизи порога перколяции [30, 33], может быть связан с рядом факторов, среди которых следует отметить возможность включения дополнительных механизмов релаксации напряжений, с учетом того, что в рассмотренном интервале температур частицы АПДПР находятся выше температуры стеклования каучука. Отметим также, что теоретические исследования процесса разрушения в условиях приложения деформаций показывают, что эластичные частицы наиболее эффективно защищают вяжущее от растрескивания в диапазоне размеров от нескольких микрон до сотни нанометров. При этом с ростом напряжения эффект модификации проявляется сильнее [38].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методами ABCD, ДСК и 4-mm DSR выполнены испытания RTFO-состаренных образцов нефтяного дорожного битума марки БНД 60/90 и модифицированного вяжущего (МВ), приготовленного кратковременным смешением (3 мин; 160°C и 600 об/мин) битума с активным порошком дискретно девулканизированной резины (АПДПР), полученным методом высокотемпературного сдвигового измельчения (ВСИ) из резины изношенных шин.

Показано, что:

- модификация снижает температуру фактического растрескивания битума в статических условиях испытаний по методу ABCD и увеличивает величину деформации и напряжение разрушения;

- модификация сдвигает положение ступеньки стеклования для битума (от -32°C до -24°C) на экспериментальных кривых ДСК в сторону более низких температур (от -38°C до -32°C). По температурному положению эта ступенька попадает в температурный диапазон расстеклования аморфных восков;
 - по данным 4-mm DSR теста, для образцов МВ в исследованном интервале температур и частот отсутствует явление динамического стеклования, которое наблюдается для битума;
 - процедура пробоподготовки оказывает значительное влияние на реологические параметры, на $T(S)$ и $T(m)$ битума и МВ, при этом наибольшие отличия наблюдаются при отжиге образцов;
 - меньший разброс значений по параметру $T(S)$ для МВ, по сравнению с битумом, может говорить о большей однородности микроструктуры образцов МВ.
 - высокие значения $T(m)$ МВ, которые для всех случаев пробоподготовки испытаний выше, чем $T(S)$ МВ, и выше, чем $T(m)$ битума, могут быть объяснены тем, что модификатор встраивается в структуру битума и образует физическую и/или химическую сетку, что приводит к уменьшению фазового угла. Представляется справедливым предположение, что норму $m = 0,3$ для пересчета в температуру разрушения $T(m)$ следует пересмотреть, уменьшив значение m до $0,1-0,15$ [35].
- Полученные результаты позволяют сделать вывод об увеличении устойчивости вяжущего, модифицированного АПДР, к образованию низкотемпературных трещин в статических и динамических условиях эксплуатации дорожных покрытий.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Partl M.N., Bahia H.U., Canestrari F., etc. Advances in Interlaboratory Testing and Evaluation of Bituminous Materials. The International Union of Laboratories and Experts in Construction Materials, Systems and Structures (RILEM). Switzerland: Springer; 2013.
2. Vinogradov G.V., Isayev A.I., Zolotarev V.A., Verebskaya E.A. Rheological properties of road bitumens. *Rheol. Acta*. 1977; 16: 266–281.
3. Гун Р.Б. Нефтяные битумы. М.: Химия, 1973. 432 с.
4. ГОСТ 33133. Дороги автомобильные общего пользования. Битумы нефтяные дорожные вязкие. Технические требования.
5. Дубина С.И., Кондрашин В.Г. Качество российских автомобильных дорог // Транспорт Российской Федерации. 2006. 2. 49–50.
6. Partl M.N., Bahia H.U., Canestrari F., etc. Advances in Interlaboratory Testing and Evaluation of Bituminous Materials. The International Union of Laboratories and Experts in Construction Materials, Systems and Structures (RILEM). Switzerland: Springer; 2013.
7. Vinogradov G.V., Isayev A.I., Zolotarev V.A., Verebskaya E.A. Rheological properties of road bitumens. *Rheol. Acta*. 1977; 16: 266–281.
8. Frolov I.N., Yusupova T.N., Ziganshin M.A., Okhotnikova E.S., Firsin A.A. Features of formation of colloidal disperse structure in oil bitumen. *Colloidal Journal*. 2016; 78(5): 650–654. <https://doi.org/10.7868/S0023291216050062>
9. Kane M., Djabourov M., Volle J.L., Lechaire J.P., and Frebourg G. Morphology of paraffin crystals in waxy crude oils cooled in quiescent conditions and under flow. *Fuel*. 2003; 82: 127–135. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(02\)00222-3](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(02)00222-3)
10. Musser B.J., Kilpatrick P.K. Molecular characterization of wax isolated from a variety of crude oils. *Energy Fuels*. 1998; 12(4): 715–725. <https://doi.org/10.1021/EF970206U>
11. Lu X., Langton M., Olofsson P., Redelius P. Wax morphology in bitumen. *Journal of Materials Science*. 2005; 40: 1893–1900. <https://doi.org/10.1007/s10853-005-1208-4>
12. Фролов И.Н., Юсупова Т.Н., Зиганшин М.А., Охотникова Е.С., Фирсин А.А. Особенности формирования коллоидной дисперсной структуры в нефтяном битуме // Коллоидный журнал. 2016. 78 (5). 650–654. <https://doi.org/10.7868/S0023291216050062>
13. AASHTO T 313. Determining the Flexural Creep Stiffness of Asphalt Binder Using the Bending Beam Rheometer (BBR).
14. Jellema E., Scholten E., De Vries S., Soo Kim S., Kluttz B. Comparing cold performance results using fracture toughness test, asphalt binder cracking device, Fraass breaking point and bending beam rheometer. *5th Eurasphalt & Eurobitume Congress*. Istanbul. 2012.
15. Kim S. Asphalt Binder Cracking Device to Reduce Low-Temperature Asphalt Pavement Cracking. Final Report. Highways for LIFE, Federal Highway Administration, 2010. [Electronic resource]. URL. www.fhwa.dot.gov/hfl/partnerships/asphalt/ez/ez.pdf January 2023.
16. Farrar M. Technical White Paper. Determining the Low-Temperature Rheological Properties of Asphalt Binder Using a Dynamic Shear Rheometer (DSR). Fundamental Properties of Asphalts and Modified Asphalts III Product: FP. 2015.
17. Büchner J., Wistuba M.P., Remmler T., Wang D. On low temperature binder testing using DSR 4 mm geometry. *Materials and Structures*. 2019; 52: 113. <https://doi.org/10.1617/s11527-019-1412-3>
18. Kommidi S.R. and Kim Y.-R. Investigation of DSR Test Methods to Determine Binder Low Temperature Properties. A Report on Research Sponsored by Nebraska Department of Transportation. 2019. [Electronic resource] URL. <https://trid.trb.org/view/1652812> January 2023.

