



IN THE ISSUE:

В НОМЕРЕ:

- Research and optimization of the technology for the synthesis of a modifying additive based on a mixture of hydrosilicates and calcium aluminosilicates
 - In-situ transmission electron microscopy investigation on the evolution of Pt nanocrystals in oxidizing and reducing atmosphere
 - Study of the kinetics structure formation of cement dispersed systems
 - Influence of nanoadditives on PVC composition properties
-
- Исследование и оптимизация технологии синтеза модифицирующей добавки на основе смеси гидросиликатов и алюмосиликатов кальция
 - Исследование эволюции нанокристаллов платины методами просвечивающей электронной микроскопии в окислительной и восстановительной средах
 - Исследование кинетики структурообразования цементных дисперсных систем
 - Влияние нанодобавок на свойства ПВХ-композиции

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

NANOTEKHNOLOGII V STROITEL'STVE

НАНОТЕХНОЛОГИИ В СТРОИТЕЛЬСТВЕ: НАУЧНЫЙ ИНТЕРНЕТ-ЖУРНАЛ

ISSN 2075-8545 (online)

«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

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. EVSTIGNEVA, 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., Belarusian 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. Grebenchikov 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 № 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 № 3 (Vol. 14) is 20.06.2022

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	172
TO THE AUTHORS AND READERS	
The journal "Nanotechnologies in Construction" (ISSN 2075-8545) is occupying the first quartile (Q1) of the Scopus ranking for 2021	175
CONSTRUCTION MATERIAL SCIENCE	
Korolev E.V., Grishina A.N., Inozemtcev A.S., Ayzenshtadt A.M. Study of the kinetics structure formation of cement dispersed systems. Part I	176
Loganova V.I., Frolov M.V. Research and optimization of the technology for the synthesis of a modifying additive based on a mixture of hydrosilicates and calcium aluminosilicates	190
THE STUDY OF THE PROPERTIES OF NANOMATERIALS	
Qinglin Liu, Huanyu Ye, Zhihong Zhang, Rongming Wang. In-situ transmission electron microscopy investigation on the evolution of Pt nanocrystals in oxidizing and reducing atmosphere.....	198
THE RESULTS OF THE SPECIALISTS AND SCIENTISTS RESEARCHES	
Zaripov I.I., Vikhareva I.N., Mazitova K.A., Shevelev I.N., Mazitova A.K. Influence of nanoadditives on PVC composition properties.....	205
INTERNATIONAL SCIENTIFIC AND TECHNICAL COOPERATION	
Wuhan University of Technology.....	211
CURRENT ISSUES OF NANOMATERIALS AND NANOTECHNOLOGIES USE IN CONSTRUCTION	
Belozerov V.V., Belozerov Vl. V. On the use of "nature-like nanotechnologies" in the buildings engineering systems of urban and rural schools.....	217
MANUFACTURING TECHNOLOGY FOR BUILDING MATERIALS AND PRODUCTS	
Moldamuratov Zh.N., Iglikov A.A. Sennikov M.N., Madaliyeva E.B., Turalina M.T. Irrigation channel lining using shotcrete with additives	227
DEVELOPMENT OF NEW POLYMER MATERIALS	
Maskova A.R., Yarmukhametova G.U., Rakhatullina R.G., Sabitov I.N., Aminova G.K. Obtaining new additives for polyvinyl chloride compositions.....	241
PUBLISHING ETHICS	
AUTHOR GUIDELINES	254



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 научно-технических 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, высокоеффективном 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 наноиндустрии 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-гелевый 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 наноиндустрии.

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

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. Мигдал-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, Института 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 (Научно-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 № 3, Том 14, 2022: 20.06.2022 г.

ИЗДАЕТСЯ ПРИ ПОДДЕРЖКЕ



РОССИЙСКОЙ
ИНЖЕНЕРНОЙ АКАДЕМИИ



МЕЖДУНАРОДНОЙ
ИНЖЕНЕРНОЙ АКАДЕМИИ



УХАНЬСКОГО УНИВЕРСИТЕТА
ТЕХНОЛОГИЙ (КИТАЙ)



ПЕКИНСКОГО ИНСТИТУТА
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ
СОБСТВЕННОСТИ (КИТАЙ)

СОДЕРЖАНИЕ

ИЗДАТЕЛЬСКИЕ СВЕДЕНИЯ 172

К АВТОРАМ И ЧИТАТЕЛЯМ

Журнал «Нанотехнологии в строительстве» (ISSN 2075-8545) включен в 1-й quartиль (Q1)
изданий Scopus за 2021 175

СТРОИТЕЛЬНОЕ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ

Королев Е.В., Гришина А.Н., Иноземцев А.С., Айзенштадт А.М.

Исследование кинетики структурообразования цементных дисперсных систем. Часть 1 176

Логанина В.И., Фролов М.В.

Исследование и оптимизация технологии синтеза модифицирующей добавки на основе смеси гидросиликатов и алюмосиликатов кальция 190

ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ НАНОМАТЕРИАЛОВ

Лю Цинлинь, Йе Хуаньюй, Чжан Чжихун, Ван Жунмин.

Исследование эволюции нанокристаллов платины методами просвечивающей электронной микроскопии в окислительной и восстановительной средах 198

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ УЧЕНЫХ И СПЕЦИАЛИСТОВ

Зарипов И.И., Вихарева И.Н., Мазитова К.А., Шевелёв И.Н., Мазитова А.К.

Влияние нанодобавок на свойства ПВХ-композиции 205

МЕЖДУНАРОДНОЕ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЕ СОТРУДНИЧЕСТВО

Уханьский технологический университет 211

ПРОБЛЕМЫ ПРИМЕНЕНИЯ НАНОМАТЕРИАЛОВ И НАНОТЕХНОЛОГИЙ В СТРОИТЕЛЬСТВЕ

Белозеров В.В., Белозеров Вл.В.

О применении «природоподобных нанотехнологий» в инженерных системах зданий городских и сельских школ 217

ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ И ИЗДЕЛИЙ

Молдамуратов Ж.Н., Игликов А.А., Сенников М.Н., Мадалиева Э.Б., Туралина М.Т.

Торкрем-бетон с добавками для облицовки оросительных каналов 227

РАЗРАБОТКА НОВЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Маскова А.Р., Ярмухаметова Г.У., Рахматуллина Р.Г., Сабитов И.Н., Аминова Г.К.

Получение новых добавок для поливинилхлоридных композиций 241

ПУБЛИКАЦИОННАЯ ЭТИКА 250

ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРОВ 254

Dear colleagues!

The journal “Nanotechnologies in Construction” (ISSN 2075-8545) is occupying the first quartile (Q1) of the Scopus ranking for 2021, the link is (<https://www.scimagojr.com/journal-search.php?q=21101039444&tip=sid&clean=0>) for two subject areas (categories):

- **Building and Construction** – Q1 (rank 44 out of 193), link – <https://www.scimagojr.com/journalrank.php?category=2215>.
- **Engineering (miscellaneous)** – Q1 (rank 78 out of 414), link – https://www.scimagojr.com/journalrank.php?category=2201&page=2&total_size=414.

Congratulations on this significant event! This result has been achieved with the efforts and assistance of the editorial board members, top-notch manuscripts of the authors and their fulfillment of the editorial board requirements, a comprehensive assessment of the articles by reviewers, a highly professional and responsible attitude to the work of the editorial staff.

The motto of the journal since its foundation is “GIGA success is being built from NANO”, and it has become more and more a reality over the past 14 years.

Many thanks to everyone who is engaged in the production of the journal, as well as to the leading Russian and foreign scientists and specialists who use the materials of the journal in their research works!

We hope for further fruitful cooperation. If you have any questions, please contact us by e-mail: info@nanobuild.ru

Publishing House of the journal “Nanotechnologies in Construction”



К АВТОРАМ И ЧИТАТЕЛЯМ

Уважаемые коллеги!

Журнал «Нанотехнологии в строительстве» (ISSN 2075-8545) включен в 1-й quartиль (Q1) изданий Scopus за 2021, ссылка – (<https://www.scimagojr.com/journalsearch.php?q=21101039444&tip=sid&clean=0>) по двум предметным областям (категориям):

- **Building and Construction / Строительство зданий и сооружений – Q1 (44 позиция из 193), ссылка – <https://www.scimagojr.com/journalrank.php?category=2215>.**
- **Engineering (miscellaneous) / Инженерное дело (разные направления) – Q1 (78 позиция из 414), ссылка – https://www.scimagojr.com/journalrank.php?category=2201&page=2&total_size=414.**

Поздравляем Вас с этим знаменательным событием! Такого результата удалось добиться благодаря активной работе и помощи членов редакционной коллегии, высококачественным материалам авторов и выполнению ими требований редакции, всесторонней оценке статей рецензентами, высокопрофессиональному и ответственному отношению к делу сотрудников редакции.

Девиз журнала с момента его создания – «из НАНО строится ГИГАуспех», и это за прошедшие 14 лет все больше становится реальностью.

Большое спасибо всем, кто участвует в выпуске журнала, а также ведущим российским и зарубежным ученым и специалистам, которые используют материалы журнала в своих публикациях!

Надеемся на дальнейшее плодотворное сотрудничество. По всем вопросам просим обращаться по e-mail: info@nanobuild.ru

Издательство журнала «Нанотехнологии в строительстве»



Study of the kinetics structure formation of cement dispersed systems. Part I¹⁾

Evgenij V. Korolev¹ , Anna N. Grishina² , Aleksandr S. Inozemtcev^{2*} , Arkady M. Ayzenshtadt³ 

¹ Saint Petersburg State University of Architecture and Civil Engineering, St. Petersburg, Russia

² Moscow State University of Civil Engineering, Moscow, Russia

³ Northern (Arctic) Federal University, Arkhangelsk, Russia

* Corresponding author: e-mail: InozemtcevAS@mgsu.ru

ABSTRACT: Introduction. The study of the kinetics structure formation is rarely the subject of a careful study. Although it is important for materials used to create elements of building structures, energy elements, thermoelements and materials for other purposes. The article proposes refinements of the methodology for determining the parameters of the kinetics structure formation of cement composites, including modified compositions. **Methods and materials.** The structure formation of cement systems with plasticizers, microsized mineral additives (hydrosilicates of barium, copper and zinc) and nanosized particles of zinc hydrosilicates has been studied. **Results and discussion.** It is proposed to single out two stages of initial structure formation: the stage of setting the cement paste and the stage of hardening. The selection of the setting stage is connected with the natural laws of the development of natural systems, namely, the initial formation of a structural grid obeys an exponential law. Moment of time when a deviation from this law is observed is the time of occurrence of spatial and/or prescription difficulties that hinder the exponential development of the system. **Conclusions.** A strong negative relationship between the parameters φ and β of the equation $H(t) = a \exp(\varphi t^\beta)$ has been established. These parameters characterize the rate of structure formation at the setting stage (parameter φ) and the density of the structure (parameter β or the internal dimension $D_{i,0}$ associated with it). The presence of such a negative relationship indicates the inadvisability of accelerating the processes of structure formation at the stage of setting. This is supported by a strong positive relationship between the period of initial structure formation $t_{0,s1}$ and the strength of the material R_{28} .

KEYWORDS: cement binder; cement hydration; structure formation; plasticizer; hydrosilicate

ACKNOWLEDGMENTS: This research was supported by Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (project No. FSWG-2020-0007, "Theoretical and experimental design of new composite materials to ensure safety in the operation of buildings and structures under conditions of technogenic and biogenic threats").

FOR CITATION: Korolev E.V., Grishina A.N., Inozemtcev A.S., Ayzenshtadt A.M., Study of the kinetics structure formation of cement dispersed systems. Part I. *Nanotechnologies in Construction*. 2022; 14(3): 176–189. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2022-14-3-176-189>. – EDN: CQSUQW.

INTRODUCTION

Among the properties of various materials used in the construction industry, strength characteristics are important [1, 2]. This applies both to composites on mineral [3–5] and organic binders [6, 7]; to structural products [4, 7, 8], thermal insulation materials [9], materials used to create photovoltaic cells [10], materials for 3D printing [5, 11]. In this case, the strength of the formed composite is determined by the number and energy of the formed bonds

(the strength of an individual bond) [8, 12, 13], which is determined by the chemical composition of the formed substances. At the same time, systems with a certain number of already formed bonds are analysed in the scientific literature [14, 15]. Often the analysis begins to produce on 1 of the 28 days of hardening. The set dependencies between the number of crystallization centres, the chemical composition of the composite, the rate of formation of bonds between individual elements and the formed strength of the composite are of interest for mineral systems.

¹⁾ Part II will be published in the journal *Nanotechnologies in Construction*. 2022. Vol. 14. No 4.

© Korolev E.V., Grishina A.N., Inozemtcev A.S., Ayzenshtadt A.M., 2022

The study of the kinetics of structure formation of building materials is rarely the subject of careful study. The kinetics of material strength development is often investigated. For example, the results of a study of changes in the strength of cement concrete over a long period of time are presented in [16–22]. Also, the object of study is the kinetics of destruction of the material during its strength test [23–31].

Investigation of the kinetics of chemical reactions for “CaO–SiO₂–H₂O” systems was carried out according to the kinetic dependences of changes in the concentration of indicator ions, changes in electrical conductivity, etc. [32].

Often the choice of method for studying structure formation depends on the type of material. For mineral binders, hydration has a significant effect on the structure formation of artificial stone. For such binders, several theories of their hydration have been developed [33]. For mineral binders, for which the process of product formation in the contact zone of interacting components is the limiting one, the equation proposed by G. Tamnn can be applied:

$$\frac{dh}{dt} = \frac{c}{t}, \quad (1)$$

and to determine the degree of transformation of substances the equation proposed by V. Yander:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{3}{2} \left(1 - \sqrt{kDt}\right)^2 \sqrt{\frac{kD}{t}}, \quad (2)$$

where h is interaction product layer thickness; α is the degree of conversion of the starting reagent into the reaction product; k is chemical reaction rate constant; D is diffusion coefficient; c is empirical constant; t is time.

From equation (2) it follows that the diffusion coefficient and the reaction rate constant are the main parameters for the process of hydration of mineral binders.

The dependence of the strength of an artificial stone on the content of a component capable of transformation (hydration) is proposed in [34]:

$$R_{sp}(t) = \frac{1 - Ce^{-at} - (1-C)e^{-bt}}{1 - Ce^{-28a} - (1-C)e^{-28b}}, \quad (3)$$

C is calculated content of tricalcium silicate in Portland cement; a, b are empirical coefficients; t is time (“28” is the time measured in days and taken as the standard period for the formation of the strength of the cement stone).

The formation of hydration products is a necessary but not sufficient condition for the formation of a durable artificial stone. In this regard, the general equation of curing strength is often used:

$$R(t) = a + b \ln(t), \quad (4)$$

a, b are empirical coefficients.

A system of equations to determine the kinetics of the process of structure formation is proposed by Rakhimbaev Sh.M. with co-authors [34]. It makes it possible to evaluate the influence of various factors on the structure formation of building materials:

$$\begin{cases} \frac{t}{R} = \left(\frac{t}{R}\right)_0 + k_1 R \\ \frac{t}{R} = \left(\frac{t}{R}\right)_0 + k_2 t \end{cases}, \quad (5)$$

k_1, k_2 are empirical coefficients of inhibition of the process of structure formation of a building material; $(t/R)_0$ is reverse initial rate of structure formation.

In this case, structure formation is understood as any processes that lead to a change in the strength of the material, which is an important characteristic of the quality of its structure. Naturally, processes at the stage of formation of the material structure (initial structure formation) and destruction processes that occur most intensively during the operational period (structure formation during the operational period) can be attributed to the processes of structure formation.

The initial period of structure formation is also considered as a period that includes several stages. In particular, the equation in which the curing of artificial stone is considered as a two-stage process is given in [34]:

$$R(t) = R_0 \left(1 - e^{-bt^a}\right) + qd \ln\left(\frac{t}{t_0}\right), \quad (6)$$

R_0 is initial strength; t_0 is start time hardening of the primary structure; a, b, q, d are empirical coefficients depending on various factors: coefficient q is coefficient of the relative effect of temperature on the intensity of hardening of cement stone in the late stages of hardening; coefficient d is coefficient characterizing the intensity of the increase in the strength of the cement stone in the late stages of hardening; coefficient a is coefficient characterizing the kinetics of increase in the strength of cement stone in the initial period; coefficient b is scale factor.

The general kinetic equation (6) is very useful and, as indicated, characterizes the presence of two stages in the formation of the strength of the cement stone. From here, it has an obvious structure, namely: the first term describes the strength gain in the time period $t \leq t_0$, and the second term describes in the subsequent period, that is, for $t > t_0$. It is important to note some features of this equation:

- in the first period of time $t \leq t_0$, the second term of equation (6) has negative values, which should be compensated by a scale factor, but in this formulation it has no physical meaning. In this case, from the analysis of the first term, the coefficient b must have a unit of change [unit of time^{-a}] (here a is the coefficient of equation (6));

- the coefficient d in the second term must have a unit of strength measurement, and not the rate of change in strength per unit time, since this term of the equation uses the relative time $-t_0$;
- when studying formula (6), it is obvious that at $t \rightarrow \infty$ the first term will be equal to R_0 (strength after the completion of the first stage of structure formation), and the second term will demonstrate a constant unlimited increase in strength, which is naturally erroneous. In this regard, the maximum value of the strength R_{\max} and the period of structure formation t_s should be set. In this case, the period of structure formation can be calculated by the formula:

$$t_s = t_0 \exp\left(\frac{R_{\max} - R_0}{qd}\right). \quad (7)$$

The fundamental justification of the coefficients a and b in formula (6) is given in the works of A.N. Bobryshev et al. [35–39]. To describe various kinetic processes of structure formation, these authors used only the first term of formula (6), while imagining that kinetic processes obey the following equation:

$$y(t) = y(1 - e^{-\alpha t^n}), \quad (8)$$

where y_m is limiting value of the property characterizing the process of structure formation; α, n are coefficients.

In this description of the kinetic process, the coefficient α characterizes the rate of the process, and the coefficient n characterizes the geometric properties of the emerging structure.

Formally, the coefficient n is equal to the Hurst exponent H , which varies in the range: $0 < H < 1$. In this case [40]:

- at $H > 0.5$, the process is persistent, that is, the process for which the probability of maintaining the observed trend has high values,
- at $H < 0.5$, the process is anti-persistent; for such a process there is a high probability of a change in the observed trend in the subsequent period (in the future),
- at $H = 0.5$, process for which there is no pronounced trend.

The Hurst exponent is related to the Hausdorff-Besicovich dimension D , which is used to evaluate the geometric characteristics of the emerging structure [35]:

$$D_i = 2n + 1, \quad (9)$$

here the index “ i ” indicates that this is the “internal” dimension of the emerging structure.

The coefficient α of formula (8), as well as the coefficient b of formula (6), also has a complex unit of measurement, which makes it difficult to analyse the kinetics

of structure formation. In this regard, we will propose some clarifications, namely: when forming a database on the structure formation of various materials, it is advisable to use the following characteristic:

$$\alpha_c = \sqrt[n]{\alpha}, \quad (10)$$

here the index “ c ” means “clean”.

The general equation of system development is an alternative to model (8) [41]:

$$\dot{x} = \left(\frac{k}{t^q}\right)x, \quad (11)$$

k is coefficient characterizing the rate of development of the system in time t ; q is constant; x is quantity characterizing the property of the system.

Equation (11) shows:

- the rate of change in the “size” of the system depends on its size;
- the coefficient k/t^q , which characterizes the rate of increase in the size of the system, decreases with time.

For building materials, the size of the system in the context of structure formation can be understood as the number of formed bonds that determine the properties of the material; this follows from the definition of the structure [42–44]. It is obvious that the rate of bond formation will decrease as the components providing their formation are reduced. From this, we can conclude that formula (11) is applicable to the analysis of the structure formation of building materials at different stages of their life cycle. When analysing structure formation during the operational period x in equation (11) will characterize the number of destroyed (destructured) bonds.

The solution of differential equation (11) has the following form:

$$\ln(N) = \left(\frac{k}{1-q}\right)t^{1-q} + c_0, \quad (12)$$

N is number of connections.