19. Radovsky B.S., Teltaev B.B. Viscoelastic characteristics of bitumen and their assessment by standard indicators. — Almaty: Bilim; 2013.
20. Hesp S.A.M., Iliuta S., Shirokoff J.W. Reversive Aging in Asphalt Binders. *Energy and Fuels*. 2007; 21: 1112–1121. <https://doi.org/10.1021/ef060463b>
21. Berkowitz M., Filipovich M., Sevilla A.B., Hesp S.A.M. Oxidative and Thermoreversible Aging Effects on Performance-Based Rheological Properties of Six Latin American Asphalt Binders. *Energy and Fuels*. 2019; 33(4): 2604–2613. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.8b03265>
22. GOST R 58400.9-2019 Petroleum bituminous binder materials. Method for determining the low-temperature properties using a dynamic shear rheometer (DSR).
23. Радовский Б.С., Телтаев Б.Б. Вязкоупругие характеристики битума и их оценка по стандартным показателям. Алматы: Білім, 2013. 152с.
24. GOST R 58400.11-2019 Petroleum bituminous binder materials. Method for determining the temperature of cracking with the device ABCD.
25. Büchner J., Wistuba M.P., Dasek O., Staschkiewicz M., Soenen H., Zofka A., Remmler T. Interlaboratory study on low temperature asphalt binder testing using Dynamic Shear Rheometer with 4 mm diameter parallel plate geometry. *Road Materials and Pavement Design*. 2022; 23(4): 890–906. <https://doi.org/10.1080/14680629.2020.1851291>
26. ГОСТ Р 58400.9-2019. Материалы вяжущие нефтяные битумные. Метод определения низкотемпературных свойств с использованием динамического сдвигового реометра (DSR).
27. ГОСТ Р 58400.8-2019. Материалы вяжущие нефтяные битумные. Метод определения жесткости и ползучести битума при отрицательных температурах с помощью реометра, изгибающего балочку (BBR).
28. ГОСТ Р 58400.11-2019. Материалы вяжущие нефтяные битумные. Метод определения температуры растрескивания при помощи устройства ABCD.
29. Nikol'skii V., Dudareva T., Krasotkina I., etc. Mechanism of multi-stage degradation in hot bitumen of micronized Elastomeric Powder Modifiers from worn-out tire's rubber. *Polymers*. 2022; 14(19): 4112. <https://doi.org/10.3390/polym14194112>
30. Nahar S.N., Schmets A.J.M., Scarpas A., Schitter G. Temperature and thermal history dependence of the microstructure in bituminous materials. *European Polymer Journal*. 2013; 49(8): 1964–1974. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2013.03.027>
31. Никольский В.Г., Сорокин А.В., Лобачев В. А., Красоткина И.А. Дударева Т.В. Способ получения высокодисперсного полимерного материала и устройство для его осуществления // Патент РФ 2 612 637. 2017. Заявл. № 2015131481 от 29.07.2015.
32. ГОСТ 33140-2014. Битумы нефтяные дорожные вязкие. Метод определения старения под воздействием высокой температуры и воздуха (метод RTFOT).
33. Lesueur D., Elwardany M.D., Planche J.-P., Christensen D., King G.N. Methods for determining stresses at key temperatures. *Construction and Building Materials*. 2021; 293(1–2): 123464. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.123464>
34. Kaplan A.M., Chekunaev N.I. Theoretical Foundations of Grinding Heterogeneous Materials. *Theoretical foundations of chemical technology*. 2010; 44(3): 354–362.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Горбатова Виктория Николаевна – младший научный сотрудник, Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н. Н. Семенова Российской академии наук, Москва, Россия, vik21477677@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0003-1592-345X>

Гордеева Ирина Владимировна – кандидат технических наук, научный сотрудник, Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н. Н. Семенова Российской академии наук, Москва, Россия, ivgordeeva@bk.ru, <https://orcid.org/0000-0002-9879-3701>

Дударева Татьяна Владимировна – старший научный сотрудник, Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н. Н. Семенова Российской академии наук, Москва, Россия, yanadva@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9698-8591>

Красоткина Ирина Александровна – старший научный сотрудник, Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н. Н. Семенова Российской академии наук, Москва, Россия, vadnik29@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1047-079X>

Никольский Вадим Геннадьевич – кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник, заведующий лабораторией, Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н. Н. Семенова Российской академии наук, Москва, Россия, vadnik@chph.ras.ru, <https://orcid.org/0000-0003-4775-6246>

Егоров Виктор Михайлович – старший научный сотрудник, Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, Санкт-Петербург, Россия, victor_egorov1@inbox.ru,

ВКЛАД АВТОРОВ

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Статья поступила в редакцию 04.01.2023; одобрена после рецензирования 27.01.2023; принята к публикации 30.01.2023.

PUBLICATION ETHICS AND PREVENTION OF MALPRACTICE PUBLICATION

Compliance requirements of publication ethics in the preparation and publication of the journal Science Editor and Publisher apply to all members of the publishing process, i.e., authors, editors, reviewers, and the publisher of the journal. The editorial board monitors compliance with the ethics requirements based on the manuals prepared by international specialized organizations, associations and publishers, as well as the Association of Science Editors and Publishers. The main standards relied on by the journal «Nanotechnologies in construction» are those developed by the Committee on Publication Ethics ([Committee on Publication Ethics](#)) in the United Kingdom, by the [publisher Elsevier](#) (Netherlands), and other non-Russian editorial associations and information systems, as well as the [declaration of «Ethical Principles of Scientific Publications»](#), adopted by the Association of Science Editors and Publishers (Russia).

The responsibility of the authors of material for the journal «Nanotechnologies in construction»

1. The author submits materials for review, which have not been previously published. If the article is based on previously published material which are not academic articles or based on materials presented on the Internet, the author should notify the editorial staff of the journal.
2. The author does not submit the same article to different journals for review.
3. All co-authors consent to the submission of their articles to the journal.
4. The author should inform the editorial staff about a potential conflict of interest. In the case of the absence of any competing interests the author should claim that by writing «Author declare the absence of any competing interests» in the paper.
5. The author takes the necessary steps to ensure the correctness of citations in the submitted article.
6. The list of authors included only individuals who have made significant contributions to the research.
7. The author correctly cites his or her previous work as to avoid self-plagerism in the manuscript and the artificial increase of volume of publications (salami-slicing).
8. The author, who is acting as the contact with journal, informs all other co-authors of all changes and suggestions from the editorial staff, and does not make decisions regarding the article alone without the written consent of all co-authors.
9. The author properly corresponds with the reviewer through contact with the editor and responds to comments and observations if they arise.
10. If necessary, the authors either adjust the data presented in the article, or refute them.

Responsibility of the editors of the journal «Nanotechnologies in construction»

1. The editors are personally and independently responsible for the content of the materials published and recognize that responsibility. The reliability of the work in question and its scientific significance should always be the basis in the decision to publish.
2. The editors of the journal can check the materials with anti-plagiarism system «Antiplagiat» detecting borrowed fragments to provide copyright protection.
3. The editors make fair and objective decisions, regardless of any commercial considerations and provide a fair and efficient process for the independent review.
4. The editors evaluate manuscripts' intellectual content without regard to race, gender, sexual orientation, religion, origin, nationality, and/or the political preferences of the authors.
5. The editors do not work with articles for which they have a conflict of interest.
6. The editors resolve conflict situations arising during the editorial process, as well as use all available means to resolve these situations.
7. The editors of the journal publish information concerning corrections, rebuttals, and review articles in case the need arises.
8. The editors of the journal do not publish the final version of the article without the consent of the authors.

The responsibility of the reviewers of the journal «Nanotechnologies in construction»

1. The reviewer evaluates his or her own availability before the examination of the manuscript and accepts materials for review only if the reviewer is able to allow for sufficient time as to ensure the quality his or her work.
2. The reviewer must use the form created by the editors and delivered with paper. The reviewer may give extended review.
3. The reviewer notifies the editorial staff of any conflict of interest (if one exists) before the start of the review of the paper.
In the case of the absence of any competing interests the reviewer should claim that by writing «The reviewer declares the absence of any competing interests» in the review.
4. The reviewer does not send information about the article and or any of the data contained within the article to any third party.
5. The reviewer does not use the information obtained from the article for any personal and or commercial purposes.
6. The reviewer does not make conclusions about the quality of the article on the basis of subjective data, e.g. the personal relationship to the author, gender, age, religion, etc.
7. The reviewer uses only proper and appropriate language and explanations in respect to the articles, avoiding any personal remarks.

The responsibility of the publisher of the journal «Nanotechnologies in construction»

1. The publisher not only supports scientific communication and invests in the process, but is also responsible for complying with all current guidelines and standards for publishing scientific work.
2. The publisher does not affect the editorial policy of the journal.
3. The publisher provides legal support to the journal if necessary.
4. The publisher provides for the timely release of futures issues of the journal.
5. The publisher publishes changes, explanations, and recalls articles that have been identified to contain scientific misconduct and or critical errors.

The responsibility of the editor-in-chief of the journal «Nanotechnologies in construction»

1. The editor-in-chief is responsible for making a decision which of submitted papers are to be published in the journal. This decision always must be based on the examination of paper reliability and its importance for scientists and readers. The editor-in-chief may be guided by methodical recommendation elaborated by the editorial board of the journal. He also may take into account legal requirements, such as exclusion of libel, infringement of copyright and plagiarism. When making decision on the publication, the editor-in-chief may consult with the members of editorial board, reviewers.
2. The editor-in-chief evaluates submitted papers by the intellectual content, regardless of the race, sex, sexual preference, religion, ethnic origins, citizenship and political views of the author.
3. The editor-in-chief, editorial staff, members of the editorial board must not disclose information on the submitted manuscript to the third person except for the author, reviewers, potential reviewers, and the publisher.
4. The information contained in the submitted paper cannot be used in the paper of the editor-in-chief, members of the editorial board without author's written permission. Confidential information or ideas obtained during review must be kept in secret and must not be used for self-profit.
5. The editor-in-chief should not review the paper if there is a conflict of the interests evolving from competition, co-operation or other relations with someone from the authors, companies and organizations which are related to the paper.
6. The editor-in-chief should ask all authors to present information on the certain competitive interests and publish corrections if the conflict of the interests has been revealed after the publication. If necessary another appropriate action such as publication of disproof or expression of a concern can be performed.
7. The editor-in-chief should take reasoned and prompt measures if he gets complaints of ethnic character in respect to the submitted manuscript or issued paper, contacting with the editors and publisher.

Complaints and appeals handling

In the case of incoming complaints and appeals a commission is formed. The commission can consist of the publisher, the editor-in-chief, deputy editor-in-chief, members of editorial council, authors and specialists which are competent in the considering subjects.

An investigation is held and the results of it are reported to all interested parties. According to laws, if it is necessary, the materials are delivered to competent state bodies.

Policy of disclosure and conflicts of interest /competing interests

Unpublished data from manuscripts submitted for consideration can not be used for personal research without the expressed written consent of the author.

Information or ideas obtained through peer review and related activities, which potentially can be beneficial to any party other than the author, must be kept confidential and not be used for personal gain.

The editors and reviewers should not participate in the examination of manuscripts in the event of a conflict of interest that is a result of any competitive, cooperative, and or other interactions and relationships with any of the authors, companies, and or other organizations involved in the creation or presentation of the works.

The politics of the journal concerning data exchange and reproducibility

The journal papers (metadata of papers) are available for free access at the journal's website and at the websites of different citation systems (data bases).

The authors of the materials published in the journal permit using their content according to the license Creative Commons CC-BY «Attribution». This kind of license allows other people to distribute, edit, correct and base on the work of the authors, even with commercial purpose, while the authors mention them as co-authors. The license is recommended to distribute widely and use licensed materials.

The politics of the journal concerning data exchange and reproducibility are aimed at providing «transparent» science and transparency is a guarantee of high-quality research and innovations.

Ethical oversight of the published materials

The publisher and the editor-in-chief should deal with protection of reputation of the published materials by studying and evaluating claimed or potential delinquency (research, publications, reviews and editorial activities) jointly with scientific community.

That means interaction with the author of the manuscript and detailed consideration of the complaints or declared reclamations. To detect such delinquencies as plagiarism, the editor must use proper license software or systems.

If the editor-in-chief obtains proved evidence of delinquency, he must inform the publisher and the members of editorial council about this, as well as immediately notify the author about necessity to correct the paper or paper retraction (in dependence on the situation).

Derivation and plagiarism

During the consideration of an article, the editorial staff of the journal «Nanotechnologies in construction» may conduct a verification of the submitted materials with the help the Anti-plagiarism system. In the case of the discovery of multiple incidents of content matching, the editorial staff acts in accordance with the rules of COPE.

Intellectual property

The editors should carefully deal with the issues concerning intellectual property and interact with the publisher when settling the cases of probable delinquencies and agreements on intellectual property protection.

The editors aside from using plagiarism detecting tools can also:

- support the authors whose copyright was infringed or those who suffered from plagiarism;
- cooperate with the publisher to protect copyright and to pursue infringer (for example, by applying for paper retraction or removing materials from websites).

Discussion of the papers published in the journal. Corrections made after publication

The editors must be open for the researches that oppose the papers published earlier in the journal; to encourage and to be ready to consider valid criticism of the papers published in the journal.

The authors of the criticized works should have an opportunity to respond the criticism. The papers describing only negative results can also be published.

Preprint and postprint policy

During the submission process, the author must confirm that the article has not been published and or accepted for publication in any other journal. When citing articles published in the journal «Nanotechnologies in construction», the publisher requests the authors to provide a link (the full URL of the material) to the official website of the journal.

Articles, which have been previously posted by the author on personal and or public websites that have no relationship to any other publishers, are allowed to be submitted to the journal.

On the procedure in case of abusive practice (infringement)

Publisher, editor-in-chief, each member of editorial staff member of editorial board, author, reviewer or reader must comply journal's Publication Ethics and are obliged to report any known facts concerning committed or potential infringement.

The journal's editors immediately launch investigation on all messages that state abusive practice (infringements). If the information is confirmed, the measures to eliminate claimed abusive practice (infringements) will be taken. According to legislation, all materials, if it is necessary, are referred to proper state bodies.

In response to all author's claims the editors give full and substantiated replies and make great efforts to resolve any conflicts.

ЭТИКА НАУЧНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ И ПРЕДОТВРАЩЕНИЕ НЕДОБРОСОВЕСТНОЙ ПРАКТИКИ ПУБЛИКАЦИЙ

Требования соблюдения публикационной этики при подготовке и издании журнала «Нанотехнологии в строительстве» касаются всех участников редакционно-издательского процесса – авторов, редакторов, рецензентов и издателя, создающих этот журнал. Редакция журнала следит за выполнением требований этики, опираясь на руководства, подготовленные зарубежными профильными организациями, ассоциациями и издательствами, а также Ассоциацией научных редакторов и издателей. Основными документами, на которые опирается редакция журнала «Нанотехнологии в строительстве», являются разработки Комитета по публикационной этике ([Committee on Publication Ethics](#)), Великобритании, [издательства Elsevier](#) (Нидерланды) и других зарубежных редакторских ассоциаций и информационных систем, а также [Декларация «Этические принципы научных публикаций»](#), принятая Ассоциацией научных редакторов и издателей (Россия).