We determine the constant c_0 from the condition $N(t_0) = N_{\max}$, that is, after the completion of the considered period of structure formation at $t = t_0$, the number of bonds formed is maximum:

$$c_0 = \ln(N_{\max}) - \left(\frac{k}{1-q}\right)t_0^{1-q}. \quad (13)$$

After transformation (12), taking into account formula (13) and replacing $\varphi = (k/(1-q))$ and $\beta = 1-q$, we obtain:

$$\ln\left(\frac{N}{N_{\max}}\right) = -\varphi(t_0^\beta - t^\beta),$$

or

$$(14)$$

$$N(t) = N_{\max} \exp(-\varphi(t_0^\beta - t^\beta)).$$

Comparison of formulas (14) and (8) indicates their obvious difference: equation (8) describes the development of a system whose indicator properties reach the maximum value y_m and do not change in the future, that is:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} y(t) = y_m, \quad (15)$$

and according to formula (14), up to $t = t_0$ and at $\beta > 0$, $\varphi > 0$, the development of the system proceeds according to the classical exponential law, and at $t > t_0$, the development of the system accelerates. However, this acceleration has no physical justification. The exponential nature of the increase in the number of bonds indicates their formation without the presence of interfering factors. For $\beta < 0$ and $\varphi < 0$, the nature of the change in the number of bonds is similar to equation (8). However, for $t > t_0$, the development of the system continues, which also has no physical justification.

From this, we can conclude that for the analysis of systems in which conditions that prevent the formation of new bonds are not formed, it is advisable to apply formula (14). As a rule, this is the initial period of structure formation, the completion of which coincides with the emergence of spatial and resource constraints that affect structure formation. In this case, it is expedient to use formula (8) to describe structure formation.

It is important to note that formula (8) allows to describe the entire period of structure formation. However, the value $n > 1$, which is outside the natural range of variation of the Hurst exponent. It is noted in [45] that in the case of amplitude jumps distributed according to Levy statistics over a time determined by the jump value, the Hurst exponent is $H > 1$. Obviously, this case ($H > 1$) requires a separate study related to the definition of the law of distribution of a random variable.

In [46–50] it is shown that the analysis of the structure formation of building composites should be carried out using an intensive property, that is, depending on the structure of the material. In addition, φ and β are interdependent and characterize the system development constant:

$$\varphi\beta = k_s. \quad (16)$$

The coefficient k_s can also be used as an additional characteristic of the process of structure formation of materials with an exponential growth of bonds. The analysis of formulas (14) and (16) shows that φ has a unit of measurement similar to the coefficient k_s [unit of time⁻¹], and the coefficient β does not have a unit of measurement.

Naturally, the formation of a structure from a mixture of components combined in certain proportions develops gradually. Point zones of products of physical and chemi-

cal processes are formed initially. Developing, they form the initial “network” of the products of the transformation of the components. At this stage, there are no difficulties and the development of the structure is characterized by exponential growth. Gradually, the density of the initial “network” increases both due to an increase in the number of “branches” and due to an increase in the volume of previously formed “branches”. Naturally, at this stage, both spatial and resource (gradual reduction in the amount of conversion products of components) constraints arise, which slow down the process of structure formation. After the complete transformation of the active components of the material into products and the completion of the formation of the “network”, its substance can undergo transformations that provide a minimum of Gibbs free energy (a minimum of the isobaric-isothermal potential). This process is the final stage of the initial (pre-operational) structure formation of the material.

The application of this approach provides the involvement of the concept of Shklovsky – De Gennes to describe the structure formation of the material. This was applied in [35]; the coefficient n of formula (8) is correlated with the Hurst exponent. For the initial stage of formation, the determination of the internal dimension of the network requires the involvement of another method for determining the Hurst exponent. To do this, it is rational to use the classical methods proposed by G. Hurst – R/S-analysis of time series [51–53]. In this case, the coefficient β is also equal to the Hurst exponent. Calculation of the internal dimension of the initial network is carried out according to the formula:

$$D_{i,0} = 2\beta + 1. \quad (17)$$

As shown earlier, the formation of products of physical and/or chemical transformations of the components (hydration for Portland cement) is not a sufficient condition for the formation of the strength of an artificial stone. An insufficient condition will also be the formation of a dense structure of the stone. All three conditions must be met, namely: 1) the presence of products of physical and/or chemical transformations of the components, 2) the formation of a dense structure, as well as 3) sufficient strength of the obtained products of transformations of the components. The parameters φ and β or α (α_c) and D_i ($D_{i,c}$), determined from the kinetic dependences (8) and (14), characterize only two conditions: the formation of transformation products (parameters φ and α (α_c)) and the density of the structure (parameters $D_{i,0}$ and D_i ($D_{i,c}$))). The strength of the products is an unknown quantity. Its definition is possible only when solving the inverse problem. That is, according to the known parameters of the structure and strength of an artificial stone (material), the strength values of the structure element are calculated.

METHODS AND MATERIALS

For cement materials, effective technological methods for controlling their structure formation are:

- use of plasticizers;
- introduction of mineral additives;
- use of nanoscale additives.

The following plasticizers were used: S3 (0.25–2.0% by weight of Portland cement), Melflux 2651F based on polycarboxylate esters (0.10–1.00% by weight of Portland cement); Melment F15G based on sodium sulfomelamin formaldehyde (0.50–1.50% by weight of Portland cement). The study of the effect of plasticizing additives on the processes of cement stone structure formation was carried out on Portland cement compositions with a constant W/C = 0.25.

Microsized particles of barium, copper, or zinc hydrosilicates were used as mineral additives. Nanosized particles of zinc hydrosilicates were used as nanosized additives. The influence of nanosized particles on the structure formation of the cement material was carried out in the presence of microsized particles of barium hydrosilicates, the content of which was constant and amounted to 10% by weight of Portland cement. To create a composite binder, microsized barium hydrosilicates were introduced into Portland cement in an amount of 10% by weight of cement, zinc hydrosilicates in an amount of 0.5, 1.0, 2.0, 3.0, 4.0, 5.0 and 6.0%, copper hydrosilicates in the amount of 0.25, 0.50, 0.75 and 1.00% or iron hydrosilicates in the amount of 1.0, 2.0, 3.0 and 5.0% by weight of cement. These modifiers were synthesized using the technology of hydrochemi-

cal synthesis from sodium hydrosilicates and aqueous solutions of salts (copper and barium chloride, as well as zinc and iron sulfate). For the synthesis of metal hydrosilicates, a solution of sodium hydrosilicates with silicate modulus $M_{Si} = 3.0$; $\omega = 26.5\%$ and salt solutions with concentrations $C(ZnSO_4) = 12\%$; $C(CuCl_2) = 15\%$; $C(BaCl_2) = 9.5\%$, $C(Fe_2(SO_4)_3) = 10.0\%$ were used. The synthesis was carried out by adding a salt solution ($ZnSO_4$, $Fe_2(SO_4)_3$, $CuCl_2$ or $BaCl_2$) to a solution of sodium hydrosilicates at a ratio of $MeO(Me_2O_3)/SiO_2 = 1.0$. The resulting precipitate was thoroughly washed by distilled water, dried at a temperature of 100–105°C and grinded. The average particle diameter of the obtained modifiers was 5–7 μm . The chemical composition of the modifying additive based on barium hydrosilicates additionally contains a small amount of barium carbonates formed during the carbonization of a barium salt as a result of mixing during synthesis. The modifying additive based on zinc hydrosilicates additionally contains a small amount of $Zn_4SO_4(OH)_6 \cdot xH_2O$. For the nanomodification of the binder nanosized zinc hydrosilicates produced according to the technology presented in [54] were used. Modifier have sedimentation stability [55]. The value of α_s is the ratio of the concentration of sodium cations to the concentration of chloride anions during the synthesis of the nanomodifier. The gross formulas of the applied nanomodifiers are given in Table 1.

The concentrations of the used nanomodifiers are presented in Table 2.

The average particle size is presented in Table 3.

Cement, barium hydrosilicates in an amount of 10% by weight of cement, and zinc, iron or copper hydrosili-

Table 1
Chemical brutto-formula of zinc hydrosilicates

α_s	Concentration $Fe(OH)_3$, %		
	0.3	0.5	0.7
0.5	$ZnO \cdot 2.35SiO_2 \cdot nH_2O$	$ZnO \cdot 3.92SiO_2 \cdot nH_2O$	$ZnO \cdot 5.49SiO_2 \cdot nH_2O$
1.0	$ZnO \cdot 4.70SiO_2 \cdot nH_2O$	$ZnO \cdot 7.84SiO_2 \cdot nH_2O$	$ZnO \cdot 10.97SiO_2 \cdot nH_2O$
1.5	$ZnO \cdot 7.05SiO_2 \cdot nH_2O$	$ZnO \cdot 11.76SiO_2 \cdot nH_2O$	$ZnO \cdot 16.46SiO_2 \cdot nH_2O$

Table 2
Concentration of nanoscale zinc hydrosilicates, %

α_s	Concentration $Fe(OH)_3$, %		
	0.3	0.5	0.7
0.5	0.0282	0.0410	0.0539
1.0	0.0474	0.0732	0.0989
1.5	0.0667	0.1053	0.1438

Table 3

Average particle diameter, nm

α_s	Concentration Fe(OH) ₃ , %		
	0.3	0.5	0.7
0.5	13.3	12.9	14.7
1.0	11.3	15.8	21.0
1.5	13.1	20.8	29.7

cates were thoroughly mixed until homogeneous. Cement paste with W/C = 0.32–0.325 was made from such a complex binder and samples were moulded. After that samples were stored in a normal curing chamber. Determination of the chemical composition of the samples was carried out on the 1st, 3rd, 7th, 14th and 28th days of hardening. After the strength test, the samples were grinded, and then the hydration of the binder was stopped by microwave method.

RESULTS AND DISCUSSION

In the kinetic equation (6), the initial period of structure formation (the first term) is determined arbitrarily in accordance with the assumptions of the researcher. The limit is set by the parameters R_0 and t_0 . The first term of formula (6) can be excluded under conditions:

$$R_{\max}/R_0 \gg 1, t_s/t_0 \gg 1, \quad (18)$$

this will actually lead to obtaining a version of formula (4). In this case, important information about the structure formation of the material will be excluded from the analysis: β and $D_{i,0}$. At the same time, the allocation of two stages of initial structure formation (the period of operation is a separate stage, which in essence can be considered as the third stage of the process of material structure formation) is natural for materials (or artificial stones):

- the setting stage, which is characterized by the duration t_0 and a mechanical property that describes the resistance of the emerging structure to external mechanical action;
- hardening stage, which is characterized by duration t_s and material strength $R(t_s)$.

To describe structure formation at the setting stage, it is advisable to use the mechanical value R_{st} , which characterizes the strength of the emerging structure, which is determined by the resistance force F_c . Experimentally, R_{st} is determined by the immersion depth h of an indenter having a mass m_0 and a cross-sectional area S .

In a state of equilibrium, the indenter immersed in the material (mixture) is subject to the forces of gravity F_g , resistance and the Archimedes force F_A :

$$F_g - (F_c + F_A) = 0. \quad (19)$$

It is assumed that the change in the surface level of the mixture when the indenter is immersed in it can be neglected, that is, $V_{sm}/V_{in} \gg 1$ (here V_{sm} is the volume of the mixture; V_{in} is the volume of the indenter immersed in the mixture).

After substituting $F_g = m_0g$ and $F_A = Sh\rho g$, and transforming with respect to F_c , we get:

$$R_{st}(t) = g\rho_l \left(\frac{m_0}{S\rho_l} - h(t) \right), \quad (20)$$

ρ_l is mixture density; g is acceleration of gravity.

It follows from formula (20) that the kinetics of structure formation at the setting stage can be estimated from the depth of immersion of the indenter into the material mixture $h(t)$:

at $h(0) = m_0/S\rho_l$, the strength of the structure will be $R_{st}(0) = 0$,

at $h(t_0) = 0$ the strength of the structure is maximum $R_{st}(t_0) = gm_0/S$.

When obtaining the parameters of equation (12), the main difficulty is the establishment of the integration constant c_0 , which affects the values of the parameters φ and β . To eliminate the difficulties associated with c_0 , it is expedient to obtain the parameters φ and β as follows. According to the experimental data $H(t) = f(t)$ (here $H(t) = H_0 - h(t)$; H_0 is the depth of the container in which the mixture under study is located), the parameters of the equation are determined:

$$H(t) = a \exp(bt), \quad (21)$$

a, b are empirical coefficients.

Also, using the indicated experimental data, the Hurst exponent (parameter β) is determined according to the method presented in [51–53]. Next, the value of the coefficient b is refined in the equation of the form:

$$H(t) = a \exp(b_n t^\beta). \quad (22)$$

It is important to note that the parameter b_n in equation (22) is equal to the parameter φ of equation (12).

Thus, the values of the parameters characterizing the kinetics φ and the density β (internal dimension $D_{i,0}$) of the emerging structure can be determined without setting the value of the parameter c_0 .

Selection of the setting stage of the stage of initial structure formation is important not only for assessing the influence of various prescription or technological factors (that is, to develop technological solutions for obtaining material with the necessary set of operational properties), but also for predicting the quality of the material structure (strength), which naturally affects the rate of destructive processes during its operation. In this case, scientifically substantiated answers to the following questions should be obtained:

- Does the rate of the process of structure formation, which is estimated by the coefficient φ , affect the density of the structure, characterized by the value $D_{i,0}$ or β ?
- Do the parameters φ and β affect the strength of the material?
- What effect do t_0 and k_s have on the strength of the material?

- How do φ and β affect t_0 ?
- Which of the parameters α (or φ) and D_i (or β) has a dominant influence on the strength of the material?
- Are the parameters α and n (or D_i) interrelated?
- Which process describes the parameter n (or β): persistent or anti-persistent?
- Is it possible to predict strength by α (or φ) and D_i (or β)?

In the presented formulation, any prescription and technological factors will be described by the parameters α (or φ) and n (or β). The fulfillment of this statement will confirm the presence of a fundamental relationship between the parameters of the structure and the rate of its formation, as well as the relationship between the parameters of the structure and its strength (structure quality).

Typical kinetic dependences of the structure formation of cement materials at the setting stage and at the hardening stage are shown in Fig. 1.

The parameters of equations (8) and (12), obtained from the results of processing experimental data, are presented in Table 4.

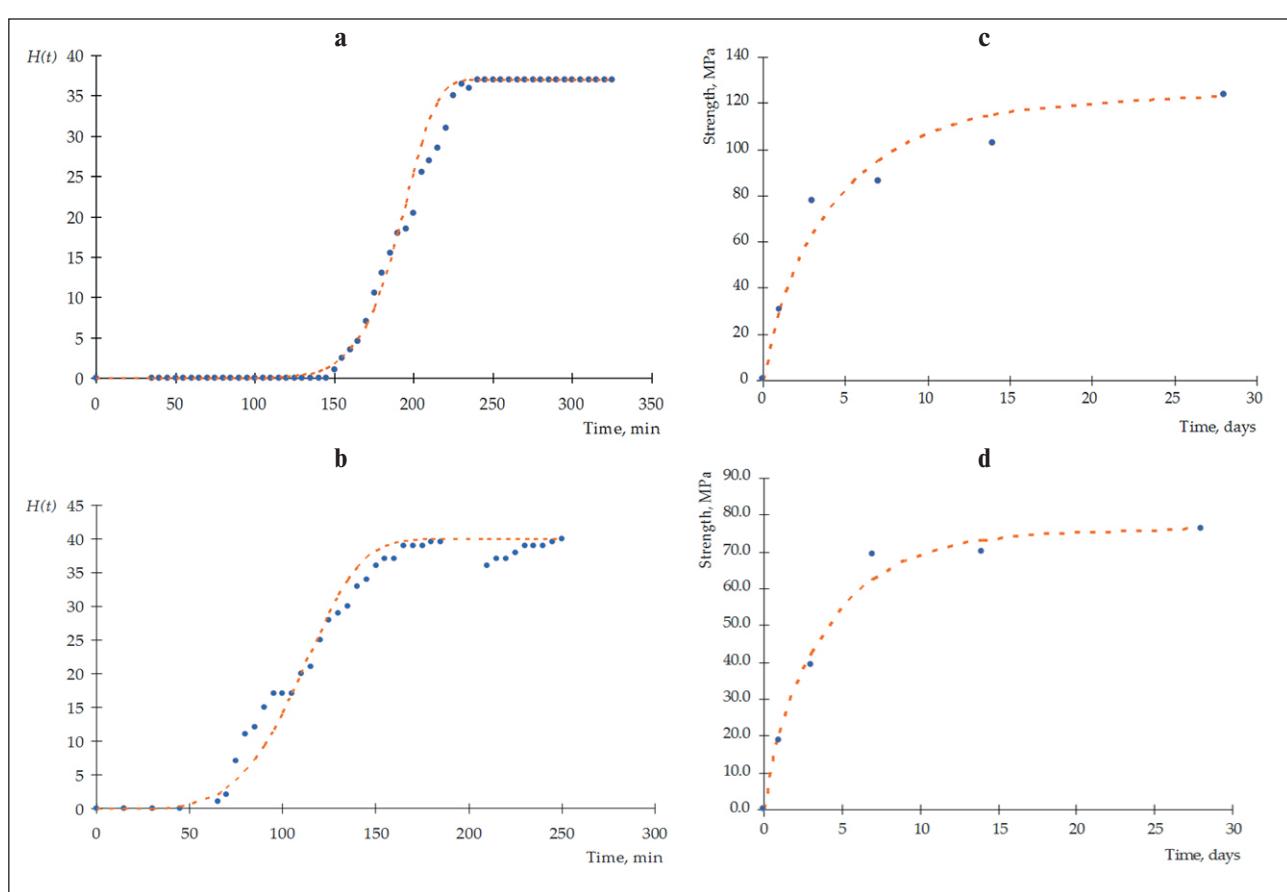


Fig. 1. Experimental kinetic dependences of the structure formation of cement materials: (a) and (b) for setting stage; (c) and (d) for curing stage; (a) and (c) in the presence of S3 plasticizer; (b) and (d) in the presence of micro-sized particles of zinc hydrosilicates

Table 4

The results of processing experimental data obtained at the stage of setting of cement materials

No	Concentration (%) / composition of additive	Empirical Coefficients		$t_{0,s1}$, min	Equation Options*		$D_{i,0}$	k_s	R_{28} , (MPa)				
		$H(t) = a \exp(bt)$			$H(t) = a \exp(\varphi t^\beta)$								
		a	b		φ	β							
Plasticizer variation													
1	Control composition	$2.00 \cdot 10^{-4}$	0.065	185	0.132	0.862	2.72	0.114	124.5				
Plasticizer Melflux 2651F													
2	0.10	$2.00 \cdot 10^{-4}$	0.054	230	0.112	0.865	2.73	0.097	121.2				
3	0.25	$2.64 \cdot 10^{-2}$	0.022	320	0.034	0.924	2.85	0.031	128.0				
4	0.40	$1.00 \cdot 10^{-5}$	0.889	17	1.433	0.835	2.67	1.196	110.6				
5	0.50	$1.00 \cdot 10^{-6}$	0.815	20	1.396	0.821	2.64	1.146	118.0				
6	1.00	$2.33 \cdot 10^{-1}$	0.024	215	0.030	0.963	2.93	0.028	112.3				
Plasticizer S3													
7	0.25	$5.40 \cdot 10^{-3}$	0.041	225	0.069	0.902	2.80	0.062	98.6				
8	0.50	$6.00 \cdot 10^{-4}$	0.045	245	0.088	0.875	2.75	0.077	102.5				
9	0.75	$6.00 \cdot 10^{-4}$	0.038	295	0.075	0.873	2.75	0.066	106.9				
10	1.00	$4.68 \cdot 10^{-2}$	0.018	340	0.026	0.936	2.87	0.025	109.9				
11	2.00	$3.58 \cdot 10^{-1}$	0.013	375	0.016	0.968	2.94	0.015	108.7				
Plasticizer Melment F15G													
12	0.50	$1.00 \cdot 10^{-4}$	0.744	17	1.116	0.855	2.71	0.955	123.7				
13	0.75	$5.00 \cdot 10^{-7}$	0.670	27	1.255	0.809	2.62	1.016	118.0				
14	1.00	$1.00 \cdot 10^{-6}$	0.596	29	1.124	0.812	2.62	0.913	105.5				
15	1.25	$8.00 \cdot 10^{-8}$	0.919	22	1.730	0.795	2.59	1.375	103.2				
16	1.50	$1.00 \cdot 10^{-7}$	0.738	27	1.429	0.799	2.60	1.142	100.0				
Variation of microsized particles of metal hydrosilicates													
17	Control composition	$2.00 \cdot 10^{-4}$	0.067	167	0.127	0.873	2.75	0.111	72.0				
Microsized particles of copper hydrosilicates + 10% particles of barium hydrosilicates													
18	0.25	$9.00 \cdot 10^{-4}$	0.048	180	0.079	0.904	2.81	0.071	69.5				
19	0.50	$2.00 \cdot 10^{-3}$	0.054	205	0.087	0.906	2.81	0.079	70.1				
20	0.75	$3.00 \cdot 10^{-14}$	0.195	170	0.752	0.734	2.47	0.552	49.6				
21	1.00	$1.00 \cdot 10^{-4}$	0.026	415	0.071	0.831	2.66	0.059	43.7				
Microsized zinc hydrosilicate particles + 10% barium hydrosilicate particles													
22	0.50	$4.00 \cdot 10^{-6}$	0.139	100	0.281	0.843	2.69	0.237	80.5				
23	1.00	$3.00 \cdot 10^{-4}$	0.139	70	0.218	0.891	2.78	0.195	76.1				
24	2.00	$8.00 \cdot 10^{-5}$	0.064	170	0.120	0.876	2.75	0.105	78.2				
25	3.00	$1.00 \cdot 10^{-10}$	0.152	165	0.501	0.764	2.53	0.383	78.0				
26	4.00	$8.00 \cdot 10^{-9}$	0.142	150	0.413	0.786	2.57	0.325	81.4				
27	5.00	$2.00 \cdot 10^{-5}$	0.169	80	0.328	0.848	2.70	0.278	44.1				
28	6.00	$7.00 \cdot 10^{-8}$	0.016	120	0.040	0.801	2.60	0.032	44.9				
Microsized particles of iron hydrosilicates + 10% particles of barium hydrosilicates													
29	1.00	$7.00 \cdot 10^{-6}$	0.240	60	0.387	0.839	2.68	0.325	65.9				
30	2.00	$1.00 \cdot 10^{-5}$	0.190	75	0.381	0.839	2.68	0.320	52.7				