Ответственность авторов журнала «Нанотехнологии в строительстве»

1. Автор отправляет на рассмотрение статью, материалы которой ранее не были опубликованы. Если статья основана на ранее опубликованных материалах не статейного характера или материалы представлены в Интернете, следует уведомить об этом редакцию журнала.
2. Автор не отправляет на рассмотрение одну статью в разные журналы.
3. Все соавторы согласны на представление статьи в журнал.
4. Автор уведомляет редакцию о потенциальном конфликте интересов. Об отсутствии конфликта интересов автор указывает в статье – «Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов».
5. Автор предпринимает необходимые меры, чтобы убедиться в корректности представленных в статье цитирований.
6. В список авторов включаются только лица, внесшие значительный вклад в проведение исследования.
7. Автор корректно цитирует свои предыдущие работы и избегает самоплагиата в рукописи и искусственно-го увеличения объема публикаций (salami-slicing).
8. Контактный автор уведомляет своих соавторов обо всех изменениях и предложениях со стороны редакции журнала и не принимает решений относительно статьи единолично, без письменного согласия всех соавторов.
9. Автор корректно ведет переписку с рецензентом через редактора и отвечает на комментарии и замечания, если они возникают.
10. При необходимости авторы корректируют представленные в статье данные или опровергают их.

Ответственность редакторов журнала «Нанотехнологии в строительстве»

1. Редакторы журнала самостоятельно и независимо несут ответственность за содержание публикуемых материалов и признают эту ответственность. Достоверность рассматриваемой работы и ее научная значимость всегда должны лежать в основе решения о публикации.
2. Редакторы журнала могут проверить полученные материалы в системе [Антиплагиат](#) по обнаружению заимствований, способствуя защите авторского права.
3. Редакторы принимают честные и объективные решения независимо от коммерческих соображений и обеспечивают честный и эффективный процесс независимого рецензирования.
4. Редакторы оценивают интеллектуальное содержание рукописей вне зависимости от расы, пола, сексуальной ориентации, религиозных взглядов, происхождения, гражданства или политических предпочтений Авторы.
5. Редакторы не работают со статьями, в отношении которых у них есть конфликт интересов.
6. Редакторы журнала разрешают конфликтные ситуации, возникающие в процессе работы, и используют для их разрешения все доступные средства.
7. Редакторы журнала публикуют информацию об исправлениях, опровержениях и отзывах статей в случае возникновения такой необходимости.
8. Редакторы журнала не публикуют конечный вариант статьи без его согласования с авторами.

Ответственность рецензентов журнала «Нанотехнологии в строительстве»

1. Рецензент оценивает свою занятость перед согласием на экспертизу рукописи и соглашается на рецензирование только при наличии достаточного времени на качественную работу.
2. Рецензент использует разработанную редакцией журнала форму, которую он получает вместе со статьей. Рецензент вправе дать более расширенную рецензию.
3. Рецензент предупреждает редакцию о наличии конфликта интересов (если он возник) до начала работы со статьей.
Об отсутствии конфликта интересов рецензент указывает в рецензии – «Рецензент заявляет об отсутствии конфликта интересов».
4. Рецензент не передает сведения о статье и данные, которые в ней содержатся, третьим лицам.
5. Рецензент не использует информацию, полученную из статьи, в личных и коммерческих целях.
6. Рецензент не делает выводов о качестве статьи на основе субъективных данных: личного отношения к автору, его пола, возраста, вероисповедания.
7. Рецензент использует только корректные выражения и объяснения в отношении статьи, не переходит на личности.

Ответственность издателя журнала «Нанотехнологии в строительстве»

1. Издатель не только поддерживает научные коммуникации и инвестирует в данный процесс, но также несет ответственность за соблюдение всех современных рекомендаций в публикуемой работе.
2. Издатель не влияет на редакционную политику журнала.
3. Издатель оказывает юридическую поддержку редакции журнала при необходимости.
4. Издатель обеспечивает своевременность выхода очередных выпусков журнала.
5. Издатель публикует правки, пояснения и отзывает статьи, в которых были выявлены нарушения научной этики или критические ошибки.

Ответственность главного редактора журнала «Нанотехнологии в строительстве»

1. Главный редактор отвечает за принятие решения о том, какие из представленных в редакцию журнала работ следует опубликовать. Это решение всегда должно приниматься на основе проверки достоверности работы и ее важности для исследователей и читателей. Главный редактор может руководствоваться методическими рекомендациями, разработанными редколлекцией журнала, и такими юридическими требованиями как недопущение клеветы, нарушения авторского права и плагиата. Также при принятии решения по публикации главный редактор может советоваться с членами редсовета, редколлекции, рецензентами.
2. Главный редактор оценивает представленные работы по их интеллектуальному содержанию, невзирая на расу, пол, сексуальную ориентацию, религию, этническое происхождение, гражданство или политические взгляды автора.
3. Главный редактор, сотрудники редакции, члены редколлекции не должны раскрывать информацию о представленной рукописи кому-либо другому, за исключением автора, рецензентов, потенциальных рецензентов, а также издателя.
4. Сведения, содержащиеся в представленной статье, не должны использоваться в какой-либо собственной работе главного редактора и членов редсовета и редколлекции без письменного разрешения автора. Конфиденциальная информация или идеи, полученные при рецензировании, должны храниться в секрете и не использоваться для получения личной выгоды.
5. Главному редактору следует отказаться от своего участия в рецензировании в случае, если присутствует конфликт интересов, проистекающий из конкуренции, сотрудничества или других отношений с кем-либо из авторов, компаний или учреждений, имеющих отношение к статье.
6. Главному редактору следует требовать от всех авторов журнала предоставлять сведения о соответствующих конкурирующих интересах и публиковать исправления, если конфликт интересов был разоблачен после публикации. В случае необходимости, может выполняться другое подходящее случаю действие, такое как публикация опровержения или выражения озабоченности.
7. Главному редактору следует принимать разумно быстрые меры при поступлении жалоб этического характера в отношении представленной рукописи или опубликованной статьи, имея контакт с редакцией, издателем.

Обработка жалоб и апелляций

В случае поступления жалоб и апелляций назначается комиссия, в состав которой могут входить: издатель, главный редактор, заместитель главного редактора, члены редакционной коллегии, авторы и специалисты, компетентные в рассматриваемых вопросах. Проводится расследование, результаты которого доводятся всем заинтересованным лицам. При необходимости и в соответствии с законодательством материалы передаются в соответствующие государственные органы.

Политика раскрытия и конфликты интересов/конкурирующих интересов

Неопубликованные данные, полученные из представленных к рассмотрению рукописей, нельзя использовать в личных исследованиях без письменного согласия Автора.

Информация или идеи, полученные в ходе рецензирования и связанные с возможными преимуществами, должны сохраняться конфиденциальными и не использоваться с целью получения личной выгоды.

Редакторы и рецензенты не должны участвовать в рассмотрении рукописей в случае наличия конфликтов интересов вследствие конкурентных, совместных и других взаимодействий и отношений с любым из авторов, компаниями или другими организациями, связанными с представленной работой.

Политики журнала в отношении обмена данными и воспроизводимости

Статьи из журнала (метаданные статей) размещаются в открытом доступе на сайте журнала и на сайтах различных систем цитирования (баз данных). Авторы публикуемых в журнале материалов допускают использование контента в соответствии с лицензией Creative Commons CC-BY «Attribution» («Атрибуция»). Эта лицензия позволяет другим распространять, редактировать, поправлять и брать за основу произведение авторов, даже коммерчески, до тех пор, пока они указывают ваше авторство. Лицензия рекомендована для максимального распространения и использования лицензированных материалов.

Политика журнала в отношении обмена данными и воспроизводимости в конечном итоге способствует более «открытой» науке, а открытость научной информации есть гарант исследований и инноваций высокого качества.

Этический надзор за опубликованными материалами

Издатель и главный редактор должны работать над защитой репутации опубликованных материалов путем изучения и оценки заявленных или предполагаемых нарушений (исследований, публикаций, рецензий и редакторской деятельности) совместно с научным сообществом.

Это включает в себя взаимодействие с автором рукописи или тщательное рассмотрение соответствующей жалобы или высказанных претензий. Для выявления таких нарушений, как плагиат, редактор должен пользоваться соответствующими лицензионными системами.

Главный редактор, получивший убедительное свидетельство нарушения, должен сообщить об этом издателю, членам редколлегии, организовав немедленное уведомление автора о необходимости внесения поправок или отзыва публикации, в зависимости от ситуации.

Заемствования и плагиат

Редакция журнала «Нанотехнологии в строительстве» при рассмотрении статьи может произвести проверку материала с помощью системы [Антиплагиат](#). В случае обнаружения многочисленных заимствований редакция действует в соответствии с правилами [COPE](#).

Интеллектуальная собственность

Редакторы должны внимательно относиться к вопросам, касающимся интеллектуальной собственности, и взаимодействовать с издателем при урегулировании случаев возможных нарушений законов и соглашений об охране интеллектуальной собственности.

Редакторы, кроме применения инструментов обнаружения плагиата, могут также:

- поддерживать авторов, чье авторское право было нарушено, или тех, кто стал жертвой плагиата;
- быть готовыми к совместной работе с издателем по защите авторских прав и к преследованию нарушителей (например, путём подачи запросов для отзыва статей или удаления материалов с веб-сайтов).

Обсуждение работ, опубликованных в журнале. Исправления после публикаций

Редакторы должны быть открытыми для исследований, которые оспаривают предыдущие работы, опубликованные в журнале; поощрять и с готовностью рассматривать обоснованную критику работ, публикуемых в их журнале.

Авторы критикуемых материалов должны иметь возможность ответить на критику. Работы, сообщающие только об отрицательных результатах, также могут публиковаться.

Политика размещения препринтов и постпринтов

В процессе подачи статьи автору необходимо подтвердить, что статья не была опубликована или не была принята к публикации в другом научном журнале. При ссылке на опубликованную в журнале «Нанотехнологии в строительстве» статью издательство просит размещать ссылку (полный URL материала) на официальный сайт журнала.

К рассмотрению допускаются статьи, размещенные ранее авторами на личных или публичных сайтах, не относящихся к другим издательствам.

О процедурах в случае злоупотреблений (нарушений)

Издатель, главный редактор, каждый сотрудник редакции, член редакционной коллегии, автор, рецензент и читатель обязаны соблюдать этику научных публикаций в журнале действующих законов, правил или положений и обязуются сообщать о любых известных случаях уже совершенного или потенциального злоупотребления (нарушения).

Редакцией журнала незамедлительно проводится расследование по всем сообщениям о злоупотреблениях (нарушениях) и, если информация подтверждается, принимаются меры по устранению злоупотреблений (нарушений). Если это требуется в соответствии с законодательством, материалы передаются в соответствующие государственные органы.

На все претензии авторов редакция предоставляет развернутые и обоснованные ответы, прилагая все усилия для разрешения конфликтных ситуаций.

AUTHOR GUIDELINES

Admission of articles

The authors submit to the editors:

- electronic manuscript by e-mail: info@nanobuild.ru;
- accompanying letter (the editors send the sample of the letter to the authors on demand).

The authors of the materials published in the journal permit using their content according to the license Creative Commons Attribution 4.0 International (CC-BY 4.0); agree to publish full texts (parts or metadata) of the paper in free access in Internet at the official website of the edition (www.nanobuild.ru), citation systems (data bases). All that authors indicate in the cover letter. More details about the license Creative Commons Attribution 4.0 International (CC-BY 4.0) are available here <https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>.

When submitting articles to the journal, it is presumed that:

- the work has not been previously published in any other journal;
- the article is not under consideration in any other journal;
- all co-authors consent to the publication of the article;
- there is implicit or explicit consent of the organization in which the study was conducted.

Information about the conflict of interest

The article should exclude any actual or potential conflict of interest. If there is no conflict of interest, you should write that «the author declares no conflict of interest.»

When submitting a manuscript to the journal, authors should ensure that the content of the paper corresponds the topic of the journal; the structure and the format of the paper meet the editorial requirements; all citations are properly formatted and the source of tables and figures are shown (unless otherwise indicated, it is assumed that the tables and figures created by the author).

Basic the sections of the journal:

- construction material science;
- the study of the properties of nanomaterials;
- the results of the specialists' and scientists' researches;
- manufacturing technology for building materials and products;
- international scientific and technical cooperation;
- overview of inventions in the field of nanotechnology;
- development of new materials;
- rational use of natural sources;
- efficient use of recycled resources;
- the application of nanotechnology and nanomaterials in construction;
- system solutions for technological problems;
- in related sectors;
- forums, exhibitions, conferences and events in the area of construction and nanoindustry.

These are the topics of the papers published in the journal: creation of new functional materials; nanostructured systems strength and penetrability formation theory development; the problems of nanomaterials and nanotechnologies implementation in construction and building materials; cement and other binders with mineral and organic additives; diagnostics of building systems nanostructures and nanomaterials; modification of building materials with nanofibers; disperse composite materials with nanocoating; formation of nanostructure coatings by means of laser sputtering; technologies aimed at studying nanomaterial properties; the systems of teaching the fundamentals of nanotechnologies; technological principles of nanostructures creation (liquid melts, sol and gel synthesis). The topics may be different, directly or indirectly related to the areas mentioned above.

The journal can also publish: original article, review article, editorial, discussion paper, individual bibliography, editorial notes, book reviews, article reviews, etc.

The structure of the paper

IN ENGLISH

NAME OF THE SECTION (In English)

Original article (review article, editorial, discussion paper, individual bibliography, editorial notes, book reviews, article reviews, etc.) (In English)

<https://doi.org/10.15828/2075-8545-202X-x-x-x-x>

Title (In English)

Authors' first name and last name (In English)

place of employment of each author, city, country (In English)

(name of institution (organization) at which the author works or studies is given without legal form: Ltd, SOE, etc.)

*Corresponding author: e-mail: xxxxxxxxxx

ORCID author:

first name and last name – <https://orcid.org/xxxx-xxxx-xxxx-xxxx>

Abstract: the source of information, which is independent on the paper and which allows Russian and foreign specialists to make conclusion about the quality of the content of the paper (extended abstracts must be informative, original, novelty, contain main results of research, structured according to IMRAD (Introduction, Methods and Materials, Results and Discussion), compact – 200–250 words) (In English):

Abstract: Introduction... Methods and Materials... Results... Discussion... Conclusion...