31	3.00	$2.00 \cdot 10^{-6}$	0.240	65	0.490	0.828	2.66	0.406	54.6
32	5.00	$1.20 \cdot 10^{-3}$	0.194	50	0.296	0.892	2.78	0.264	52.4
Nano-sized particles of zinc hydrosilicates + 10% micro-sized particles of barium hydrosilicates									
33	$C(Fe(OH)_3) = 0.3\%$	$\alpha_s=0.5$	$4.00 \cdot 10^{-4}$	0.066	135	0.108	0.899	2.80	0.097
34		$\alpha_s=1.0$	$7.00 \cdot 10^{-4}$	0.084	110	0.136	0.896	2.79	0.122
35		$\alpha_s=1.5$	$2.00 \cdot 10^{-5}$	0.090	150	0.193	0.849	2.70	0.164
36	$C(Fe(OH)_3) = 0.5\%$	$\alpha_s=0.5$	$4.00 \cdot 10^{-11}$	0.179	145	0.584	0.763	2.53	0.445
37		$\alpha_s=1.0$	$3.00 \cdot 10^{-3}$	0.088	80	0.120	0.930	2.86	0.111
38		$\alpha_s=1.5$	$2.00 \cdot 10^{-4}$	0.127	85	0.215	0.880	2.76	0.190
39	$C(Fe(OH)_3) = 0.7\%$	$\alpha_s=0.5$	$8.00 \cdot 10^{-4}$	0.110	75	0.163	0.909	2.82	0.148
40		$\alpha_s=1.0$	$1.00 \cdot 10^{-4}$	0.165	70	0.293	0.865	2.73	0.253
41		$\alpha_s=1.5$	$4.00 \cdot 10^{-4}$	0.163	65	0.266	0.882	2.76	0.234
Nano-sized particles of zinc hydrosilicates + 10% micro-sized particles of barium hydrosilicates									
42	$C(Fe(OH)_3) = 0.3\%$	$\alpha_s=0.5$	$1.00 \cdot 10^{-4}$	0.102	110	0.187	0.869	2.74	0.163
43		$\alpha_s=1.0$	$6.00 \cdot 10^{-6}$	0.139	95	0.278	0.847	2.69	0.235
44		$\alpha_s=1.5$	$7.00 \cdot 10^{-4}$	0.097	95	0.157	0.893	2.79	0.141
45	$C(Fe(OH)_3) = 0.5\%$	$\alpha_s=0.5$	$6.00 \cdot 10^{-4}$	0.097	95	0.153	0.898	2.80	0.138
46		$\alpha_s=1.0$	$2.00 \cdot 10^{-5}$	0.179	70	0.330	0.856	2.71	0.282
47		$\alpha_s=1.5$	$6.00 \cdot 10^{-4}$	0.125	75	0.198	0.892	2.78	0.177
48	$C(Fe(OH)_3) = 0.7\%$	$\alpha_s=0.5$	$2.60 \cdot 10^{-3}$	0.125	70	0.186	0.905	2.81	0.168
49		$\alpha_s=1.0$	$1.00 \cdot 10^{-3}$	0.124	75	0.192	0.897	2.79	0.172
50		$\alpha_s=1.5$	$5.00 \cdot 10^{-5}$	0.179	65	0.313	0.865	2.73	0.271

Notes: «Control» – control composition; «MF» – plasticizer Melflux 2651F; «S3» – plasticizer S3; «MM» – plasticizer Melment F15G; C – concentration, % by weight of Portland cement; $t_{0,sl}$ – completion time of the first stage of structure formation according to the formula (12); $D_{i,0}$ – internal dimension at the first stage of structure formation; k_s – system development constant (formula (16)); R_{28} – compressive strength of cement stone after 28 days of normal hardening; * – analogue of the formula (12).

The analysis of the experimental data will be done according to the distinguished two stages of initial structure formation. The first stage (setting stage) is considered in this paper.

As noted earlier, the experimental data for this stage have some features:

According to the method for determining the strength $R_{st}(t)$ (formula (20)) the nature of the change in the dependence $H(t) = f(t)$ has an S-shaped form. This indicates the achievement of maximum strength at a certain point in time. That is, it can be determined using the specified method $R_{st}(t_0) = \max$. Therefore, for $t \geq t_0$, the immersion depth $h(t) = \min$.

To establish patterns of structure formation in the initial period (from $t \geq 0$), equation (12) is applicable. At the same time, the deviation from the exponential law indicates the occurrence of spatial and other difficulties for the formation of the structure. Such a deviation occurs at the time $t = t_{0,sl}$.

As a rule, several successive stages, which are described by exponential dependencies can be distinguished on the S-shaped dependencies $H(t) = f(t)$ (Figure 2).

An analysis of the obtained S-shaped dependences shows that the intensity and duration of the stages of structure formation naturally decrease in the process of formation of the material structure. Naturally, this is due to spatial and resource constraints, the influence of which increases over time.

Analysis of the results of processing experimental data (table 4) shows the values of the parameter $\beta > 0.5$, which indicates the persistent nature of structure formation or the presence of a stable development trend.

Two isolated data clusters can be identified in the dependences $\beta = f(\varphi)$ shown in Figure 3. Moreover, the power of the clusters is different: a smaller cluster is represented mainly by data for the plasticizer Melment F15G and separate data for Melflux 2651F (only at 0.4 and 0.5% by weight of Portland cement); the rest of the data (for 43 compositions) make up the main cluster (Figure 4).

Such an effect of the plasticizer is clearly displayed in the dynamics of changes in the parameters φ and β (Figure 5). The periodic nature of the change in the param-

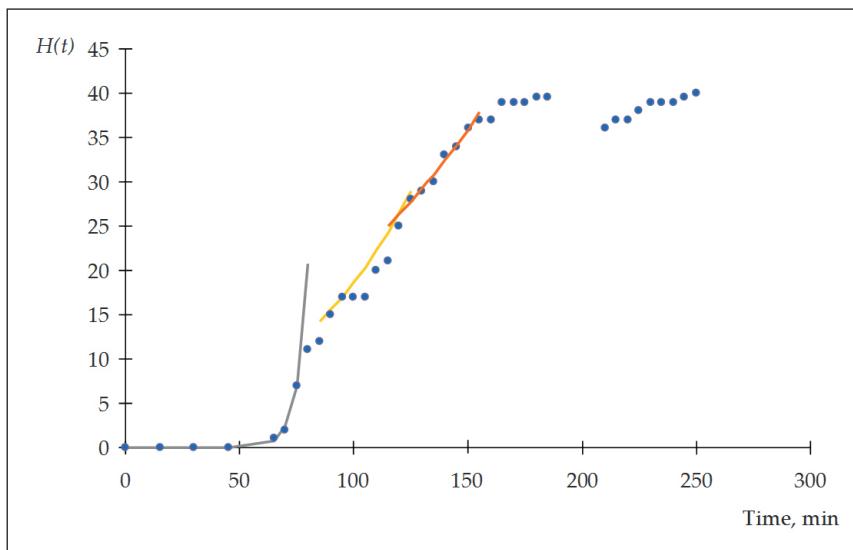
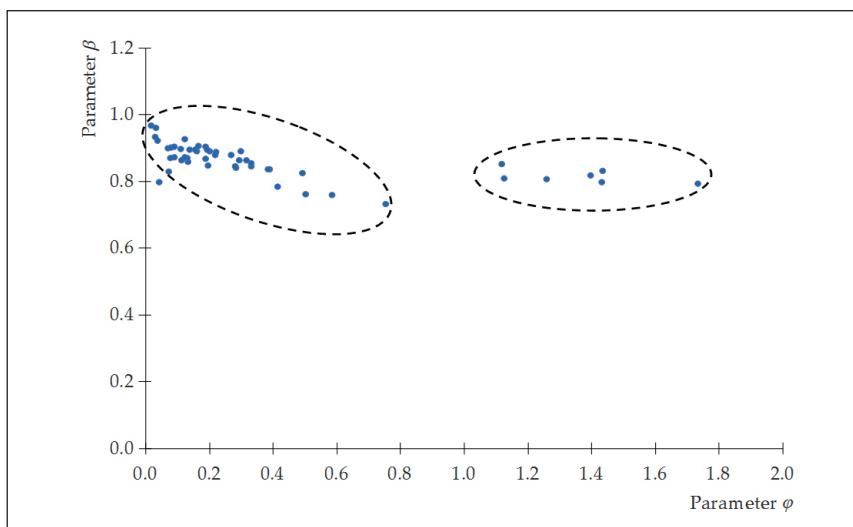


Fig. 2. The presence of multi-stage structure formation of cement materials at the stage of setting

Fig. 3. Dependence $\beta = f(\varphi)$ (50 compositions according to table 4)

eters φ and β is observed for all plasticizers with a change in their concentrations. A positive trend in the change in the parameter φ is observed for the plasticizer Melment F15G. That is, the rate of structure formation is increased. But the negative trend for parameter β indicates the formation of a less dense structure for composition with the plasticizer Melment F15G. The opposite to Melment F15G for parameters φ and β is observed for plasticizer S3. It is important to note that the values of φ for S3 are on average the smallest. For the plasticizer Melflux 2651F, it is difficult to identify a trend. However, the φ values for the specified plasticizer are high, especially for concentrations of 0.4 and 0.5% by weight of Portland cement.

The interdependencies of the considered factors are presented in the correlation Table 5.

From Table 5 it follows that, in accordance with the Chaddock scale [56], there is no relationship ($r < 0,1$) or a moderate relationship ($r < 0,5$) between most of the analyzed factors. A significant value of the correlation coefficient is observed for the parameters φ and β of the equation $H(t) = a \exp(\varphi t^\beta)$. Moreover, the correlation of the coefficients is high ($0.7 < r < 0.9$) for the main data cluster, in accordance with the Chaddock scale. The sign of the correlation coefficient indicates that the density of the material structure decreases (a decrease in the coefficient β) at an increase in the rate of structure formation (an increase in the coefficient φ). In addition, for the main data cluster, the relationship between the period of initial structure formation $t_{0,sl}$ and the strength of the material R_{28} is noticeable (according to Chaddock

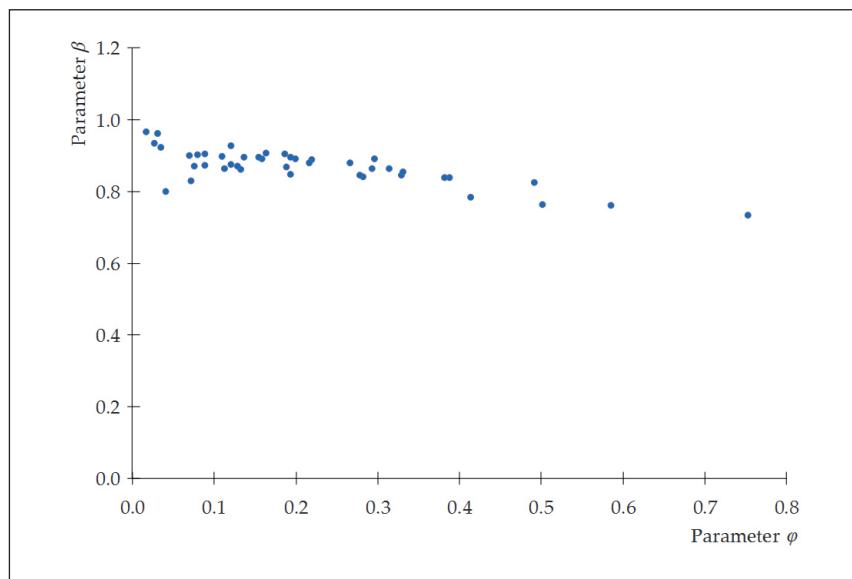
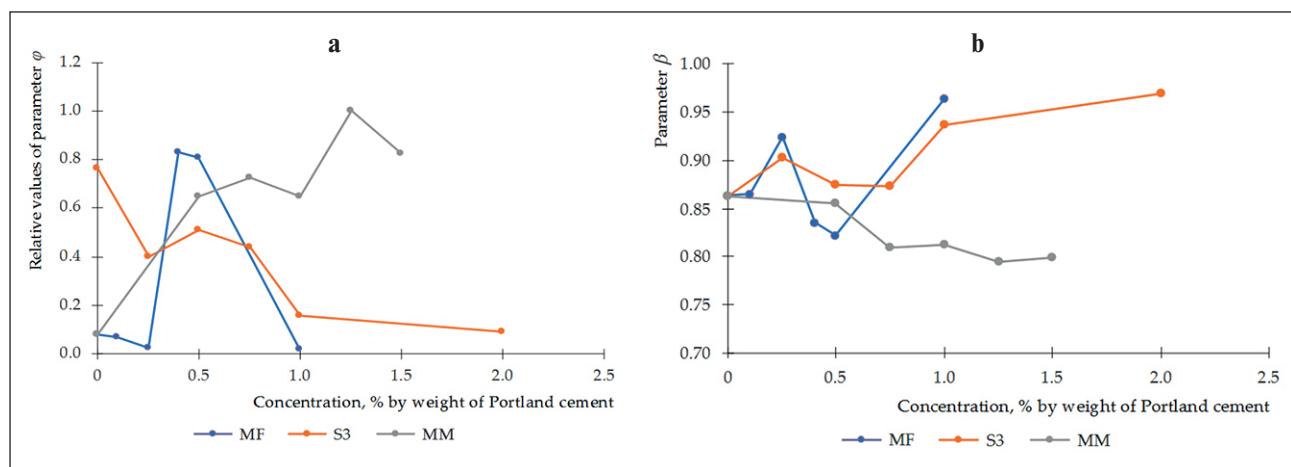
Fig. 4. Dependence $\beta = f(\varphi)$ (43 compositions according to table 4; compositions No. 4; 5; 12–16 are excluded)Fig. 5. Influence of the type and concentration of plasticizers on the parameters of structure formation: parameter φ (the relative values of the parameter φ are increased by an order of magnitude for clarity) (a); parameter β (b).

Table 5
Correlation table

Values of correlation coefficients r (for 50 compositions of Table 5)						
$\varphi \beta$	φR_{28}	βR_{28}	$k_s R_{28}$	$t_{0,s1} R_{28}$	$\varphi t_{0,s1}$	$\beta t_{0,s1}$
-0.602	0.36	0.05	0.36	0.237	-0.562	0.316
Values of correlation coefficients r (for 43 compositions of Table 5)						
-0.781	-0.40	0.30	-0.43	0.637	-0.458	0.184

($0.5 < r < 0.7$). Moreover, the positive sign of the correlation coefficient indicates that an increase in the period $t_{0,s1}$ leads to an increase in the strength of R_{28} .

Accounting for the second data cluster (Fig. 3) leads to a decrease in the value of the correlation coefficient between the parameters φ and β : from 0.781 to 0.602.

In addition, there is a change in the direction of the relationships between the parameter φ and R_{28} , as well as between k_s and R_{28} . This indicates that conditions accelerating the process of structure formation of cement stone with high strength occur for Melment F15G and Melflux 2651F plasticizers at concentrations of 0.4 and 0.5 % by weight of Portland cement. This is possible when the structures are formed with significantly different parameters.

Thus, an increase in the rate of structure formation (parameter φ) leads to the formation of a less dense structure (parameter β), which is characterized by a lower strength of the cement stone. In addition, an increase in the duration of the initial structure formation (period $t_{0,sl}$) leads to an increase in the strength of R_{28} . The parameter k_s is not a tool for qualitative analysis of the structure formation of cement stone.

CONCLUSIONS

Thus, the methods for determining the parameters of equations describing the kinetics of structure formation of cement composites, including modified by various compounds, have been refined. The essence of the refinement is to consider the kinetics of structure formation as a time

series, the development of which can be described by the dependence proposed by Hurst. After determining the Hurst exponent, the coefficient characterizing the rate of structure formation is refined.

In the structure formation of cement composites, it is proposed to distinguish two stages: the stage of setting the cement paste and the stage of hardening. The selection of the setting stage is connected with the natural laws of the development of natural systems, namely, the initial formation of a structural grid obeys an exponential law. Moment of time when a deviation from this law is observed is the time of occurrence of spatial and/or prescription difficulties that hinder the exponential development of the system. A strong negative relationship between the parameters φ and β of the equation $H(t) = a \exp(\varphi t^\beta)$ has been established. These parameters characterize the rate of structure formation at the setting stage (parameter φ) and the density of the structure (parameter β or the internal dimension $D_{i,0}$ associated with it). The presence of such a negative relationship indicates the inadvisability of accelerating the processes of structure formation at the stage of setting. This is supported by a strong positive relationship between the period of initial structure formation $t_{0,sl}$ and the strength of the material R_{28} .

REFERENCES

1. Ramezani M., Kim Y.H., Sun Z.. Mechanical properties of carbon nanotube reinforced cementitious materials: database and statistical analysis. *Magazine of Concrete Research*. 2019; 72: 1047–1071. Available from: <https://doi.org/10.1680/jmacr.19.00093>.
2. Ahmed H., Bogas J.A., Guedes M., Pereira M.F.C.. Dispersion and reinforcement efficiency of carbon nanotubes in cementitious composites. *Magazine of Concrete Research*. 2018; 71(8): 408–423. Available from: <https://doi.org/10.1680/jmacr.17.00562>.
3. Dai J., Wang Q., Xie Ch., Xue Y., Duan Y., Cui X.. The Effect of fineness on the hydration activity index of ground granulated blast furnace slag. *Materials*. 2019; 12 (18): 2984. Available from: <https://doi.org/10.3390/ma12182984>.
4. Joel S. Compressive strength of concrete using fly ash and rice husk ash: a review. *Civil Engineering Journal*. 2020; 7: 1400–1410. Available from: <https://doi.org/10.28991/cej-2020-03091556>.
5. Inozemtcev A.S., Korolev E.V., Duong T.Q. Study of mineral additives for cement materials for 3D-printing in construction. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2018; 365: 032009. Available from: <https://doi.org/10.1088/1757-899X/365/3/032009>.
6. Lee S. Mechanical properties and durability of mortars made with organic-inorganic repair material. *Journal of Testing and Evaluation*. 2021; 49: JTE20200024.
7. Aksanova V.V., Alimbaev S.A., Pavlov A.V., Mustafin R.M. Briquetting of Porous Alumina-Containing Materials Using Organic Binders. *Steel in Translation*. 2021; 51: 291–295.
8. Wang X., Peng Z., Wu Z., Sun S. High-performance composite bridge deck with prestressed basalt fiber-reinforced polymer shell and concrete. *Engineering Structures*. 2011; 201: 109852.
9. Shi C., Liu H., Wang J., Yang M., Zhao J., Zhang L. et al. Vermiculite aerogels assembled from nanosheets via metal ion induced fast gelation. *Applied Clay Science*. 2022; 2181: 106431. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2022.106431>.
10. Shepovalova O.V. Mandatory characteristics and parameters of photoelectric systems, arrays and modules and methods of their determining. *Energy Procedia*. 2019; 157: 1434–1444.

11. Chen M., Li L., Cheng X. Rheological and mechanical properties of admixtures modified 3D printing sulfoaluminate cementitious materials. *Construction and Building Materials*. 2018; 189: 601–611. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.conbuild.2018.11.308>.
12. Kim M., Kim T., Kim H. Rheological analysis of physical states of cellulose nanocrystal suspension and synergistic effect of aligned gel state. *Carbohydrate Polymers*. 2022; 28415: 119170. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2022.119170>.
13. Zhai Y., Tang Y., Li J., Duan L., Su C., Cao A. et al. Structure, Raman spectra and properties of two low- ϵ_r microwave dielectric ceramics $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ ($\text{B} = \text{Al}, \text{Ga}$). *Ceramics International*. 2020; 46: 28710–2871515. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.08.031>.
14. Zhang H., He L., Li G. Bond failure performances between near-surface mounted FRP bars and concrete for flexural strengthening concrete structures. *Engineering Failure Analysis*. 2015; 56: 39–50. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.engfailanal.2015.04.018>.
15. Shi Y., Wu G., Chen S.-C., Song F., Wang Y.-Z. Green Fabrication of High-Performance Chitin Nanowhiskers/PVA Composite Films with a “brick-and-Mortar” Structure. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*. 2020; 8: 17807–178157. Available from: <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c06736>.
16. Maksimova I., Makridin N., Erofeev V., Barabanov D. Study of the properties of water-hardened cement stone depending on the water-cement ratio and age. *Proceedings of EECE 2020*. 2021; 192–203.
17. Maksimova I.N., Makridin N.I., Tambovtseva E.A., Erofeev V.T. Regression dependencies of the main properties of cement stone with a change in its structure and age. *Regional architecture and construction*. 2015; 2: 37–44.
18. Erofeev V.T., Makridin N.I., Maksimova I.N. Kinetic parameters and governing equations of structure formation and hardening of cement stone of different structure in the time interval up to 18 years after steaming. *News of universities – Construction*. 2019; 3: 5–19.
19. Makridin N.I., Tarakanov O.V., Maksimova I.N., Surov I.A. The time factor in the formation of the phase composition of the cement stone structure. *Regional architecture and construction*. 2013; 2: 26–31.
20. Maksimova I.N., Makridin N.I., Polubarova Yu.V., Erofeev V.T. Comprehensive assessment of the kinetic parameters of the structural strength of cement stone in the time range from 28 days to 4.5 years after steaming. *Regional architecture and construction*. 2018; 3: 23–30.
21. Maksimova I.N., Erofeev V.T., Makridin N.I. Kinetic parameters of hydration structure formation and hardening of cement stone up to 9.5 years old after steaming. *News of universities. Construction*. 2018; 3: 24–33.
22. Maksimova I.N., Makridin N.I., Korolev E.V. Comparative analysis of kinetic dependencies at early and late stages of structure formation processes of structural strength of cement composites. *Regional architecture and construction*. 2018; 2: 5–12.
23. Sokolova Yu.A., Koroleva O.V., Korolev E.V. Radiation-protective sulfur concretes of frame structure. Moscow: Paleotype; 2009.
24. Makridin N.I., Maksimova I.N., Korolev E.V. Acoustic emission method. *Building Materials: Science*. 2007; 9: 25–27.
25. Korolev E.V., Evstifeeva I.Yu., Makridin N.I., Egorev S.I. Limit states of the structure of sulfur composites. *Building Materials: Science*. 2007; 7: 61–63.
26. Bazhenov Yu.M., Korolev E.V., Evstifeeva I.Yu., Vasilyeva O.G. *Nano-modified corrosion-resistant sulfur building materials*. Moscow: RGAU-MSHA named after K.A. Timiryazev; 2008.
27. Korolev E.V., Kiselev D.G., Smirnov V.A. Destruction kinetics of nanomodified sulfur composites. *Nanotechnologies in construction: scientific online journal*. 2013; 6: 31–43.
28. Makridin N.I., Maksimova I.N., Korolev E.V. *Structure formation and structural strength of cement composites*. Moscow: MGSU; 2013.
29. Proshin A.P., Bozhev N.V., Fokin G.A., Smirnov V.A. Acoustic-emission study of the destruction of radiation-protective composite materials. *News of higher educational institutions. Construction*. 2004; 1: 20–23.
30. Fokin G.A. *Acoustics in construction*. Penza: PGUAS; 2006.
31. Smirnov V.A., Kruglova A.N. Applications of the acoustic emission method to the study of composite materials for special purposes. *In the world of scientific discoveries*. 2010; 415: 63.
32. Vernigorova V.N. *Physicochemical basis for the formation of modified calcium hydrosilicates in composite materials based on the CaO–SiO₂–H₂O System*. – Penza: PGUAS, 2001. – 394 p.
33. Volzhensky A.V., Burov Yu.S., Kolokolnikov V.S. *Mineral binders*. Moscow: Stroyizdat; 1979.
34. Pospelova E.A., Rakhimbaev Sh.M. *Analysis of the processes of production and use of building materials based on the theory of transfer*. Belgorod: BGTU im. V.G. Shukhov; 2019.
35. Bobryshev A.N., Erofeev V.T., Kozomazov V.N. *Physics and synergetics of dispersed-disordered condensed composite systems*. Saint Petersburg: Science; 2012.

36. Bobryshev A.N., Kozomazov V.N., Lakhno A.V., Tuchkov V.V. *Strength and durability of polymer composite materials*. Lipetsk: Ulis; 2006.
37. Bobryshev A.N., Kozomazov V.N., Avdeev R.I., Tumanova N.N. Topological features of kinetic processes. *Condensed media and interfaces*. 2003; 5: 120–125.
38. Avdeev R.I., Bobryshev A.N., Tumanova N.N. Models of evolutionary processes with linear mapping. *News of the Tula State University. Series: Technology, mechanics and durability of building materials, structures and structures*. 2001; 2: 45–49.
39. Voronov P.V., Bobryshev A.N., Lakhno A.V. Estimation of the kinetics of phase transitions in hardening heterogeneous materials. *Regional architecture and construction*. 2010; 2: 58–66.
40. Kalush Yu.A., Loginov V.M. Hurst exponent and its hidden properties. *Siberian Journal of Industrial Mathematics*. 2002; 5: 29–37.
41. Zhirmunsky A.V., Kuzmin V.I. *Critical levels in the development of natural systems*. Leningrad: Science; 1990.
42. Modern encyclopedic dictionary. Moscow: Great Russian Encyclopedia; 1997.
43. New Illustrated Encyclopedic Dictionary. Moscow: Great Russian Encyclopedia; 2005.
44. Evtushenko E.I. *Activation processes in building materials technology*. Belgorod: BGU im. V.G. Shukhov; 2003.
45. Bazueva SA, Mikhailov AA. *Analysis of the problem of identification of the law of distribution of random processes*. *Don Engineering Gazette*. 2015; 3: 27.
46. Bazhenov Yu.M., Garkina I.A., Danilov A.M., Korolev E.V. *System analysis in building materials science*. Moscow: MGSU; 2012.
47. Danilov A.M., Korolev E.V., Garkina I.A. *Building materials as systems*. *Building Materials*. 2006; 7: 55–57.
48. Danilov A.M., Garkina I.A. Development of building materials as complex systems. *Regional architecture and construction*. 2016; 2: 50–54.
49. Garkina I.A., Danilov A.M. Methods of system analysis in the design of composites. *Regional architecture and construction*. 2020; 1: 63–68.
50. Kirichenko L., Radilova T. Estimation of the self-similarity parameter for stationary stochastic processes. *International Journal Information Content and Processing*. 2008; 5: 41–71.
51. Porshnev S.V., Solomakha E.V., Ponomareva O.A. On the peculiarities of estimates of the hurst exponent of classical brownian motion calculated using the R/S-analysis method. *International Journal of Open Information Technologies*. 2020; 8: 45–50.
52. Aleksandrovich S.V. R/S – analysis of temperature time series. *Innovation and investment*. 2020; 2: 119–122.
53. Ovsyannikov V.E., Nekrasov R.Yu., Teploukhov O.Yu., Kokorin I.N. Application of fractal models to study the cyclic strength of metallic materials. *Don Engineering Gazette*. 2020; 2: 42.

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Evgenij V. Korolev – Dr. Sci. (Eng.), Professor, Vice rector, Saint Petersburg State University of Architecture and Civil Engineering, Saint-Petersburg, Russia, korolev@nocnt.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3600-812X>

Anna N. Grishina – Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor, Senior Researcher at the Scientific and Educational Center Nanomaterials and Nanotechnologies, Moscow State University of Civil Engineering, Moscow, Russia, GrishinaAN@mgsu.ru, <https://orcid.org/0000-0002-0137-7155>

Aleksandr S. Inozemtcev – Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor, Researcher at the Scientific and Educational Center Nanomaterials and Nanotechnologies, Moscow State University of Civil Engineering, Moscow, Russia, InozemtcevAS@mgsu.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7807-688X>

Arkady M. Ayzenshtadt – Dr. Sci. (Chem.), Professor, Professor at the Department of Composite Materials and Building Ecology, Northern (Arctic) Federal University, Arkhangelsk, Russia, a.isenshtadt@narfu.ru, <https://orcid.org/0000-0003-2904-2549>

CONTRIBUTION OF THE AUTHORS

The authors contributed equally to this article.

The authors declare no conflicts of interests.

The article was submitted 06.05.2022; approved after reviewing 03.06.2022; accepted for publication 06.06.2022.

Исследование кинетики структурообразования цементных дисперсных систем. Часть I¹⁾

Евгений Валерьевич Королев¹ , Анна Николаевна Гришина² , Александр Сергеевич Иноземцев^{2*} ,
Аркадий Михайлович Айзенштадт³ 

¹ Санкт-Петербургский университет архитектуры и строительства, Санкт-Петербург, Россия

² Национальный исследовательский университет Московский государственный строительный университет, Москва, Россия

³ Северный (Арктический) федеральный университет им. М.В. Ломоносова, Архангельск, Россия

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

АННОТАЦИЯ: **Введение.** Исследование кинетики структурообразования редко является предметом тщательного изучения, хотя имеет важное значение для материалов, использующихся для создания элементов строительных конструкций, энергоэлементов, термоэлементов и материалов другого назначения. В работе осуществлено уточнение методики определения параметров уравнений, описывающих кинетику структурообразования цементных композитов, в том числе модифицированных различными соединениями. **Материалы и методы.** Исследовано структурообразование цементных систем с пластификатором (C3, Melflux 2651F и Melment F15G), микроразмерными минеральными добавками (гидросиликатами бария, меди и цинка) и наноразмерными частицами гидросиликатов цинка. **Результаты и обсуждение.** Предложено выделять два этапа начального структурообразования: этап схватывания цементного теста и этап твердения. Выделение этапа схватывания определяется начальным образованием структурной сетки согласно экспоненциальному закону. Момент времени, при котором наблюдается отклонение от этого закона, является временем возникновения пространственных и/или рецептурных затруднений, тормозящих экспоненциальное развитие системы. **Выводы.** Установлена сильная отрицательная корреляционная связь между скоростью структурообразования на этапе схватывания (параметр φ) и плотностью структуры (параметр β) в уравнении экспоненциального вида, полученного из уравнения роста естественных систем. Это указывает на нецелесообразность ускорения процессов структурообразования на этапе схватывания и подкрепляется сильной положительной корреляционной связью между периодом начального структурообразования $t_{0,5}$ и прочностью материала R_{28} .

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: цементное вяжущее, гидратация цемента, структурообразование, пластификатор, гидросиликаты.

БЛАГОДАРНОСТИ: Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (Проект № FSWG-2020-0007, «Теоретико-экспериментальные разработки новых композиционных материалов для обеспечения безопасности при эксплуатации зданий и сооружений в условиях техногенных и биогенных угроз»).

ДЛЯ ЦИТИРОВАНИЯ: Королев Е.В., Гришина А.Н., Иноземцев А.С., Айзенштадт А.М. Исследование кинетики структурообразования цементных дисперсных систем. Часть I // Нанотехнологии в строительстве. 2022. Т. 14, № 3. С. 176–189. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2022-14-3-176-189>. – EDN: CQSUQW.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Ramezani M., Kim Y.H., Sun Z.. Mechanical properties of carbon nanotube reinforced cementitious materials: database and statistical analysis. *Magazine of Concrete Research*. 2019; 72: 1047–1071. Available from: <https://doi.org/10.1680/jmacr.19.00093>.

¹⁾ Часть II будет опубликована в журнале «Нанотехнологии в строительстве». 2022. Т. 14. № 4.

© Королев Е.В., Гришина А.Н., Иноземцев А.С., Айзенштадт А.М., 2022

2. Ahmed H., Bogas J.A., Guedes M., Pereira M.F.C.. Dispersion and reinforcement efficiency of carbon nanotubes in cementitious composites. *Magazine of Concrete Research*. 2018; 71(8): 408–423. Available from: <https://doi.org/10.1680/jmacr.17.00562>.
3. Dai J., Wang Q., Xie Ch., Xue Y., Duan Y., Cui X.. The Effect of fineness on the hydration activity index of ground granulated blast furnace slag. *Materials*. 2019; 12 (18): 2984. Available from: <https://doi.org/10.3390/ma12182984>.
4. Joel S. Compressive strength of concrete using fly ash and rice husk ash: a review. *Civil Engineering Journal*. 2020; 7: 1400–1410. Available from: <https://doi.org/10.28991/cej-2020-03091556>.
5. Inozemtcev A.S., Korolev E.V., Duong T.Q. Study of mineral additives for cement materials for 3D-printing in construction. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2018; 365: 032009. Available from: <https://doi.org/10.1088/1757-899X/365/3/032009>.
6. Lee S. Mechanical properties and durability of mortars made with organic-inorganic repair material. *Journal of Testing and Evaluation*. 2021; 49: JTE20200024.
7. Aksenova V.V., Alimbaev S.A., Pavlov A.V., Mustafin R.M. Briquetting of Porous Alumina-Containing Materials Using Organic Binders. *Steel in Translation*. 2021; 51: 291–295.
8. Wang X., Peng Z., Wu Z., Sun S. High-performance composite bridge deck with prestressed basalt fiber-reinforced polymer shell and concrete. *Engineering Structures*. 2011; 201: 109852.
9. Shi C., Liu H., Wang J., Yang M., Zhao J., Zhang L. et al. Vermiculite aerogels assembled from nanosheets via metal ion induced fast gelation. *Applied Clay Science*. 2022; 2181: 106431. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2022.106431>.
10. Shepovalova O.V. Mandatory characteristics and parameters of photoelectric systems, arrays and modules and methods of their determining. *Energy Procedia*. 2019; 157: 1434–1444.
11. Chen M., Li L., Cheng X. Rheological and mechanical properties of admixtures modified 3D printing sulfoaluminate cementitious materials. *Construction and Building Materials*. 2018; 189: 601–611. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.11.308>.
12. Kim M., Kim T., Kim H. Rheological analysis of physical states of cellulose nanocrystal suspension and synergistic effect of aligned gel state. *Carbohydrate Polymers*. 2022; 28415: 119170. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2022.119170>.
13. Zhai Y., Tang Y., Li J., Duan L., Su C., Cao A. et al. Structure, Raman spectra and properties of two low- ϵ_R microwave dielectric ceramics $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ ($\text{B} = \text{Al}, \text{Ga}$). *Ceramics International*. 2020; 46: 28710–2871515. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.08.031>.
14. Zhang H., He L., Li G. Bond failure performances between near-surface mounted FRP bars and concrete for flexural strengthening concrete structures. *Engineering Failure Analysis*. 2015; 56: 39–50. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.engfailanal.2015.04.018>.
15. Shi Y., Wu G., Chen S.-C., Song F., Wang Y.-Z. Green Fabrication of High-Performance Chitin Nanowhiskers/PVA Composite Films with a “brick-and-Mortar” Structure. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*. 2020; 8: 17807–178157. Available from: <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c06736>.
16. Maksimova I., Makridin N., Erofeev V., Barabanov D. Study of the properties of water-hardened cement stone depending on the water-cement ratio and age. *Proceedings of EECE 2020*. 2021; 192–203.
17. Максимова И.Н., Макридин Н.И., Тамбовцева Е.А., Ерофеев В.Т. Регрессионные зависимости основных свойств цементного камня при изменении его структуры и возраста // Региональная архитектура и строительство. 2015. 2. 37–44.
18. Ерофеев В.Т., Макридин Н.И., Максимова И.Н. Кинетические параметры и определяющие уравнения структурообразования и твердения цементного камня разной структуры в интервале времени до 18 лет после пропарки // Известия вузов. Строительство. 2019. 3. 5–19.
19. Макридин Н.И., Тараканов О.В., Максимова И.Н., Суров И.А. Фактор времени в формировании фазового состава структуры цементного камня // Региональная архитектура и строительство. 2013. 2. 26–31.
20. Максимова И.Н., Макридин Н.И., Полубарова Ю.В., Ерофеев В.Т. Комплексная оценка кинетических параметров конструкционной прочности цементного камня в диапазоне времени от 28 суток до 4,5 лет после пропарки // Региональная архитектура и строительство. 2018. 3. 23–30.
21. Максимова И.Н., Ерофеев В.Т., Макридин Н.И. Кинетические параметры гидратационного структурообразования и твердения цементного камня в возрасте до 9,5 лет после пропарки // Известия вузов. Строительство. 2018. 3. 24–33.
22. Максимова И.Н., Макридин Н.И., Королев Е.В. Сравнительный анализ кинетических зависимостей на ранних и поздних стадиях процессов структурообразования конструкционной прочности цементных композитов / И.Н. Максимов // Региональная архитектура и строительство. 2018. 2. 5–12.