Keywords: (In English)

Acknowledgments: (if available) (In English)

For citation: (In English)

Example.

For citation: Sinitsin D.A., Shayakhmetov U.Sh., Rakhimova O.N., Khalikov R.M., Nedoseko I.V. Nanostructured foam ceramics for building purposes: production technology and applications. *Nanotechnologies in Construction*. 2021; 13(4): 213–221. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2021-13-4-213-221>.

© authors, 2021

Text of the paper: (In English, number of words 3000–6000)

• INTRODUCTION

• METHODS AND MATERIALS

• RESULTS

• DISCUSSION

• CONCLUSIONS

References (In English) (Vancouver Style)

Information about the author (authors) (In English)

– first name, last name (full);

– academic degree;

– name of institution (organization) and its department at which the author works or studies is given without legal form: Ltd, SOE, etc.;

– address of the institution (organization), its department at which the author works or studies (city and country);

– authors' e-mail address;

– Open Researcher and Contributor ID (ORCID) (if available).

E-mail address is given without word “e-mail” and is not followed by dot. ORCID is given as an electronic address in Internet and is not followed by dot. Name of institution (organization), its address, e-mail address and ORCID of the author are separated with a comma.

The editors can give additional information about the author: position, honorary title, membership in organizations, etc.

Example.

Zhanna V. Pisarenko – Dr. Sci. (Econ.), Assistant Professor, Saint-Petersburg State University, Economic Faculty, Department of Risk Management and Insurance, Saint-Petersburg, Russia, z.pisarenko@spbu.ru, <https://orcid.org/0000-0002-9082-2897>

Contribution of the authors (In English):

author's last name and initials; author's personal contribution in article writing is briefly described (concept, collection of materials, analytical work, article writing, scientific editing of the text, all authors made equal contribution to preparation of the article, etc.).

Example.

Marina S. Morozova – scientific management; research concept; methodology development; participation in development of curricula and their implementation; writing the draft; final conclusions.

Elena V. Bokova – participation in development of curricula and their implementation; follow-on revision of the text; final conclusions.

The authors declare no conflicts of interests.

The article was submitted XX.XX.202X; approved after reviewing XX.XX.202X; accepted for publication XX.XX.202X.

IN RUSSIAN

NAME OF THE SECTION (In Russian)

Original article (review article, editorial, discussion paper, individual bibliography, editorial notes, book reviews, article reviews, etc.) (In Russian)

<https://doi.org/10.15828/2075-8545-202X-x-x-x-x>

Title (In Russian)

Authors' first name and last name (In Russian)

place of employment of each author, city, country (In Russian)

(name of institution (organization) at which the author works or studies is given without legal form: Ltd, SOE, etc.)

* Corresponding author: e-mail: xxxxxxxxxx

ORCID author:

first name and last name (In Russian) - <https://orcid.org/xxxx-xxxx-xxxx-xxxx>

Abstract: the source of information, which is independent on the paper and which allows

Russian and foreign specialists to make conclusion about the quality of the content of the paper (extended abstracts must be informative, original, novelty, contain main results of research, structured according to IMRAD (Introduction, Methods and Materials, Results and Discussion), compact – 200–250 words) (In Russian):

Abstract: Introduction... Methods and Materials... Results... Discussion... Conclusion...

Keywords: (In Russian)

Acknowledgments: (if available) (In Russian)

For citation: (In Russian)

Example.

Для цитирования: Синицин Д.А., Шаяхметов У.Ш., Рахимова О.Н., Халиков Р.М., Недосеко И.В. Наноструктурированная пенокерамика строительного назначения: технология производства и применения // Нанотехнологии в строительстве. 2021. Т. 13, № 4. С. 213–221. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2021-13-4-213-221>.

© authors, 2021

Text of the paper: (In Russian, number of words 3000–6000)

• **INTRODUCTION**

• **METHODS AND MATERIALS**

• **RESULTS**

• **DISCUSSION**

• **CONCLUSIONS**

References (In Russian) (Vancouver Style)

Information about the author (authors) (In Russian)

– first name, last name (full);

– academic degree;

– name of institution (organization) and its department at which the author works or studies is given without legal form: Ltd, SOE, etc.;

– address of the institution (organization), its department at which the author works or studies (city and country);

– authors' e-mail address;

– Open Researcher and Contributor ID (ORCID) (if available).

E-mail address is given without word "e-mail" and is not followed by dot. ORCID is given as an electronic address in Internet and is not followed by dot. Name of institution (organization), its address, e-mail address and ORCID of the author are separated with a comma.

The editors can give additional information about the author: position, honorary title, membership in organizations, etc.

Example.

Писаренко Жанна Викторовна – д-р экон. наук, доцент кафедры управления рисками и страхования экономического факультета Санкт-Петербургского государственного университета, Санкт-Петербург, Россия, z.pisarenko@spbu.ru, <https://orcid.org/0000-0002-9082-2897>

Contribution of the authors (In Russian):

author's last name and initials; author's personal contribution in article writing is briefly described (concept, collection of materials, analytical work, article writing, scientific editing of the text, all authors made equal contribution to preparation of the article, etc.).

Пример.

Морозова М.С. – научное руководство; концепция исследования; развитие методологии; участие в разработке учебных программ и их реализации; написание исходного текста; итоговые выводы.

Бокова Е.В. – участие в разработке учебных программ и их реализации; доработка текста; итоговые выводы.

The authors declare no conflicts of interests. (In Russian)

The article was submitted XX.XX.202X; approved after reviewing XX.XX.202X; accepted for publication XX.XX.202X. (In Russian)

Manuscript text

File format

The editors accept texts saved using Microsoft Word in .rtf format.

Text layout

- Use the font Times New Roman, font size – 14 pt., and 1.5 line spacing;
- Do not use an underscore in the text (for subtitles – use bold, to highlight text – use italics);
- Non-Russian languages titles (journals, organizations, etc.) should be left in the original, enclosed in quotes.

Abbreviations

All abbreviations should be defined when first used. If the article contains a large number of abbreviations, a list deciphering each of them can be included before the text of the article

Tables and Figures

All tables and figures must be numbered and identified, they should be a reference in the text. The tables should not contain empty columns. Figures should be of good quality, suitable for printing. Figures should be submitted together with the article, with each figure submitted as an individual file.

One way to check the quality of the image, is to increase its size using any image manipulation software. A high quality image is not burred or distorted when enlarged.

Footnotes

If necessary, use footnotes with continuous numbering (Arabic numerals) throughout the document. Footnotes can be quotes from the works mentioned in the text, for more information.

Citations and bibliography

The journal requires the use of the Vancouver citation style (a reference in the text in square brackets, full bibliographic description of the source in the bibliography in the order mentioned in the text of the article).

References

The list of references includes sources used in the text.

References accepted for publication but not yet published articles must be labeled with the words “in press”; authors should obtain written permission to refer to these documents and evidence that they are accepted for publication. Information from unpublished sources must be marked with the words “unpublished data / documents,” the authors must also receive written confirmation of the use of such materials. The journal adopted the Vancouver style of reference design and citation.