23. Соколова Ю.А., Королева О.В., Королев Е.В. Радиационно-защитные серные бетоны каркасной структуры. М.: Изд-во Палеотип, 2009. 192 с.
24. Макридин Н.И., Максимова И.Н., Королев Е.В. Метод акустической эмиссии // Строительные материалы: наука. 2007. 9. 25–27.
25. Королев Е.В., Евстифеева И.Ю., Макридин Н.И., Егорев С.И. Предельные состояния структуры серных композитов // Строительные материалы: Наука. 2007. 7. 61–63.
26. Баженов Ю.М., Королев Е.В., Евстифеева И.Ю., Васильева О.Г. Наномодифицированные коррозионностойкие серные строительные материалы. М.: Изд-во РГАУ-МСХА имени К.А. Тимирязева, 2008. 167 с.
27. Королев Е.В., Киселев Д.Г., Смирнов В.А. Кинетика разрушения наномодифицированных серных композитов // Нанотехнологии в строительстве. 2013. 6. 31–43. URL: http://nanobuild.ru/magazine/nb/Nano-build_6_2013.pdf
28. Макридин Н.И., Максимова И.Н., Королев Е.В. Структурообразование и конструкционная прочность цементных композитов. М.: Издательство ФГБОУ ВПО «МГСУ», 2013. 152 с.
29. Прошин А.П., Н.В. Божьев, Г.А. Фокин, Смирнов В.А. Акустико-эмиссионное исследование разрушения радиационно-защитных композиционных материалов // Известия высших учебных заведений. Строительство. 2004. 1 (541). 20–23.
30. Фокин Г.А. Акустика в строительстве. Пенза: ПГУАС, 2006. 359 с.
31. Смирнов В.А., Круглова А.Н. Приложения метода акустической эмиссии к исследованию композиционных материалов специального назначения // В мире научных открытий. 2010. 4-15 (10). 63.
32. Вернигорова В.Н. Физико-химические основы образования модифицированных гидросиликатов кальция в композиционных материалах на основе системы CaO–SiO₂–H₂O. Пенза: ПГУАС, 2001. 394 с.
33. Волженский А.В., Буров Ю.С., Колокольников В.С. Минеральные вяжущие вещества. М.: Стройиздат, 1979. 476 с.
34. Поспелова Е.А., Рахимбаев Ш.М. Анализ процессов производства и применения строительных материалов на основе теории переноса. Белгород: Изд-во БГТУ, 2019. 163 с.
35. Бобрышев А.Н., Ерофеев В.Т., Козомазов В.Н. Физика и синергетика дисперсно-неупорядоченных конденсированных композитных систем. СПб.: Наука, 2012. 476 с.
36. Бобрышев А.Н., Козомазов В.Н., Лахно А.В., Тучков В.В. Прочность и долговечность полимерных композиционных материалов. Липецк: РПГФ «Юлис», 2006. 170 с.
37. Бобрышев А.Н., Козомазов В.Н., Авдеев Р.И. и Туманов Н.Н. Топологические особенности кинетических процессов // Конденсированные среды и межфазные границы. 2003. 5 (2). 120–125.
38. Авдеев Р.И., Бобрышев А.Н., Туманова Н.Н. Модели эволюционных процессов с линейным отображением // Известия Тульского государственного университета. Серия: «Технология, механика и долговечность строительных материалов, конструкций и сооружений». 2001. 2. 45–49.
39. Воронов П.В., Бобрышев А.Н., Лахно А.В. Оценка кинетики фазовых переходов в твердеющих гетерогенных материалах. Региональная архитектура и строительство. 2010. 2. 58–66.
40. Калуш Ю.А., Логинов В.М. Показатель Хёрста и его скрытые свойства // Сибирский журнал индустриальной математики. 2002. 5 (4/12). 29–37.
41. Жирмунский А.В., Кузьмин В.И. Критические уровни в развитии природных систем. Л.: Наука, 1990. 223 с.
42. Современный энциклопедический словарь. М.: «Большая Российская Энциклопедия», 1997. 576 с.
43. Новый иллюстрированный энциклопедический словарь. М.: Большая Российская энциклопедия, 2005. 912 с.
44. Евтушенко Е.И. Активационные процессы в технологии строительных материалов. Белгород: Изд-во БГТУ им. В.Г. Шухова, 2003. 209 с.
45. Базуева С.А., Михайлов А.А. Анализ задачи идентификации закона распределения случайных процессов // Инженерный вестник Дона. 2015. 3. 27. 46. Баженов Ю.М., Гарькина И.А., Данилов А.М., Королев Е.В. Системный анализ в строительном материаловедении. М.: МГСУ, 2012. 432 с.
47. Данилов А.М., Королев Е.В., Гарькина И.А. Строительные материалы как системы // Строительные материалы. 2006. 7. 55–57.
48. Данилов А.М., Гарькина И.А. Разработка строительных материалов как сложных систем // Региональная архитектура и строительство. 2016. 2 (27). 50–54.
49. Гарькина И.А., Данилов А.М. Методы системного анализа в проектировании композитов // Региональная архитектура и строительство. 2020. 1 (42). 63–68.

СТРОИТЕЛЬНОЕ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ

50. Kirichenko L, Radilova T. Estimation of the self-similarity parameter for stationary stochastic processes. International Journal Information Content and Processing. 2008; 5: 41–71.
51. Поршнев С.В., Соломаха Э.В., Пономарева О.А. Об особенностях оценок показателя Херста классического броуновского движения, вычисляемых с помощью метода R/S-анализа // International Journal of Open Information Technologies. 2020. 8 (10). 45–50.
52. Александрович С.В. R/S – анализ температурных временных рядов // Инновации и инвестиции. 2020. 2. 119–122.
53. Овсянников В.Е., Некрасов Р.Ю., Теплоухов О.Ю., Кокорин И.Н. Применение фрактальных моделей для исследования циклической прочности металлических материалов // Инженерный вестник Дона. 2020. 2 (62). 42.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Королев Евгений Валерьевич – доктор технических наук, профессор, проректор, Санкт-Петербургский университет архитектуры и строительства, Санкт-Петербург, Россия, korolev@nocnt.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3600-812X>

Гришина Анна Николаевна – кандидат технических наук, доцент, старший научный сотрудник Научно-образовательного центра «Наноматериалы и нанотехнологии», Национальный исследовательский университет Московский государственный строительный университет, Москва, Россия, GrishinaAN@mgsu.ru, <https://orcid.org/0000-0002-0137-7155>

Иноземцев Александр Сергеевич – кандидат технических наук, доцент, научный сотрудник Научно-образовательного центра «Наноматериалы и нанотехнологии», Национальный исследовательский университет Московский государственный строительный университет, Москва, Россия, InozemcevAS@mgsu.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7807-688X>

Айзенштадт Аркадий Михайлович – доктор химических наук, профессор, профессор кафедры композитных материалов и экологии строительства, Северный (Арктический) федеральный университет им. М.В. Ломоносова, Архангельск, Россия, a.isenshtadt@narfu.ru, <https://orcid.org/0000-0003-2904-2549>

ВКЛАД АВТОРОВ

Авторы внесли равный вклад в эту статью.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Статья поступила в редакцию 06.05.2022; одобрена после рецензирования 03.06.2022; принятая к публикации 06.06.2022.

Research and optimization of the technology for the synthesis of a modifying additive based on a mixture of hydrosilicates and calcium aluminosilicates

Valentina I. Loganina* , Mikhail V. Frolov 

Penza State University of Architecture and Construction, Penza, Russia

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

ABSTRACT: Introduction. To improve the performance properties of lime coatings, modifying additives are introduced into their formulation. The development of a technology for the synthesis of an additive containing calcium hydro- and aluminosilicates, which promote the binding of lime and increase the resistance of the lime composite, is of current interest. **Materials and methods.** To prepare an additive based on a mixture of hydro silicates and calcium aluminosilicates, liquid sodium glass (GOST 13078), technical (purified) aluminum sulfate (GOST 12966), and quicklime were used. The pozzolanic activity of the materials was determined by the absorption of lime from lime mortar. **Results.** It has been established that the mineralogical composition of the additive obtained at the 1st stage of synthesis is represented by hydro silicates of the tobermorite group. The mineralogical composition of the additive obtained at the 2nd stage of synthesis is represented by hydro silicates of the tobermorite group, gypsum, and calcium aluminosilicates. The particle size of the additive is from 10 to 40 µm. The pozzolanic activity of the additive obtained at the first stage of synthesis was 238.6 mg/g, and that obtained at the second stage of synthesis was 3.2 times higher and amounted to 762.5 mg/g. The introduction of an additive obtained at the 2nd stage of synthesis into the composition increases the compressive strength of lime composites by 2.87 times. **Conclusion.** It is proposed to use a modifying additive obtained by a two-stage synthesis technology in heat-insulating DBM. The optimal concentration of the proposed modifying additive is selected, which is 10% by weight of lime.

KEYWORDS: modifier, calcium hydro silicates, calcium hydro aluminosilicates, lime, hardening.

FOR CITATION: Loganina V.I., Frolov M.V. Research and optimization of the technology for the synthesis of a modifying additive based on a mixture of hydro silicates and calcium aluminosilicates. *Nanotechnologies in Construction*. 2022; 14(3): 190–197. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2022-14-3-190-197>. – EDN BIEVUB.

INTRODUCTION

Heat-insulating plaster compositions based on lime binder for exterior wall decoration are not widely used, because. It is believed that coatings based on them do not have the required performance properties. In [1–4], in order to improve the moisture resistance, crack resistance, and durability of finishing compositions based on lime binder, it is proposed to introduce various organomineral additives, calcium hydro silicates, and synthetic zeolites into their composition. It has been established that, using specialized modifying additives, it is possible to significantly improve the performance properties of lime coatings [5–7].

It was shown in [8–10] that the introduction of calcium hydro silicates into a lime mixture significantly increases the strength of the resulting composites. In [11–

13] it was found that the use of calcium aluminosilicates as a modifying additive makes it possible to significantly accelerate the structure formation of a lime mixture.

The paper proposes to use a mixture of hydro silicates and hydro aluminosilicates of calcium as a modifying additive for the developed heat insulating DBM. As a working hypothesis, it was assumed that when calcium hydro silicates and calcium hydro aluminosilicates are simultaneously introduced into the lime mixture, it is possible to obtain a binder, which makes it possible to obtain composites characterized by improved technical and operational properties.

METHODS AND MATERIALS

Slaked lime (fluff) with an activity of 84%, obtained at the Kamensk enterprise “Atmis-sugar” for technological

purposes, with a true density of 2200 kg/m³, a bulk density of 480 kg/m³, and a specific surface area of 1050 m²/kg, was used as a binder.

To prepare an additive based on a mixture of hydro silicates and calcium aluminosilicates, the following components were used:

- liquid sodium glass (GOST 13078);
- technical (purified) aluminum sulfate (GOST 12966 with amendments 1.2);
- quicklime obtained at the Kamensky enterprise "Atmis-sugar" for technological purposes;
- distilled water.

The pozzolanic activity of materials was determined by the method of absorption of lime from lime mortar. When determining the activity of the material, two titrated solutions were used: a saturated solution of lime and 0.05 N. hydrochloric acid solution. To prepare a solution of lime, 10 g of quicklime was placed in a 5-liter bottle and filled with distilled water. The resulting solution was shaken several times a day. After 3 days, the bottle was opened, and a small amount of the solution was filtered off. Then 50 ml of the filtered solution was taken and titrated with 0.05 N. hydrochloric acid solution.

The amount contained in 50 ml of a saturated solution Ca(OH)₂ was determined by the formula:

$$U_o = V_{HCl} T, \quad (1)$$

where V_{HCl} is the amount of 0.05 N hydrochloric acid solution used for titration, ml;

T is titer of 0.05 N hydrochloric acid solution, mg/ml.

The lime solution was saturated until the content Ca(OH)₂ in the filtered sample of the solution with a volume of 50 ml U_o reached 53 mg. Mass concentration Ca(OH)₂ C_o (mg/l) in a saturated solution was determined by the formula:

$$C_o = U_o / V_{sol}, \quad (2)$$

where V_{p-pa} is the volume of saturated lime solution selected for titration, equal to 50 ml.

The saturated lime solution thus obtained had a concentration of 1.06 g/l.

The test material was crushed in a porcelain mortar until it passed through a sieve no. A weighed portion of the powder weighing 2 g, previously weighed on an analytical balance, was carefully poured into a previously washed and dried 110 ml container. Then, using a burette, 100 ml of a saturated lime solution was poured into a container. After that, the container was closed and vigorously shaken, making sure that no part of the test powder stuck to the bottom of the container. During the experiment, the container was shaken periodically.

After 2 days from the time of filling the container, 50 ml of the solution was carefully taken from it, without

shaking, using a pipette for titration into a 250 ml flask. Then the contents of the flask were titrated after adding 2–3 drops of the methyl orange indicator with a solution of 0.05 N. hydrochloric acid solution.

The amount contained in the solution (mg) Ca(OH)₂ U_i was determined by the formula:

$$U_i = V_{HCl} T, \quad (3)$$

where V_{HCl} is the amount of 0.05 N hydrochloric acid solution used for titration, ml;

T – titer of 0.05 N hydrochloric acid solution, mg/ml.

The amount of lime absorbed by 1 g of the studied powder for the 2nd day A_i (mg) was determined by the formula:

$$A_i = U_o - U_i. \quad (4)$$

At the end of the titration, 50 ml of a saturated lime solution was poured into the container using a burette, the contents were shaken for 1 min. After adding 50 ml of a saturated lime solution to the cylinder, the amount contained in 50 ml of the resulting solution Ca(OH)₂ $U_{Ca(OH)_2}$ (mg) was determined by the formula

$$U_{Ca(OH)_2} = (U_o + U_i)/2. \quad (5)$$

The experiment was repeated every 2 days, while determining the amount of absorbed lime A_i (mg), formula (4) was transformed into the formula:

$$A_i = U_{Ca(OH)_2} - U_i, \quad (6)$$

where $U_{Ca(OH)_2}$ is the amount Ca(OH)₂ contained in 50 ml of the solution obtained in the container after the previous titration, mg.

The activity of materials A (mg) was determined by the amount of Ca(OH)₂ absorbed by 1 g of the filler in 30 days:

$$A = \sum_{i=1}^{15} A_i \quad (7)$$

RESULTS AND DISCUSSIONS

The additive preparation technology was as follows. At the first stage, quick lime was extinguished with water. Then, a liquid glass solution containing 122.4 g/l SiO₂ and 47.4 g/l Na₂O was poured into this mixture. The resulting pulp was stirred for 15 minutes. Then the precipitate was filtered off, for which the resulting suspension was dehydrated by placing it on filter paper. In the course of the precipitation experiment, the effects of heat treatment on the synthesis of calcium hydrosilicates were investigated. To do this, we changed the temperature conditions under which the reactions for the synthesis of hydrosilicates took

place. The results of the conducted studies are presented in the table 1.

During the interaction of solutions of lime and water glass, not subjected to heat treatment, no precipitate was observed. Temperature treatment of only the lime mortar leads to the formation of a small amount of sediment, which is practically not amenable to dehydration, which apparently indicates the retention of a significant proportion of unreacted water glass in the suspension. Thermal treatment of all the considered components involved in the additive synthesis reaction at the first stage makes it possible to obtain a significant amount of precipitate. The resulting precipitate lends itself very well to dehydration, which indicates a low content of unreacted liquid glass in it. At the same time, due to the heating of the water that is used to slake the lime, a large number of particles of unreacted lime is not observed in the resulting sediment. Therefore, the following technology for the synthesis of additives at the first stage was subsequently adopted – quicklime was quenched with water heated to 60°C, and the resulting solution was brought to a boil and a liquid glass solution heated to 60°C was poured into it.

At the second stage, the filtered precipitate was treated with a 10% aluminum sulfate solution until the pH of the resulting mixture dropped to 6.5. The choice of this pH value is explained by the fact that at a given pH value, the resulting mixture is neutral and, as a result, further reaction to form calcium hydrosilicates and calcium hydroalu-

minosilicates is impossible. The resulting mixture was again filtered. Precipitates formed at the first and second stages were dried at 100–105°C for 12 hours. To assess the feasibility of the adopted two-stage technology for the synthesis of additives, further studies were conducted in parallel for additives formed at the first and second stages.

The additive obtained at the 1st stage of synthesis after drying is a white powder, the true density ρ_{st} is equal to 2100 kg/m³, the bulk density ρ_{sat} is equal to 380 kg/m³, the specific surface area S_{sp} measured on the PSKh-12 device by the method of gas filtration through porous bodies is 680 m²/kg;

The additive obtained at the 2nd stage of synthesis after drying is a white powder, the true density ρ_{st} is equal to 2140 kg/m³, the bulk density ρ_{sat} is equal to 240 kg/m³, the specific surface area S_{sp} measured on the PSKh-12 device by the method of gas filtration through porous bodies is 1380 m²/kg;

The oxide composition of additives obtained at the first and second stages is shown in the Fig. 1.

An analysis of the data presented in the Fig. 1 indicates that the composition of the modifying additive obtained at the first stage is dominated by oxides of SiO₂, CaO, Na₂O. This oxide composition is characteristic of calcium hydrosilicates. In the composition of the modifying additive obtained at the second stage of synthesis, while maintaining a considerable proportion of oxides SiO₂, CaO, Na₂O, oxides Al₂O₃, and SO₃ additionally appeared.

Table 1
Evaluation of the influence of the parameters of thermal treatment of components on the characteristics of the precipitate obtained at the first stage of synthesis

The parameters of thermal treatment			Sludge characteristics
Water for lime slaking	Lime solution	Liquid glass solution	
Is absent	Is absent	Is absent	No sediment
60°C	Is absent	Is absent	No sediment
60°C	Up to the boil	Is absent	A small amount of sludge is observed, the sludge is practically not amenable to dehydration
60°C	Up to the boil	40°C	Sediment formation is observed, the sediment is poorly dehydrated
Is absent	Up to the boil	60°C	Precipitate formation is observed, the sludge is weakly amenable to dehydration, a significant amount of unreacted Ca(OH) ₂ is observed in the sludge
60°C	Up to the boil	60°C	A significant amount of sludge is observed, the sludge lends itself very well to dehydration

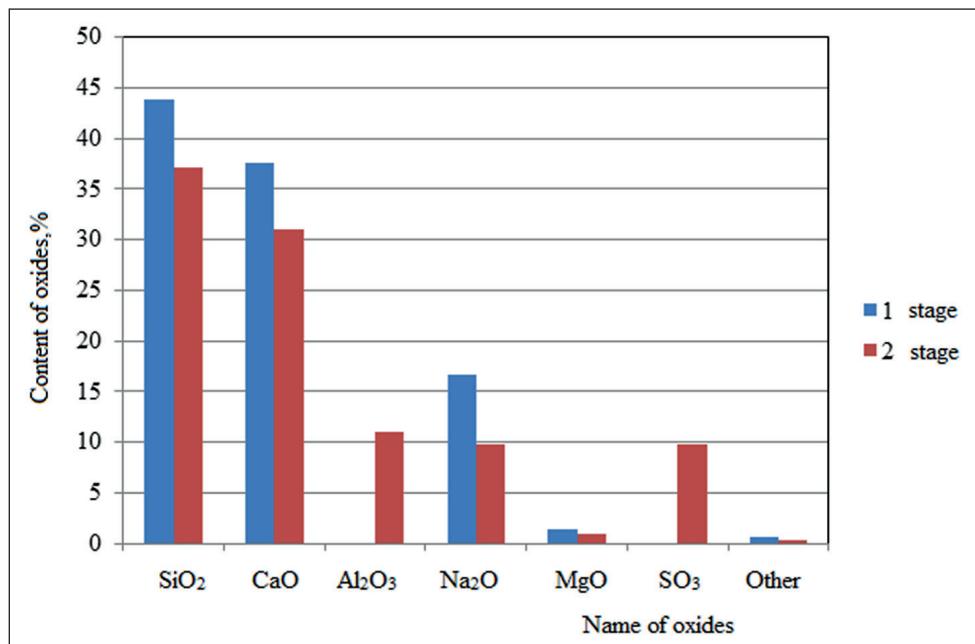


Fig. 1. Oxide composition of additives obtained at the first and second stages

This suggests that the mineralogical composition of the additive was supplemented with gypsum and calcium hydroaluminosilicates.

To assess the mineralogical composition of the additives obtained at the first and second stages of synthesis, their XPA was conducted. The X-ray pattern of the samples of the additive obtained at the first stage is shown in the Fig. 2. The X-ray pattern of the samples of the additive obtained at the second stage is shown in the Fig. 3.

X-ray analysis showed that the mineralogical composition of the additive obtained at the first stage is repre-

sented by minerals of the tobermorite group, Å ($d = 3.037$, $d = 3.201$, $d = 1.818$), portlandite, Å ($d = 2.631$, $d = 4.940$, $d = 1.681$), calcite, Å ($d = 2.109$, $d = 3.034$, $d = 1.878$).

X-ray analysis of the additive obtained at the second stage showed that in its mineralogical composition are preserved calcium hydrosilicates, represented by minerals of the tobermorite group, Å ($d = 3.049$, $d = 3.203$, $d = 1.826$, $d = 1.676$) and a solid solution of CSH(B) in the form of a weakly crystallized gel, Å ($d = 2.181$, $d = 1.882$, $d = 1.741$). Additionally, gypsum, Å ($d = 7.638$, $d = 4.298$) and hemihydrate gypsum, Å ($d = 6.063$,

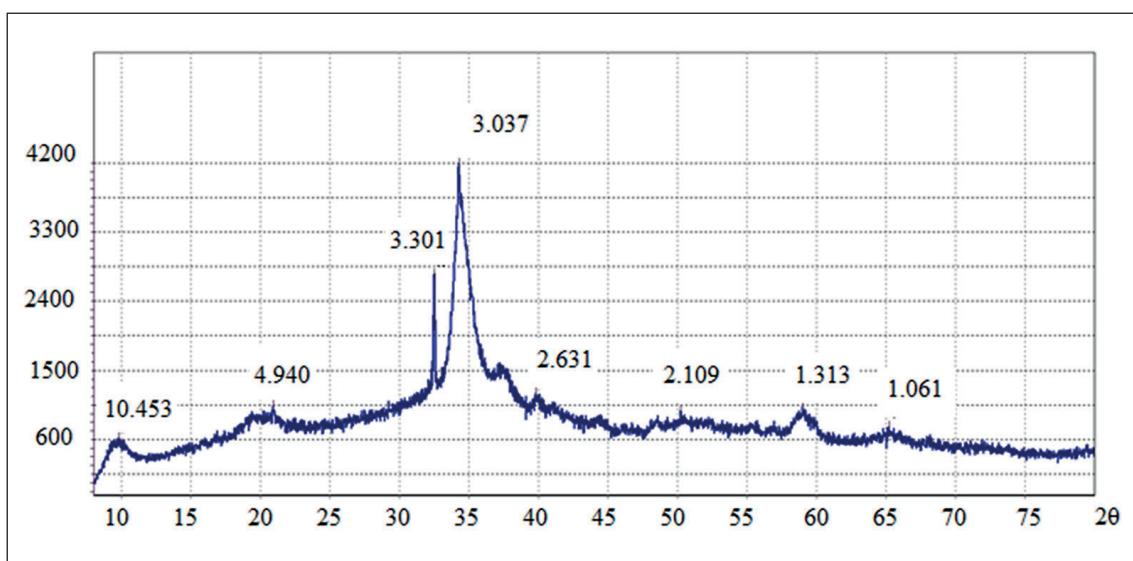


Fig. 2. X-ray diffraction pattern of additive samples obtained at the first stage of synthesis

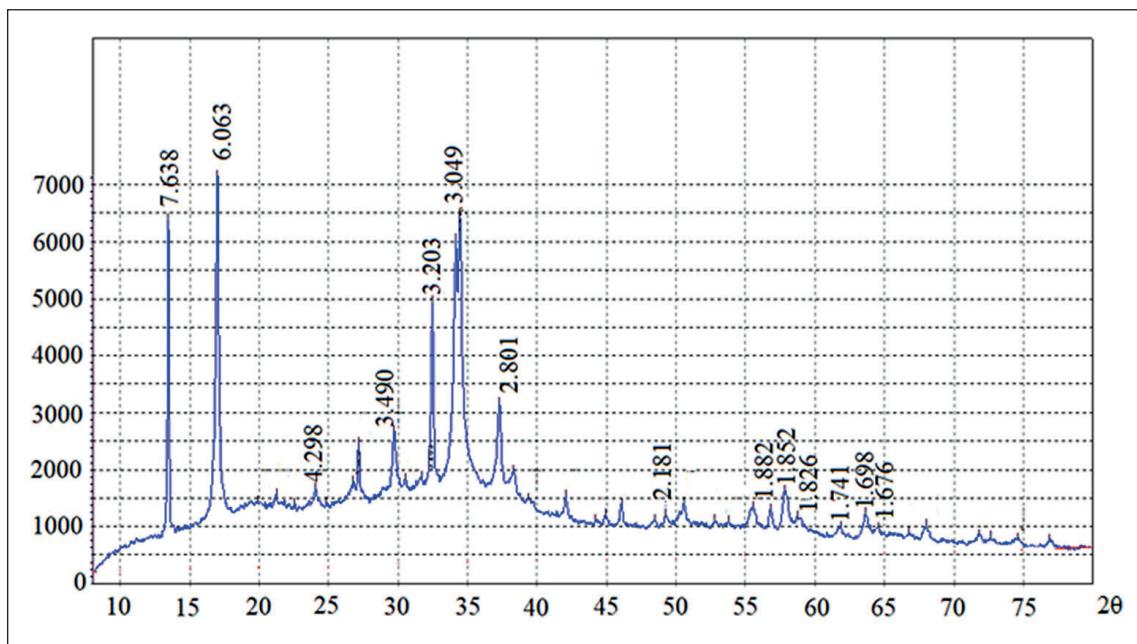


Fig. 3. X-ray pattern of additive samples obtained at the second stage of synthesis

$d = 2.801$, $d = 3.490$, $d = 1.852$, $d = 1.698$) were found in the mineralogical composition of the additive. Also, taking into account the fact that in the oxide composition of the additive obtained at the second stage of synthesis, a significant content of Al_2O_3 was found – 10.98, but as a result of X-ray diffraction analysis no minerals containing Al_2O_3 were found, it can be assumed that the additive contains an X-ray amorphous phase containing calcium hydroaluminosilicates.

The Fig. 4 shows electron microscopic images of the synthesized additives obtained at stages 1 and 2 of the

synthesis. Analysis of the data presented in the Fig. 4 indicates that the structure of the additive consists of particles of lamellar and acicular shapes of various sizes from 10 to 40 μm .

Considering that high pozzolanic activity in relation to the binder is one of the main requirements for modifying additives, the pozzolanic activity of additives obtained at the first and second stages of synthesis was evaluated [16–18].

It was found that 30 days after the start of the experiment, the pozzolanic activity of the additive obtained at

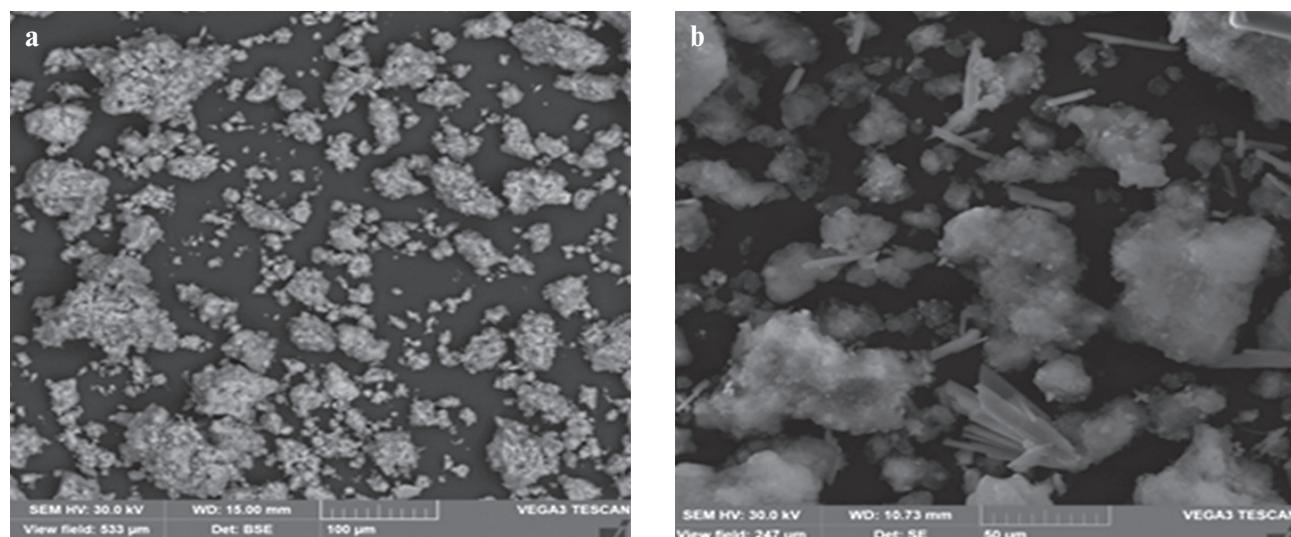


Fig. 4. Electron microscopic picture of the additive: a – obtained at the 1st stage of synthesis;
b – obtained at the 2nd stage of synthesis

Table 2
Strength of composites, MPa

The composition of the lime composite	Duration, days			
	3	7	14	28
Control composition on lime binder	0.21	0.29	0.58	0.86
Composition using an additive obtained in the first stage of synthesis	0.33	0.53	1.00	1.33
Composition using an additive obtained in the second stage of synthesis	0.73	1.15	1.93	2.47

the first stage of synthesis was 238.6 mg/g. The pozzolanic activity of the additive obtained at the second stage of synthesis is 3.2 times higher and amounts to 762.5 mg/g.

An increase in the pozzolanic activity of the additive obtained at the second stage of synthesis can be explained by the appearance of calcium hydroaluminosilicates in its composition and an increase in the specific surface of the additive [19, 20].

The experiment to determine the pozzolanic activity for the additives obtained in the first and second stages was continued until the amount of calcium hydroxide absorbed by the additives ceased to increase. The additive obtained at the first stage continued to actively absorb $\text{Ca}(\text{OH})_2$ for 40 days from the beginning of the experiment, then the absorption rate decreased and after 90 days from the beginning of the experiment, the activity reached 285.0 mg/g. The additive obtained at the second stage continued to actively absorb $\text{Ca}(\text{OH})_2$ much longer, up to 90 days, while its activity reached 1280.0 mg/g.

To assess the effectiveness of the use of additives obtained at the first and second stages, the kinetics of the compressive strength development of lime composites obtained with the use of additives was studied. The content of additives obtained at the first and second stages of synthesis was taken equal to 10% of the mass of lime. The water-lime ratio was taken equal to $\text{W/L} = 1.0$. The research results are presented in the Table 2.

When analyzing the experimental data given in the Table 2, it was found that the introduction of the developed additives into the lime composition increases the compressive strength of the resulting lime composites. The introduction of an additive obtained at the first stage of synthesis into the composition increases the compressive strength of the samples after 28 days of air-dry hardening by 54.7% relative to the control samples. It has been established that in lime composites the content of free lime was 49.1%, in composites using an additive obtained at the first stage of synthesis, the content of free lime was 40.2%,

Table 3
Technological and operational properties of the developed heat insulating DBM

Parameter	The value of the indicator for the composition				
	Composition 1	Composition 2	Prototype 1	Prototype 2	Prototype 3
Average coating density, kg/m^3	580	650	1100	550	1550
Bulk density, kg/m^3	380	440	1100	550	1500
Compressive strength, MPa	3.6	4.1	3.4	3.0	4.0
DBM consumption when applying a layer 10 mm thick, kg/m^2	5.9	6.6	12.0	5.5	14.0
Thermal conductivity coefficient, $\text{W}/(\text{m} \cdot ^\circ\text{C})$	0.119	0.137	0.350	0.130	0.400
Vapor permeability coefficient, $\text{mg}/(\text{m} \cdot \text{h} \cdot \text{Pa})$	0.157	0.150	0.100	0.110	0.100
Water holding capacity, %	99.0	99.1	97.0	97.0	97.8
Strength of adhesion to the base, MPa	0.65	0.71	0.40	0.30	0.40
Frostresistance, brand	F35	F35	F35	F50	F50
Applicability	good	good	good	good	good

The introduction of an additive obtained at the second stage of synthesis into the composition increases the compressive strength of the samples after 28 days of air-dry hardening by 187.2% relative to the control samples. It was found that in composites using the additive obtained at the second stage of synthesis, the content of free lime was 28.6%.

The presented data prove the feasibility of the adopted two-stage synthesis technology.

Using the developed modifying additive, compositions of heat insulating DBM for finishing aerated concrete have been developed.

The table 3 shows the main operational and technological properties of heat-insulating compositions for finishing aerated concrete based on the developed DBM formulations.

Lightweight cement plaster "Knauf GRUNBAND" manufactured by LLC "Knauf GIPS" was chosen as prototype 1, as prototype 2 heat-insulating plaster for aerated concrete "UMKA UF-2" manufactured by LLC "Eco-termogroup", as prototype 3 – plaster "Lime-cement" for finishing aerated concrete company "Bolars".

An analysis of the data given in the Table 3 showed that the developed compositions of heat-insulating DBM for finishing aerated concrete have a number of advantages compared to analogues: high vapor permeability, high adhesion strength to the surface of aerated concrete, high water-holding capacity.

CONCLUSION

It is proposed to use a modifying additive obtained by a two-stage synthesis technology in heat-insulating DBM. The chemical and mineralogical composition of

the additives obtained at the first and second stages of the synthesis of the modifying additive has been determined. It has been established that the oxide composition of the additive obtained at the 1st stage of synthesis is dominated by oxides: SiO_2 , CaO , Na_2O . The mineralogical composition of the additive obtained at the 1st stage of synthesis is mainly represented by hydrosilicates of the tobermorite group. In the oxide composition of the additive obtained at the 2nd stage of synthesis, while maintaining a significant proportion of the oxides SiO_2 , CaO , Na_2O , oxides of Al_2O_3 and SO_3 were additionally found. The mineralogical composition of the additive obtained at the 2nd stage of synthesis is represented by hydrosilicates of the tobermorite group, gypsum, and calcium aluminosilicates.

The expediency of the adopted two-stage technology for the synthesis of the modifying additive is proved. The pozzolanic activity of additives obtained after stages 1 and 2 was determined by the method of lime absorption from lime mortar. It has been established that the additive obtained after the 1st stage of synthesis is characterized by pozzolanic activity of 238.6 mg/g. The pozzolanic activity of the additive obtained after the 2nd stage of synthesis is 3.2 times higher and amounts to 762.5 mg/g. Regularities of hardening of lime mortars in the presence of additives obtained at the 1st and 2nd stages of synthesis have been established. It was revealed that the introduction of an additive obtained at the 1st stage of synthesis into the composition increases the compressive strength of lime composites by 1.55 times. The introduction of an additive obtained at the 2nd stage of synthesis into the composition increases the compressive strength of lime composites by 2.87 times. The optimal concentration of the proposed modifying additive was selected, which is 10% by weight of lime.

REFERENCES

1. Loganina V.I., Petukhova N.A., Gorbunov V.N., Dmitrieva T.N. Prospects for the manufacture of organo-mineral additives based on domestic raw materials. News of higher educational institutions. *Construction*. 2009; No. 9 (609):36-39.
2. Loganina V.I., Makarova L.V. Plaster compositions for restoration work using colored fillers. *Regional architecture and construction*. 2009; No. 1: 38-40.
3. Loganina V.I., Kislityna S.N., Zhernovsky I.V., Sadovnikova M.A. Lime finishing compositions with the use of synthesized aluminosilicates. *Bulletin of the Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov*. 2014; No. 2: 55-57.
4. Grishina A.N., Korolev E.V., Gladkikh V.A. Hydration of Cement in the Presence of Biocidal Modifiers Based on Metal Hydrosilicates. *Materials*. 2022;15(1):29. <https://doi.org/10.3390/ma15010292>
5. Scherb S., Maier M., Beuntner N., Thienel K.-C., Neubauer J. Reaction kinetics during early hydration of calcined phyllosilicates in clinker-free model systems. *Cement and Concrete Research*. 2021; 143: 106382. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2021.106382>
6. Kadri E.-H., Kenai S., Ezziiane K., Siddique R., De Schutter G. Influence of metakaolin and silica fume on the heat of hydration and compressive strength development of mortar. *Applied Clay Science*. 2011; 53 (4): 704-708. <https://doi.org/10.1016/j.jclay.2011.06.008>

7. Strokova V.V., Nelubova V.V., Rykunova M.D. Resistance of cement stone in sanitation solutions. *Magazine of Civil Engineering*.2019; 90 (6): 72-84. <https://doi.org/10.18720/MCE.90.7>
8. Valentina Loganina, Kristina Sergeeva, Roman Fediuk, Sergey Klyuev, Nikolai Vatin and Yuriy Vasilev. Modified Lime Binders for Restoration Work. *Buildings* 2021;11: 98. <https://doi.org/10.3390/buildings11030098>
9. Laniesse P., Cau Dit Coumes C., Le Saout G., Mesbah A. Understanding the setting and hardening process of wollastonite-based brushite cement. Part 2: Influence of the boron and aluminum concentrations in the mixing solution. *Cement and Concrete Research*.2021; 140:106288. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2020.106288>
10. Grishina, A., Korolev, E. Chemical composition of silicate modifier for composite biocidal binder (2016) *AIP Conference Proceedings*.2016; 1772: 020003. <https://doi.org/10.1063/1.4964525>
11. Loganina V.I., Tarasov R.V., Makarova L.V., Sadovnikova M.A. Composition limy binder with the use of the synthesized alumiosilicates for dry construction blends. *Advanced Materials Research*.2014;977:34-37. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.977.34>
12. Loganina, V., Zhegera, K., Fediuk, R., Zayakhanov, M., Liseitsev, Y. Amorphous Aluminosilicates as a Structure-Forming Additive in Cementitious Systems. *Journal of Materials in Civil Engineering*. 2020;32(5):06020004. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)MT.1943-5533.0002995](https://doi.org/10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0002995)
13. Galkin Yu. Yu., Udodov U.S., Vasil'eva L.V. The phase composition and properties of aluminous cements after early loading. *Magazine of Civil Engineering*. 2017; 75 (7): 114-122. <https://doi.org/10.18720/MCE.75.11>
14. Loganina V., Frolov M., Fediuk R. Developed heat-insulating dry mortar mixes for the finishing of aerated concrete walls. *Magazine of Concrete Research*.2021;73(17):890-903. <https://doi.org/10.1680/jmacr.19.00446>
15. Pachta V. The role of glass additives in the properties of lime-based grouts. *Heritage*. 2021;4(2):906-916. <https://doi.org/10.3390/heritage4020049>
16. Grishina A.N., Eremin A. V. Effect of barium hydrosilicates on the early hydration rate of Portland cement. *Inorganic Materials*. 2016;52 (9):973-977. <https://doi.org/10.1134/S0020168516090077>
17. Loganina V.I., Davydova O.A., Simonov E.E. Influence of diatomite activation on the properties of lime compositions. *News of higher educational institutions. Construction*. 2011; No. 3 (6):20-23.
18. Centauro I., Cantisani E., Grandin C., Salvini A., Vettori, S. The Influence of Natural Organic Materials on the Properties of Traditional Lime-Based Mortars. *International Journal of Architectural Heritage*. 2017; 11 (5): 670-684. <https://doi.org/10.1080/15583058.2017.1287978>
19. Elert K., García Sánchez R.M., Benavides-Reyes C., Linares Ordóñez F. Influence of animal glue on mineralogy, strength, and weathering resistance of lime plasters. *Construction and Building Materials*. 2019; 226: 625-635. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.07.261>
20. Brzyski P. The influence of gum arabic admixture on the mechanical properties of lime-metakaolin paste used as binder in hemp concrete. *Materials*. 2021;14(22):6775. <https://doi.org/10.3390/ma14226775>

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Valentina I.Loganina – Dr. Sci. (Eng.), Professor, Head of the Department “Quality Management and Construction Technology” of Penza State University of Architecture and Construction, Penza, Russia, loganin@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7532-0074>

Mikhail V. Frolov – Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor of the Department of Heat and Gas Supply and Ventilation, Penza State University of Architecture and Construction, mihail-frolov@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7065-2790>

CONTRIBUTION OF THE AUTHORS

Loganina V.I. – writing an article, scientific editing of the text, identifying dependencies.

Frolov M.V. – preparation of samples, dispersion of material, determination of the specific surface, calculation of the activity of the additive, collection, analysis, and processing of the results, writing the article.

The authors declare no conflicts of interests.

The article was submitted 25.04.2022; approved after reviewing 23.05.2022; accepted for publication 30.05.2022.

Исследование и оптимизация технологии синтеза модифицирующей добавки на основе смеси гидросиликатов и алюмосиликатов кальция

Валентина Ивановна Логанина* , Михаил Владимирович Фролов 

Пензенский государственный университет архитектуры и строительства, Пенза, Россия

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

АННОТАЦИЯ: Введение. Для повышения эксплуатационных свойств известковых покрытий в их рецептуру вводят модифицирующие добавки. Актуальным является разработка технологии синтеза добавки, содержащей гидро- и алюмосиликаты кальция, способствующие связыванию извести и повышению стойкости известкового композита. **Материалы и методы.** Для приготовления добавки на основе смеси гидросиликатов и алюмосиликатов кальция применяли жидкое натриевое стекло (ГОСТ 13078), технический (очищенный) сульфат алюминия (ГОСТ 12966), негашеную известь. Пуццоланическую активность материалов определяли методом поглощения извести из известкового раствора. **Результаты.** Установлено, что минералогический состав добавки, полученной на 1 стадии синтеза, представлен гидросиликатами тоберморитовой группы. Минералогическим состав добавки, полученной на 2 стадии синтеза, представлен гидросиликатами тоберморитовой группы, гипсом, алюмосиликатами кальция. Размер частиц добавки составляет от 10 до 40 нм. Пуццоланическая активность добавки, полученной на первой стадии синтеза, составила 238,6 мг/г, а полученной на второй стадии синтеза, выше в 3,2 раза и составляет 762,5 мг/г. Введение в состав добавки, полученной на 2 стадии синтеза, повышает прочность при сжатии известковых композитов в 2,87 раза. **Выходы.** Предложено использовать в теплоизоляционных ССС модифицирующую добавку, получаемую по двустадийной технологии синтеза. Подобрана оптимальная концентрация предлагаемой модифицирующей добавки, составляющая 10% от массы извести.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: модифицирующая добавка, гидросиликаты кальция, гидроалюмосиликатные кальция, известь, твердение.