Copyright Notice

Authors who publish in journal agree to the following:

1. Authors retain copyright of the work and provide the journal right of first publication of the work.
2. The authors retain the right to enter into certain contractual agreements relating to the non-exclusive distribution in the published version of the work here form (eg, post it to an institutional repository, the publication of the book), with reference to its original publication in this journal.
3. The authors have the right to post their work on the Internet (eg in the institute store or personal website) prior to and during the review process of its data log, as this may lead to a productive discussion and a large number of references to this work.

Privacy Statement

Specified when registering the names and addresses will be used solely for technical purposes of a contact with the Author or reviewers (editors) when preparing the article for publication. Private data will not be shared with other individuals and organizations.

ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРОВ

Прием статей

Авторы представляют в редакцию:

- рукописи в электронном виде по e-mail: info@nanobuild.ru;
- сопроводительное письмо (редакция высылает авторам образец по их предварительному запросу).

Авторы публикуемых в журнале материалов допускают использование контента в соответствии с лицензией Creative Commons Attribution 4.0 International (CC-BY 4.0); согласны с размещением в открытом доступе полных текстов статей (их составных частей или метаданных) в Интернете на сайте издания (www.nanobuild.ru), в системах цитирования (базах данных). Об этом авторы указывают в сопроводительном письме. Подробно о лицензии Creative Commons Attribution 4.0 International (CC-BY 4.0) смотрите здесь <https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/deed.ru>.

Представление статьи в журнал подразумевает, что:

- работа не была опубликована ранее в другом журнале;
- не находится на рассмотрении в другом журнале;
- все соавторы согласны с публикацией статьи;
- получено согласие – неявное или явное – организации, в которой исследование было проведено.

Информация о конфликте интересов

В статье следует указать на реальный или потенциальный конфликт интересов. Если конфликта интересов нет, то следует написать, что «автор заявляет об отсутствии конфликта интересов».

При представлении рукописи в журнал авторы должны убедиться, что содержание статьи соответствует тематике журнала; структура статьи и оформление соответствуют требованиям редакции; все цитирования оформлены корректно, указаны источники для таблиц и рисунков (если не указано иное, предполагается, что таблицы и рисунки созданы автором).

Основные разделы журнала:

- строительное материаловедение;
- исследование свойств наноматериалов;
- результаты исследований ученых и специалистов;
- технологии производства строительных материалов и изделий;
- международное научно-техническое сотрудничество;
- обзор изобретений в области nanoиндустрии
- разработка новых материалов;
- рациональное использование природных ресурсов;
- эффективное использование вторичного сырья;
- применение нанотехнологий и наноматериалов в строительстве;
- системные решения технологических проблем;
- в смежных отраслях;
- форумы, выставки, конференции, мероприятия строительной отрасли и nanoиндустрии.

В журнале публикуются работы по следующим темам: создание новых функциональных материалов; разработка теории формирования прочности и непроницаемости наноструктурированных систем; проблемы применения наноматериалов и нанотехнологий в строительстве и строительных материалах; цементные и другие вяжущие с минеральными и органическими добавками; диагностика наноструктур и наноматериалов строительных систем; технологии исследования свойств наноматериалов; модифицирование строительных материалов нановолокнами; дисперсные композиционные материалы с нанопокрывом; формирование наноструктурных покрытий лазерным напылением; системы преподавания основ нанотехнологий; технологические принципы создания наноструктур (расплавы, золь-гелевый синтез и др.). Тематика статей может быть иной, прямо или косвенно связанной с перечисленными направлениями.

Журнал принимает к публикации: научные статьи, обзорные статьи, редакционные статьи, дискуссионные статьи, редакторские заметки, рецензии на книгу, рецензии на статью и т. п.

Структура статьи (в соответствии с ГОСТ Р 7.0.7–2021)

НА АНГЛИЙСКОМ ЯЗЫКЕ

НАЗВАНИЕ РУБРИКИ ИЛИ РАЗДЕЛА ЖУРНАЛА (In English)

Original article (review article, editorial, discussion paper, individual bibliography, editorial notes, book reviews, paper reviews, etc.) (In English)

<https://doi.org/10.15828/2075-8545-202X-x-x-x-x>

Заглавие статьи (In English)

Имя Отчество (при наличии) **Фамилия автора** (-ов) (In English)

обязательное указание места работы каждого автора, город, страна (In English)

(наименование организации (учреждения), где работает или учится автор указывается без обозначения организационно-правовой формы юридического лица: ФГБУН, ФГБОУ ВО, ПАО, АО и т.п.)

* Corresponding author: e-mail: xxxxxxxxxx

ORCID автора (-ов):

Фамилия и инициалы – <https://orcid.org/xxxx-xxxx-xxxx-xxxx>

Abstract: независимый от статьи источник информации, который позволяет ученым и специалистам сделать вывод о качестве и содержании статьи (резюме должны быть информационными, оригинальными, содержать новизну, основные результаты исследований, структурированными по IMRAD (**Introduction, Methods and Materials, Results, Discussion, Conclusion**), компактными – укладываться в 200–250 слов) (на английском языке):

Abstract: Introduction... Methods and Materials... Results... Discussion...Conclusion...

Keywords: (In English)

Acknowledgments: (при наличии) (In English)

For citation: (In English)

Пример.

For citation: Sinitsin D.A., Shayakhmetov U.Sh., Rakhimova O.N., Khalikov R.M., Nedoseko I.V. Nanostructured foam ceramics for building purposes. *Nanotechnologies in Construction*. 2021;13(4):213–221. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2021-13-4-213-221>.

© authors, 2021

Статья ((In English) объем – 3–6 тыс. слов):

• **INTRODUCTION**

• **METHODS AND MATERIALS**

• **RESULTS**

• **DISCUSSION**

• **CONCLUSION**

References (In English) (согласно Vancouver Style)

Information about the author (authors) (In English)

– имя, отчество, фамилия автора (полностью);

– ученое звание;

– ученая степень;

– наименование организации (учреждения), ее подразделения, где работает или учится автор (без обозначения организационно-правовой формы юридического лица: ФГБУН, ФГБОУ ВО, ПАО, АО и т.п.);

– адрес организации (учреждения), ее подразделения, где работает или учится автор (город и страна);

- электронный адрес автора (e-mail);
- открытый идентификатор ученого (Open Researcher and Contributor ID – ORCID) (при наличии).

Электронный адрес автора приводят без слова “e-mail”, после электронного адреса точку не ставят. ORCID приводят в форме электронного адреса в сети «Интернет». В конце ORCID точку не ставят. Наименование организации (учреждения), ее адрес, электронный адрес и ORCID автора отделяют друг от друга запятыми.

Редакция издания может расширить дополнительные сведения об авторе: указать его должность, почетные звания, членство в организациях и т. п.

Пример.

Zhanna V. Pisarenko – Dr. Sci. (Econ.), Assistant Professor, Saint-Petersburg State University, Economic Faculty, Department of Risk Management and Insurance, Saint-Petersburg, Russia, z.pisarenko@spbu.ru, <https://orcid.org/0000-0002-9082-2897>

Contribution of the authors (In English):

имя, первая буква отчества и фамилия автора; в краткой форме описывается личный вклад автора в написание статьи (идея, сбор материала, обработка материала, написание статьи, научное редактирование текста, все авторы сделали эквивалентный вклад (равный вклад) в подготовку публикации и т. д.).

Пример.

Marina S. Morozova – scientific management; research concept; methodology development; participation in development of curricula and their implementation; writing the draft; final conclusions.

Elena V. Bokova – participation in development of curricula and their implementation; follow-on revision of the text; final conclusions.

The authors declare no conflicts of interests.

The article was submitted XX.XX.202X; approved after reviewing XX.XX.202X; accepted for publication XX.XX.202X.

НА РУССКОМ ЯЗЫКЕ

НАЗВАНИЕ РУБРИКИ ИЛИ РАЗДЕЛА ЖУРНАЛА (на русском языке)

Научная статья (обзорная статья, редакционная статья, дискуссионная статья, персоналии, редакторская заметка, рецензия на книгу, рецензия на статью и т. п.) (на русском языке)

УДК XXX

<https://doi.org/10.15828/2075-8545-202X-x-x-x-x>

Заглавие статьи (на русском языке)

Имя Отчество (при наличии) **Фамилия автора** (-ов) (на русском языке)

обязательное указание места работы каждого автора, город, страна (на русском языке)

(наименование организации (учреждения), где работает или учится автор указывается без обозначения организационно-правовой формы юридического лица: ФГБУН, ФГБОУ ВО, ПАО, АО и т. п.)

* Автор, ответственный за переписку: e-mail: xxxxxxxxxx

ORCID автора (-ов):

Фамилия и инициалы – <https://orcid.org/xxxx-xxxx-xxxx-xxxx>

Аннотация (или Резюме): независимый от статьи источник информации, который позволяет ученым и специалистам сделать вывод о качестве и содержании статьи (резюме должны быть информационными, оригинальными, содержать новизну, основные результаты исследований, структурированными по IMRAD (введение, методы и материалы, результаты, обсуждение, заключение (выводы)), компактными – укладываться в 200–250 слов) (на русском языке):

Аннотация (или Резюме): Введение... Методы и материалы... Результаты... Обсуждение... Заключение (выводы)...

Ключевые слова: (на русском языке)

Благодарности: (при наличии) (на русском языке)

Для цитирования: (на русском языке)

Пример.

Для цитирования: Синицин Д.А., Шаяхметов У.Ш., Рахимова О.Н., Халиков Р.М., Недосеко И.В. Наноструктурированная пенокерамика строительного назначения // Нанотехнологии в строительстве. 2021. Т. 13, № 4. С. 213–221. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2021-13-4-213-221>.

© авторы, 2021

Статья (на русском языке, объем – 3–6 тыс. слов):

- Введение
- Методы и материалы
- Результаты
- Обсуждение
- Заключение (выводы)

Список источников (на языке оригинала статьи – русском или английском)

Информация об авторе (-ах) (на русском языке)

- фамилия имя отчество автора (полностью);
- ученое звание;
- ученая степень;
- наименование организации (учреждения), ее подразделения, где работает или учится автор (без обозначения организационно-правовой формы юридического лица: ФГБУН, ФГБОУ ВО, ПАО, АО и т. п.);
- адрес организации (учреждения), ее подразделения, где работает или учится автор (город и страна);
- электронный адрес автора (e-mail); – открытый идентификатор ученого (Open Researcher and Contributor ID – ORCID) (при наличии).

Электронный адрес автора приводят без слова “e-mail”, после электронного адреса точку не ставят. ORCID приводят в форме электронного адреса в сети «Интернет». В конце ORCID точку не ставят. Наименование организации (учреждения), ее адрес, электронный адрес и ORCID автора отделяют друг от друга запятыми.

Редакция издания может расширить дополнительные сведения об авторе: указать его должность, почетные звания, членство в организациях и т. п.

Пример.

Писаренко Жанна Викторовна – д-р экон. наук, доцент кафедры управления рисками и страхования экономического факультета Санкт-Петербургского государственного университета, г. Санкт-Петербург, Россия, z.pisarenko@spbu.ru, <https://orcid.org/0000-0002-9082-2897>

Вклад авторов (на русском языке):

- фамилия инициалы автора;
- в краткой форме описывается личный вклад автора в написание статьи (идея, сбор материала, обработка материала, написание статьи, научное редактирование текста, все авторы сделали эквивалентный вклад (равный вклад) в подготовку публикации и т. д.).

Пример.

Морозова М.С. – научное руководство; концепция исследования; развитие методологии; участие в разработке учебных программ и их реализации; написание исходного текста; итоговые выводы.

Бокова Е.В. – участие в разработке учебных программ и их реализации; доработка текста; итоговые выводы.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Статья поступила в редакцию XX.XX.202X; одобрена после рецензирования XX.XX.202X; принята к публикации XX.XX.202X.

Оформление текста рукописи

Формат

Редакция принимает тексты, сохраненные в программе Microsoft Word в формате .rtf.

Оформление

- используйте шрифт 14 Times New Roman и интервал 1,5 строки;
- не используйте подчеркивание внутри текста (для подзаголовков используйте полужирное начертание, для выделения в тексте – курсив);
- иностранные названия (журналов, организаций и т.д.) следует оставлять в оригинале, заключать в кавычки.

Аббревиатуры

Все аббревиатуры должны быть расшифрованы при первом употреблении. Если аббревиатур много, можно сделать список с расшифровкой каждой из них перед текстом статьи.

Таблицы и рисунки

Все таблицы и рисунки должны быть пронумерованы и названы, на них должна быть отсылка в тексте статьи. В таблицах не должно быть пустых граф. Рисунки должны быть хорошего качества, пригодные для печати. Прикладываются к статье отдельными файлами.

Чтобы проверить качество изображения, можно увеличить его. Хорошее изображение не размывается при увеличении.

Сноски

При необходимости используются сноски со сквозной нумерацией (арабские цифры) по всему документу. В сносках могут быть цитаты из работ, которые упоминаются в тексте, дополнительная информация.

Оформление цитат и списка литературы

В журнале принят Ванкуверский стиль цитирования (отсылка в тексте в квадратных скобках, полное библиографическое описание источника в списке литературы в порядке упоминания в тексте статьи).

Список источников

В список литературы включаются источники, используемые в тексте статьи. Ссылки на принятые к публикации, но еще не опубликованные статьи, должны быть помечены словами «в печати»; авторы должны получить письменное разрешение для ссылки на такие документы и подтверждение того, что они приняты к печати. Информация из неопубликованных источников должна быть отмечена словами «неопубликованные данные/документы», авторы также должны получить письменное подтверждение на использование таких материалов.

Оформление ссылок на источники, библиографических ссылок осуществляется в соответствии с ГОСТ Р 7.0.7–2021.

Авторские права

Авторы, публикующиеся в журнале, соглашаются со следующим:

1. Авторы сохраняют за собой авторские права на работу и предоставляют журналу право первой публикации работы.
2. Авторы сохраняют право заключать отдельные контрактные договоренности, касающиеся неэксклюзивного распространения версии работы в опубликованном здесь виде (например, размещение ее в институтском хранилище, публикацию в книге), со ссылкой на ее оригинальную публикацию в этом журнале.
3. Авторы имеют право размещать их работу в сети Интернет (например, в институтском хранилище или на персональном сайте) до и во время процесса рассмотрения ее данным журналом, так как это может привести к продуктивному обсуждению и большому количеству ссылок на данную работу.

Приватность

Имена и адреса электронной почты, введенные на сайте этого журнала, будут использованы исключительно для целей, обозначенных этим журналом, и не будут использованы для каких-либо других целей или предоставлены другим лицам и организациям.