ДЛЯ ЦИТИРОВАНИЯ: Логанина В.И., Фролов М.В. Исследование и оптимизация технологии синтеза модифицирующей добавки на основе смеси гидросиликатов и алюмосиликатов кальция // Нанотехнологии в строительстве. 2022. Т. 14, № 3. С. 190–197. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2022-14-3-190-197>. EDN: BIEVUB.

ВВЕДЕНИЕ

Теплоизоляционные штукатурные составы на основе известкового вяжущего для наружной отделки стен широко не используются. Считается, что покрытия на их основе не обладают требуемыми эксплуатационными свойствами. В работах [1–4] для улучшения влагостойкости, трещиностойкости и долговечности отделочных составов на основе известкового вяжущего в их состав предлагается вводить различные органоминеральные добавки, гидросиликаты кальция и синтетические цеолиты. Установлено, что, используя специализированные модифицирующие добавки, можно значительно улучшить эксплуатационные свойства известковых покрытий [5–7].

В работах [8–10] показано, что при введении в известковую смесь гидросиликатов кальция значительно увеличивается прочность получаемых композитов. В работах [11–13] установлено, что использование в качестве модифицирующей добавки алюмосиликатов кальция позволяет значительно ускорить структурообразование известковой смеси.

В работе предлагается использовать в качестве модифицирующей добавки для разрабатываемой теплоизоляционной ССС смесь гидросиликатов и гидроалюмосиликатов кальция [14, 15]. В качестве рабочей гипотезы принято предположение, что при введении в известковую смесь одновременно гидросиликатов и гидроалюмосиликатов кальция возможно получить вяжущее, позволяю-

щее получить композиты, характеризующиеся улучшенными техническими и эксплуатационными свойствами.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В качестве вяжущих использовали гашеную известь (пушонку) активностью 84%, полученную на Каменском предприятии «Атмис-сахар» для технологических целей, истинной плотностью 2200 кг/м³, насыпной плотностью 480 кг/м³, с удельной поверхностью 1050 м²/кг.

Для приготовления добавки на основе смеси гидросиликатов и алюмосиликатов кальция применяли следующие компоненты:

- жидкое натриевое стекло (ГОСТ 13078);
- технический (очищенный) сульфат алюминия (ГОСТ 12966 с изм. 1,2);
- негашеная известь, полученная на Каменском предприятии «Атмис-сахар» для технологических целей;
- вода дистиллированная.

Пуццоланическую активность материалов определяли методом поглощения извести из известкового раствора. При определении активности материала использовали два титрованных раствора: насыщенный раствор извести и 0,05 н. раствора соляной кислоты. Для приготовления раствора извести в бутыль емкостью 5 л помещали 10 г негашеной извести и заливали ее дистиллированной водой. Полученный раствор взбалтывали несколько раз в сутки. Через 3 суток бутыль вскрывали и отфильтровывали небольшое количество раствора. Затем отбирали 50 мл отфильтрованного раствора и титровали его 0,05 н. раствора соляной кислоты.

Количество содержащегося в 50 мл насыщенном растворе Ca(OH)₂ определяли по формуле:

$$I_o = V_{HCl} T, \quad (1)$$

где V_{HCl} — количество 0,05 Н раствора соляной кислоты, израсходованного на титрование, мл;

T — титр 0,05 Н раствора соляной кислоты, мг/мл.

Раствор извести насыщали до тех пор, пока содержание Ca(OH)₂ в отфильтрованной пробе раствора объемом 50 мл I_o не достигло 53 мг. Массовую концентрацию Ca(OH)₂ C_o (мг/л) в насыщенном растворе определяли по формуле:

$$C_o = \frac{I_o}{V_{p-pa}}, \quad (2)$$

где V_{p-pa} — объем насыщенного раствора извести, отобранного для титрования, равный 50 мл.

Таким образом, полученный насыщенный раствор извести имел концентрацию Ca(OH)₂, рав-

ную 1,06 г/л. Исследуемый материал измельчали в фарфоровой ступке до его прохождения через сито № 008. Затем полученный порошок высушивали до постоянной массы при температуре 100–105°C. Навеску порошка массой в 2 г, отвешенную предварительно на аналитических весах, осторожно засыпали в предварительно вымытую и высушенную емкость объемом 110 мл. Затем при помощи бюретки наливали в емкость 100 мл насыщенного раствора извести. После этого емкость закрывали и энергично взбалтывали, следя за тем, чтобы ко дну емкости не пристала часть исследуемого порошка. В ходе проведения эксперимента емкость периодически взбалтывали.

По истечении 2 суток со времени наполнения емкости из нее осторожно, без встряхиваний, при помощи пипетки отбирали для титрования 50 мл раствора в колбу емкостью 250 мл. Затем содержимое колбы титровали после добавления 2–3 капель индикатора метилового оранжевого раствора 0,05 н. раствором соляной кислоты. Количество содержащегося в растворе Ca(OH)₂ I_i (мг) определяли по формуле:

$$I_i = V_{HCl} T, \quad (3)$$

где V_{HCl} — количество 0,05 Н раствора соляной кислоты, израсходованного на титрование, мл;

T — титр 0,05 Н раствора соляной кислоты, мг/мл.

Количество поглощенной извести Ca(OH)₂ 1 г исследуемого порошка за 2-ое суток A_i (мг) определяли по формуле:

$$A_i = I_o - I_i. \quad (4)$$

По окончании титрования в емкость наливали при помощи бюретки 50 мл насыщенного раствора извести, взбалтывали содержимое в течение 1 мин. После прибавления в цилиндр 50 мл насыщенного раствора извести количество содержащегося в 50 мл полученного раствора Ca(OH)₂ I_{emk} (мг) определяли по формуле

$$I_{emk} = \frac{I_o + I_i}{2}. \quad (5)$$

Эксперимент повторяли через каждые 2 суток, при этом при определении количества поглощенной извести A_i (мг) формула (4) преобразовывалась в формулу:

$$A_i = I_{emk} - I_i, \quad (6)$$

где I_{emk} — количество содержащегося Ca(OH)₂ в 50 мл раствора, полученного в емкости после предыдущего титрования, мг.

Активность материалов А (мг) определяли количеством $\text{Ca}(\text{OH})_2$, которое поглотил 1 г наполнителя за 30 суток:

$$A = \sum_{i=1}^{15} A_i. \quad (7)$$

РЕЗУЛЬТАТЫ

Технология приготовления добавки заключалась в следующем. На первой стадии негашеную известь гасили водой. Затем в эту смесь вливали раствор жидкого стекла, содержащий 122,4 г/л SiO_2 и 47,4 г/л Na_2O . Образовавшуюся пульпу перемешивали в течение 15 минут. Затем отфильтровывали осадок, для чего полученную суспензию обезвоживали, помещая на фильтровальную бумагу. В ходе эксперимента по получению осадка исследовали влияние температурной обработки на синтез гидросиликатов кальция. Для этого изменяли температурные условия, в которых происходили реакции по синтезу гидросиликатов. Результаты проведенных исследований представлены в табл. 1.

При взаимодействии растворов извести и жидкого стекла, не подвергнутых температурной обработке, не наблюдалось образования осадка. Температурная обработка только известкового раствора приводит к образованию незначительного количества осадка, который практически не поддавался

обезвоживанию, что, видимо, свидетельствует о сохранении в суспензии значительной доли не вступившего в реакцию жидкого стекла. Температурная обработка всех рассматриваемых компонентов, участвующих в реакции синтеза добавки на первой стадии, позволяет получить значительное количество осадка. Полученный осадок очень хорошо поддается обезвоживанию, что свидетельствует о незначительном содержании в нем не вступившего в реакцию жидкого стекла. При этом, благодаря нагреву воды, которая используется для гашения извести, в полученным осадке не наблюдается большого количества частиц не вступившей в реакцию извести. Поэтому в дальнейшем была принята следующая технология синтеза добавки на первой стадии – негашеную известь гасили водой, нагретой до 60°C, и полученный раствор доводили до кипения и вливали в него раствор жидкого стекла, нагретый до 60°C.

На второй стадии отфильтрованный осадок обрабатывали 10%-м раствором сульфата алюминия до тех пор, пока pH показатель полученной смеси не опускался до 6,5. Выбор данной величины pH объясняется тем, что при данном значении pH полученная смесь имеет нейтральный характер и, как следствие, дальнейшая реакция по образованию гидросиликатов и гидроалюмосиликатов кальция невозможна. Полученную смесь вновь отфильтровывали. Осадки, образовавшиеся на первой и второй

Таблица 1

Оценка влияния параметров температурной обработки компонентов на характеристики осадка, получаемого на первой стадии синтеза

Параметры температурной обработки			Характеристики осадка
Вода для гашения извести	Известковый раствор	Раствор жидкого стекла	
Отсутствует	Отсутствует	Отсутствует	Осадок отсутствует
60°C	Отсутствует	Отсутствует	Осадок отсутствует
60°C	До кипения	Отсутствует	Наблюдается образование небольшого количества осадка, осадок практически не поддается обезвоживанию
60°C	До кипения	40°C	Наблюдается образование осадка, осадок слабо поддается обезвоживанию
Отсутствует	До кипения	60°C	Наблюдается образование осадка, осадок слабо поддается обезвоживанию, в осадке наблюдается значительное количество не вступившего в реакцию $\text{Ca}(\text{OH})_2$
60°C	До кипения	60°C	Наблюдается выпадение значительного количества осадка, осадок очень хорошо поддается обезвоживанию

СТРОИТЕЛЬНОЕ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ

стадиях, высушивали при 100–105°C в течение 12 часов. Для оценки целесообразности принятой двухстадийной технологии синтеза добавки дальнейшие исследования проводили параллельно для добавок, образовавшихся на первой и второй стадиях.

Добавка, полученная на 1 стадии синтеза, после высушивания представляет собой порошок белого цвета, истинная плотность $\rho_{ист}$ равна 2100 кг/м³, насыпная плотность $\rho_{нас}$ равна 380 кг/м³, удельная поверхность $S_{уд}$, измеренная на приборе ПСХ-12 методом фильтрации газа через пористые тела, равна 680 м²/кг, удельная поверхность $S_{уд}$, определенная на приборе Sorbi – M по многоточечному методу БЭТ, равна 57100 м²/кг.

Добавка, полученная на 2 стадии синтеза, после высушивания представляет собой порошок белого цвета, истинная плотность $\rho_{ист}$ равна 2140 кг/м³, насыпная плотность $\rho_{нас}$ равна 240 кг/м³, удельная поверхность $S_{уд}$, измеренная на приборе ПСХ-12 методом фильтрации газа через пористые тела, равна 1380 м²/кг, удельная поверхность $S_{уд}$, определенная

на приборе Sorbi – M по многоточечному методу БЭТ, равна 163 300 м²/кг.

Оксидный состав добавок, полученных на первой и второй стадиях, представлен на рис. 1.

Анализ данных, представленных на рис. 1, свидетельствует, что в составе модифицирующей добавки, полученной на первой стадии, преобладают оксиды SiO₂, CaO, Na₂O. Данный оксидный состав характерен для гидросиликатов кальция. В составе модифицирующей добавки, полученной на второй стадии синтеза, при сохранении значительной доли оксидов SiO₂, CaO, Na₂O дополнительно появились оксиды Al₂O₃ и SO₃. Это позволяет предположить, что минералогический состав добавки дополнился гипсом и гидроалюмосиликатами кальция.

Для оценки минералогического состава добавок, полученных на первой и второй стадиях синтеза, был проведен их РФА. Рентгенограмма образцов добавки, полученной на первой стадии, представлена на рис. 2. Рентгенограмма образцов добавки, полученной на второй стадии, представлена на рис. 3.

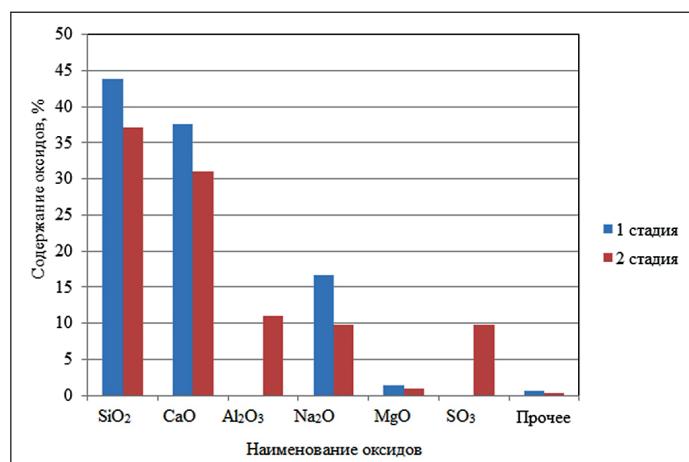


Рис. 1. Оксидный состав добавок, полученных на первой и второй стадиях

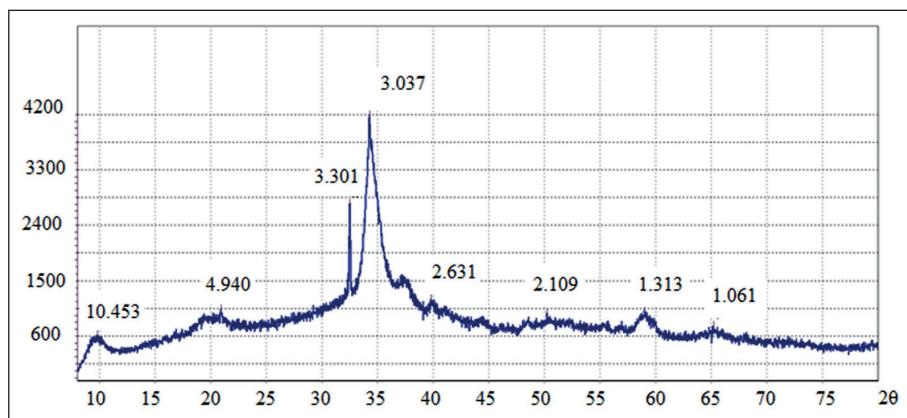


Рис. 2. Рентгенограмма образцов добавки, полученной на первой стадии синтеза

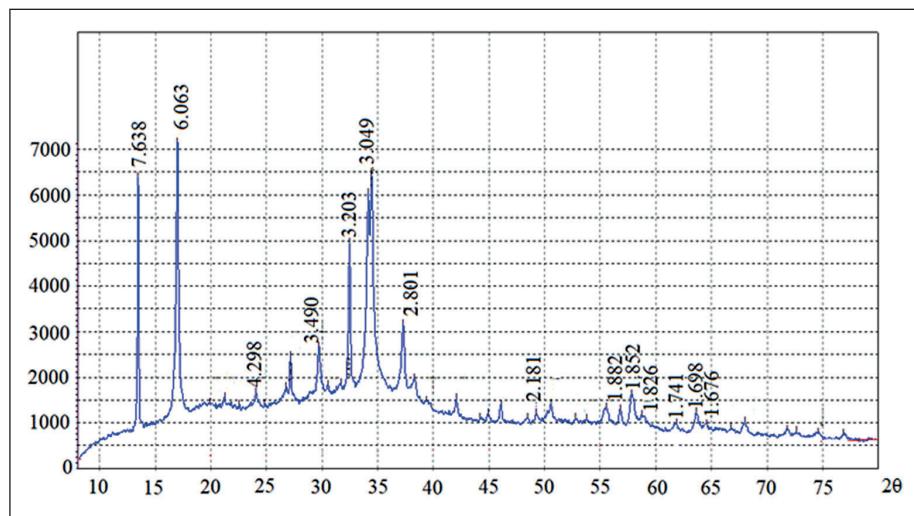


Рис. 3. Рентгенограмма образцов добавки, полученной на второй стадии синтеза

РФА показал, что минералогический состав добавки, полученной на первой стадии, представлен минералами тоберморитовой группы, Å ($d = 3,037$, $d = 3,201$, $d = 1,818$), портландитом, Å ($d = 2,631$, $d = 4,940$, $d = 1,681$), кальцитом, Å ($d = 2,109$, $d = 3,034$, $d = 1,878$).

РФА добавки, полученной на второй стадии, показал, что в ее минералогическом составе сохранились гидросиликаты кальция, представленные минералами тоберморитовой группы, Å ($d = 3,049$, $d = 3,203$, $d = 1,826$, $d = 1,676$) и твердым раствором CSH(B) в виде слабозакристаллизованного геля, Å ($d = 2,181$, $d = 1,882$, $d = 1,741$). Дополнительно в минералогическом составе добавки были обнаружены гипс, Å ($d = 7,638$, $d = 4,298$) и полуводный

гипс, Å ($d = 6,063$, $d = 2,801$, $d = 1,852$, $d = 1,698$). Также учитывая то, что в оксидном составе добавки, полученной на второй стадии синтеза, обнаружено значительное содержание $\text{Al}_2\text{O}_3 - 10,98$, но в результате РФА не было обнаружено минералов, содержащих Al_2O_3 , можно предположить, что в добавке присутствует рентгеноаморфная фаза, содержащая гидроалюминиаты кальция.

На рис. 4 представлены электронно-микроскопические снимки синтезируемых добавок, полученных на 1 и 2 стадии синтеза.

Анализ данных, представленных на рис. 4, свидетельствует, что структура добавки состоит из частиц пластинчатой и игловатой форм различного размера от 10 до 40 нм.

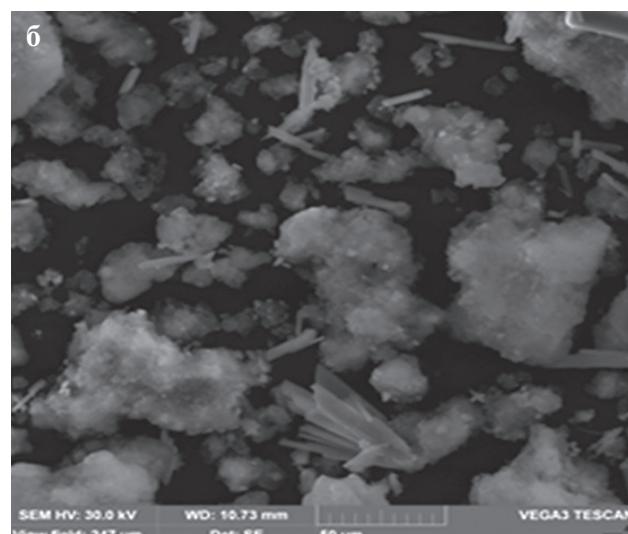
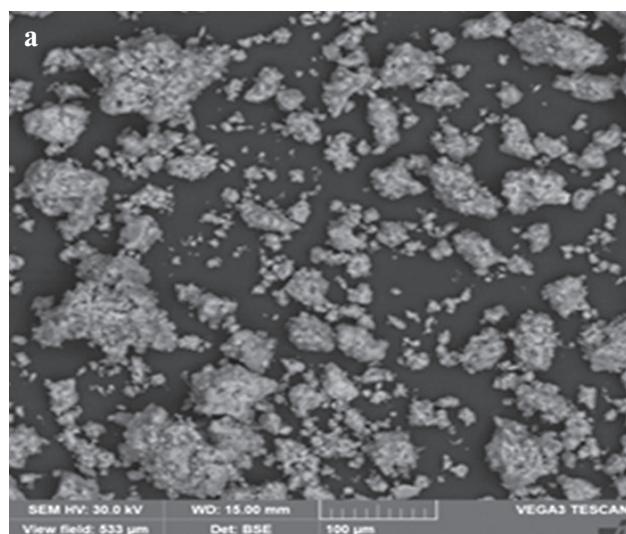


Рис. 4. Электронно-микроскопический снимок добавки: а — полученной на 1 стадии синтеза; б — полученной на 2 стадии синтеза

Учитывая, что высокая пущоланической активность по отношению к вяжущему является одним из основных требований, предъявляемых к модифицирующим добавкам, была оценена пущоланическая активность добавок, полученных на первой и второй стадиях синтеза [16–18].

Установлено, что спустя 30 суток с начала эксперимента пущоланическая активность добавки, полученной на первой стадии синтеза, составила 238,6 мг/г. Пущоланическая активность добавки, полученной на второй стадии синтеза, выше в 3,2 раза и составляет 762,5 мг/г. Увеличение пущоланической активности добавки, получаемой на второй стадии синтеза, можно объяснить появлением в ее составе гидроалюмосиликатов кальция и увеличением удельной поверхности добавки [19, 20].

Эксперимент по определению пущоланической активности для добавок, полученных на первой и второй стадиях, продолжали до того момента, когда количество гидроксида кальция, поглощенного

добавками, не перестало увеличиваться. Добавка, полученная на первой стадии, продолжала активно поглощать $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в течение 40 суток с начала эксперимента, затем скорость поглощения уменьшилась и спустя 90 суток с начала эксперимента активность достигла 285,0 мг/г. Добавка, полученная на второй стадии, продолжала активно поглощать $\text{Ca}(\text{OH})_2$ значительно дольше, вплоть до 90 суток, при этом ее активность достигла 1280,0 мг/г.

Для оценки эффективности применения добавок, полученных на первой и второй стадиях, исследовали кинетику набора прочности при сжатии получаемых с использованием добавок известковых композитов. Содержание добавок, полученных на первой и второй стадиях синтеза, было принято равным 10% от массы извести. Водоизвестковое отношение было принято равным В/И = 1,0. Результаты исследований представлены в табл. 2.

При анализе экспериментальных данных, приведенных в табл. 2, установлено, что введение в из-

Таблица 2
Прочность композитов, МПа

Состав известкового композита	Время, сут.			
	3	7	14	28
Контрольный состав на известковом вяжущем	0,21	0,29	0,58	0,86
Состав с использованием добавки, полученной на первой стадии синтеза	0,33	0,53	1,00	1,33
Состав с использованием добавки, полученной на второй стадии синтеза	0,73	1,15	1,93	2,47

Таблица 3
Технологические и эксплуатационные свойства разработанных теплоизоляционных ССС

Параметр	Величина показателя для состава				
	Состав 1	Состав 2	Прототип 1	Прототип 2	Прототип 3
Средняя плотность покрытия, кг/м ³	580	650	1100	550	1550
Насыпная плотность, кг/м ³	380	440	1100	550	1500
Прочность при сжатии, МПа	3,6	4,1	3,4	3,0	4,0
Расход ССС при нанесении слоя толщиной в 10 мм, кг/м ²	5,9	6,6	12,0	5,5	14,0
Коэффициент теплопроводности, Вт/(м•°C)	0,119	0,137	0,350	0,130	0,400
Коэффициент паропроницаемости, мг/(м•ч•Па)	0,157	0,150	0,100	0,110	0,100
Водоудерживающая способность, %	99,0	99,1	97,0	97,0	97,8
Прочность сцепления с основанием, МПа	0,65	0,71	0,40	0,30	0,40
Морозостойкость, марка	F35	F35	F35	F50	F50
Удобоукладываемость	хорошая	хорошая	хорошая	хорошая	хорошая

вестковый состав разработанных добавок повышает прочность при сжатии получаемых известковых композитов. Введение в состав добавки, полученной на первой стадии синтеза, увеличивает прочность при сжатии образцов спустя 28 суток воздушно-сухого твердения на 54,7% относительно контрольных образцов. Установлено, что в известковых композитах содержание свободной извести составило 49,1%, в композитах с использованием добавки, полученной на первой стадии синтеза, содержание свободной извести составило 40,2%.

Введение в состав добавки, полученной на второй стадии синтеза, увеличивает прочность при сжатии образцов спустя 28 суток воздушно-сухого твердения на 187,2% относительно контрольных образцов. Установлено, что в композитах с использованием добавки, полученной на второй стадии синтеза, содержание свободной извести составило 28,6%.

Представленные данные доказывают целесообразность принятой двухстадийной технологии синтеза.

С использованием разработанной модифицирующей добавки разработаны составы теплоизоляционных ССС для отделки газобетона.

В табл. 3 приведены основные эксплуатационные и технологические свойства теплоизоляционных составов для отделки газобетона на основе разработанных рецептур ССС.

В качестве прототипа 1 выбрана легкая цементная штукатурка «Кнауф GRUNBAND», производимая компанией ООО «КНАУФ ГИПС», в качестве прототипа 2 – теплоизоляционная штукатурка для газобетона «UMKA UF-2», производимая компанией ООО «Экотермогрупп», в качестве прототипа 3 – штукатурка «Известково-цементная» для отделки газобетона фирмы «Боларс».

Анализ данных, приведенных в табл. 3, показал, что разработанные составы теплоизоляционных ССС для отделки газобетона обладают рядом преимуществ по сравнению с аналогами: высокая паропроницаемость, высокая прочность сцепления с поверхностью газобетона, высокая водоудерживающая способность.

ВЫВОДЫ

Предложено использовать в теплоизоляционных ССС модифицирующую добавку, получаемую по двустадийной технологии синтеза. Определен химический и минералогический состав добавок, получаемых на первой и второй стадии синтеза модифицирующей добавки. Установлено, что в оксидном составе добавки, полученной на 1 стадии синтеза, преобладают оксиды: SiO_2 , CaO , Na_2O . Минералогический состав добавки, полученной на 1 стадии синтеза, в основном представлен гидросиликатами тоберморитовой группы. В оксидном составе добавки, полученной на 2 стадии синтеза, при сохранении значительной доли оксидов SiO_2 , CaO , Na_2O дополнительно обнаружены оксиды Al_2O_3 и SO_3 . Минералогический состав добавки, полученной на 2 стадии синтеза, представлен гидросиликатами тоберморитовой группы, гипсом, алюмосиликатами кальция.

Доказана целесообразность принятой двухстадийной технологии синтеза модифицирующей добавки. Определена пущоланической активность добавок, полученных после 1 и 2 стадии, методом поглощения извести из известкового раствора. Установлено, что добавка, полученная после 1 стадии синтеза, характеризуется пущоланической активностью, составляющей 238,6 мг/г. Пущоланическая активность добавки, полученной после 2 стадии синтеза, выше в 3,2 раза и составляет 762,5 мг/г. Установлены закономерности твердения известковых растворов в присутствии добавок, полученных на 1 и 2 стадии синтеза. Выявлено, что введение в состав добавки, полученной на 1 стадии синтеза, повышает прочность при сжатии известковых композитов в 1,55 раза. Введение в состав добавки, полученной на 2 стадии синтеза, повышает прочность при сжатии известковых композитов в 2,87 раза. Подобрана оптимальная концентрация предлагаемой модифицирующей добавки, составляющая 10 % от массы извести.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

- Логанина В.И., Петухова Н.А., Горбунов В.Н., Дмитриева Т.Н. Перспективы изготовления органо-минеральной добавки на основе отечественного сырья // Известия высших учебных заведений. Строительство. 2009. № 9 (609). 36–39.
- Логанина В.И., Макарова Л.В. Штукатурные составы для реставрационных работ с применением окрашенных наполнителей // Региональная архитектура и строительство. 2009. № 1. 38–40.
- Логанина В.И., Кислицына С.Н., Жерновский И.В., Садовникова М.А. Известковые отделочные составы с применением синтезированных алюмосиликатов // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. 2014. № 2. 55–57.
- Grishina A.N., Korolev E.V., Gladkikh V.A. Hydration of Cement in the Presence of Biocidal Modifiers Based on Metal Hydrosilicates. Materials. 2022;15(1):29. <https://doi.org/10.3390/ma15010292>

СТРОИТЕЛЬНОЕ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ

5. Scherb S., Maier M., Beuntner N., Thienel K.-C., Neubauer J. Reaction kinetics during early hydration of calcined phyllosilicates in clinker-free model systems. *Cement and Concrete Research*. 2021; 143: 106382. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2021.106382>
6. Kadri E.-H., Kenai S., Ezziane K., Siddique R., De Schutter G. Influence of metakaolin and silica fume on the heat of hydration and compressive strength development of mortar. *Applied Clay Science*. 2011; 53 (4): 704–708. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2011.06.008>
7. Strokova V.V., Nelubova V.V., Rykunova M.D. Resistance of cement stone in sanitation solutions. *Magazine of Civil Engineering*. 2019; 90 (6): 72–84. <https://doi.org/10.18720/MCE.90.7>
8. Valentina Loganina, Kristina Sergeeva, Roman Fediuk, Sergey Klyuev, Nikolai Vatin and Yuriy Vasilev. Modified Lime Binders for Restoration Work. *Buildings* 2021; 11: 98. <https://doi.org/10.3390/buildings11030098>
9. Laniesse P., Cau Dit Coumes C., Le Saout G., Mesbah A. Understanding the setting and hardening process of wollastonite-based brushite cement. Part 2: Influence of the boron and aluminum concentrations in the mixing solution. *Cement and Concrete Research*. 2021; 140: 106288. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2020.106288>
10. Grishina, A., Korolev, E. Chemical composition of silicate modifier for composite biocidal binder (2016) *AIP Conference Proceedings*. 2016; 1772: 020003. <https://doi.org/10.1063/1.4964525>
11. Loganina V.I., Tarasov R.V., Makarova L.V., Sadovnikova M.A. Composition limy binder with the use of the synthesized aluminosilicates for dry construction blends. *Advanced Materials Research*. 2014; 977: 34–37. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.977.34>
12. Loganina, V., Zhegera, K., Fediuk, R., Zayakhanov, M., Liseitsev, Y. Amorphous Aluminosilicates as a Structure-Forming Additive in Cementitious Systems. *Journal of Materials in Civil Engineering*. 2020; 32(5): 06020004. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)MT.1943-5533.0002995](https://doi.org/10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0002995)
13. Galkin Yu. Yu., Udobodov U.S., Vasil'eva L.V. The phase composition and properties of aluminate cements after early loading. *Magazine of Civil Engineering*. 2017; 75 (7): 114–122. <https://doi.org/10.18720/MCE.75.11>
14. Loganina V., Frolov M., Fediuk R. Developed heat-insulating dry mortar mixes for the finishing of aerated concrete walls. *Magazine of Concrete Research*. 2021; 73(17): 890–903. <https://doi.org/10.1680/jmacr.19.00446>
15. Pachta V. The role of glass additives in the properties of lime-based grouts. *Heritage*. 2021; 4(2): 906–916. <https://doi.org/10.3390/heritage4020049>
16. Grishina A.N., Eremin A. V. Effect of barium hydrosilicates on the early hydration rate of Portland cement. *Inorganic Materials*. 2016; 52 (9): 973–977. <https://doi.org/10.1134/S0020168516090077>
17. Логанина В.И., Давыдова О.А., Симонов Е.Е. Влияние активации диатомита на свойства известковых композиций // Известия высших учебных заведений. Строительство. 2011. № 3 (6). 20–23.
18. Centauro I., Cantisani E., Grandin C., Salvini A., Vettori, S. The Influence of Natural Organic Materials on the Properties of Traditional Lime-Based Mortars. *International Journal of Architectural Heritage*. 2017; 11 (5): 670–684. <https://doi.org/10.1080/15583058.2017.1287978>
19. Elert K., García Sánchez R.M., Benavides-Reyes C., Linares Ordóñez F. Influence of animal glue on mineralogy, strength, and weathering resistance of lime plasters. *Construction and Building Materials*. 2019; 226: 625–635. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.07.261>
20. Brzyski P. The influence of gum arabic admixture on the mechanical properties of lime-metakaolin paste used as binder in hemp concrete. *Materials*. 2021; 4(22): 6775. <https://doi.org/10.3390/ma14226775>

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Логанина Валентина Ивановна – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой «Управление качеством и технологии строительного производства» Пензенского государственного университета архитектуры и строительства, Пенза, Россия, loganin@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7532-0074>

Фролов Михаил Владимирович – кандидат технических наук, доцент кафедры «Теплогазоснабжение и вентиляция» Пензенского государственного университета архитектуры и строительства, Пенза, Россия, mihail-frolov@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7065-2790>

ВКЛАД АВТОРОВ

Логанина В.И. – написание статьи, научное редактирование текста, выявление зависимостей.

Фролов М.В. – подготовка образцов, диспергирование материала, определение удельной поверхности, расчет активности добавки, сбор, анализ и обработка полученных результатов, написание статьи.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Статья поступила в редакцию 25.04.2021; одобрена после рецензирования 23.05.2022; принята к публикации 30.05.2022.

In-situ transmission electron microscopy investigation on the evolution of Pt nanocrystals in oxidizing and reducing atmospheres

Qinglin Liu, Huanyu Ye, Zhihong Zhang, Rongming Wang*,

University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China

* Corresponding author: e-mail: rmwang@ustb.edu.cn

ABSTRACT: Metal nanocrystals exhibit unique properties due to their high surface-to-volume ratio and have great potential for applications in the fields of electronics, magnetics, optics and catalysis. However, their high specific surface area leads to easy coarsening in operation, which may greatly degrade their performances, especially when they are exposed to various chemical environments or at high temperatures. Therefore, the direct visualization of nanocrystals' structural evolution when they are coarsening is crucial to gain insight into the mechanism and develop more effective means to improve the size stability of nanocrystals. In this work, we investigated the structural evolution of Pt nanocrystals with sizes of ~4 nm on SiN_x film in both oxidizing and reducing atmospheres at a moderate temperature (300°C) in the aberration-corrected environmental transmission electron microscopy (ETEM). The sizes of nanocrystals remain almost unchanged when annealed in the oxygen atmosphere with volatile PtO_x formation on the surface, hindering nanocrystals sintering and leading to Pt loss. On the other hand, obvious coarsening of nanocrystals resulting from Ostwald-ripening and nanocrystal migration and coalescence was observed in the reducing atmosphere. Our findings reveal the dynamic structural evolution of nanocrystals in different atmospheres and provide possible ways to improve the size stability of nanocrystals.

KEYWORDS: nanocrystal, in-situ transmission electron microscopy (TEM), structural evolution, size stability, atmosphere.

ACKNOWLEDGMENT: This work was supported by Beijing Natural Science Foundation (Grant No. 2212034), the National Natural Science Foundation of China (Nos. 51971025 and 12034002), and the Fundamental Research Funds for the Central Universities (06108248, 06500235).

FOR CITATION: Qinglin Liu, Huanyu Ye, Zhihong Zhang, Rongming Wang. In-situ transmission electron microscopy investigation on the evolution of Pt nanocrystals in atmosphere. *Nanotechnologies in Construction*. 2022; 14(3): 198–204. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2022-14-3-198-204>. – EDN: DRKXKU

INTRODUCTION

The size of metal nanocrystals is one of the key factors determining their physical and chemical properties and applications in the fields of electronics, magnetics, optics, and catalysis.^{1–5} Many strategies have been proposed to prepare small nanocrystals successfully, whereas their high specific surface area also leads to easy coarsening in operation which may significantly degrade their performance, especially when they are exposed to some chemical environments or at high temperatures.^{6–8} Therefore, the size control of nanocrystals is of great significance not only in the synthesis process but also in the specific operational environment.

The prerequisite of realizing the size control is to achieve a detailed understanding of the influence factors and mechanisms that govern the nanocrystal coarsening. Extensive ex-situ experiments have been carried out, which characterize the structure and size of the nanocrystals before and after the treatment in certain environments to deduce the physical process of coarsening, providing a lot of useful information to understand the coarsening.^{9, 10} However, there are always inconsistencies between different experimental results and deviations of experimental results from predicted models. Therefore, ex-situ experiments could not give an unambiguous physical picture of coarsening.^{11, 12} In-situ techniques could provide an ideal platform to perform direct observations of dynamic

structural evolution and properties changes in various surroundings.¹³ Environmental transmission electron microscopy (ETEM) is one of the most effective in-situ techniques to study the nanocrystal shape, size and structures in various gas environments and can obtain real-time and dynamic evolution data at the atomic scale.^{14–17}

In this work, we in-situ investigated the evolution of the Pt nanocrystals in both reducing and oxidizing atmospheres at a 300°C by ETEM. Several works have studied the coarsening phenomenon of Pt nanocrystals supported by oxide substrate and carbon in different gas atmospheres. In all these studies, the substrates can strongly interact with Pt nanocrystals or even react with them and thus influence their coarsening behaviors.^{18–20} But the effects of substrates were always not taken into consideration when they discussed the results and thus inconsistent conclusions were obtained.²¹ In this work, we selected SiN_x film as the substrate, which is chemically stable and inert, and thus it has negligible effects on coarsening.

Our in-situ TEM observation found that in the oxidizing atmosphere, a PtO_x shell may form on the surface of nanocrystals which can greatly restrain the migration and coarsening of the nanocrystal. Therefore, the nanocrystals annealed in O₂ exhibited high size stability. By contrast, the nanocrystals coarsened obviously when they were annealed in the reducing atmosphere where Ostwald-ripening, and migration and coalescence of nanocrystals occurred. Our direct observations of the dynamic evolutions of nanocrystal size and structure can give useful information to deeply understand the coarsening phenomenon of metal nanocrystals, and propose possible strategies to improve the size stability of nanocrystals.

METHODS AND MATERIALS

The ETEM FEI Titan G2 80–300 kV equipped with objective lens spherical aberration corrector was applied to investigate the evolution of Pt nanocrystals in different atmospheres. The Pt nanocrystals were prepared by heating the chloroplatinic acid (H₂PtCl₆) precursor at an elevated temperature in ETEM. In a typical experiment, 1 g H₂PtCl₆ (AR, Pt ≥ 37.5%) was dissolved in 50 mL ethanol and dispersed onto a heating chip with SiN_x film. After being dried for 24 hours in vacuum, the H₂PtCl₆ crystals precipitated out on the SiN_x film and then were loaded at a heating holder. The sample loading area of the heating chip is 75 μm in diameter with 22 holes covered with porous SiN_x film, as shown in Fig. 1a–c. The temperature was elevated to 300°C with a heating rate of and then kept at 300°C for 2 hours. The 200 Pa 20% H₂/Ar and pure O₂ environments were applied respectively at different heating processes. The in-situ observation was recorded by a dynamic camera with 4096×4096 pixels under adjustable integration time from 0.1 to 5.0 s. Statistical analysis was carried out by OriginPro Learning Edition

software. The statistical results were expressed as the mean standard deviation values and tested by t-test. The quantified average size for each set of data was confirmed to be a normal distribution. A *p*-value of < 0.05 was considered to be statistically significant.

RESULTS

The typical H₂PtCl₆ crystals precipitated out on SiN_x film at room temperature are shown in Fig. 1d. It is found that the H₂PtCl₆ crystals with a size of about 100 nm are more likely to form around the SiN_x film-free area. The zoom-in bright-field image of the H₂PtCl₆ crystal reveals a nonuniform mass and diffraction contrast as shown in Fig. 1e. It is implied that the existence of crystal defects and depressed surface in the crystallite.

The corresponding H₂PtCl₆ crystal space group is *Fm*̄*3m* and stands along the [001] direction with exposed {100} facets as confirmed by the previous work.¹⁷ The energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS) elemental mappings of H₂PtCl₆ crystal were obtained by scanning TEM (STEM) mode. As shown in Fig. 1f, g, the crystallite exhibits a uniform distribution of Pt and Cl elements.

Then we heated the system with a heating rate of 1.0 °C/s and then kept the temperature at 300°C for 2 hours in different atmospheres. In both the oxidizing and reducing gas environments, the H₂PtCl₆ precursor started to decompose and form Pt nanocrystals when the temperature was up to 270°C. The detailed process of decomposition of solid-phase H₂PtCl₆ precursor, the nucleation and early-stage growth of Pt nanocrystals have been studied in our previous work.¹⁷ Here we intend to investigate the size stability of Pt nanocrystals in atmospheres, and so we focus on the size and structure evolution of Pt nanocrystals during the annealing process at 300°C.

The oxidizing atmosphere was applied by introducing 200 Pa O₂ to the ETEM. Fig. 2a displays the ETEM image acquired when the temperature just reached 300°C, showing the almost uniformly distributed Pt nanocrystals. The inserted statistical particle size distribution (PSD) shows a single-peak profile and most of the Pt nanocrystals are 2~5 nm in size. The calculated average size is 3.5±1.1 nm. Upon in-situ annealing in this oxidizing atmosphere for 60 min, the average nanocrystal size is found to remain nearly unchanged as shown in Fig. 2b, c. Besides, we can see the positions of the Pt nanocrystals barely change by comparing these images. These results imply that under this oxidizing environment (200 Pa O₂, 300°C), the nanocrystals can maintain their size and their diffusion on the substrate is largely hindered as well.

In the case of the reducing atmosphere, we introduced 200 Pa 20% H₂/Ar into the ETEM and followed the same experimental procedure. Fig. 2d shows the Pt nanocrystals at the beginning of annealing in the reducing gas. Most nanocrystals were in the size of 3~6 nm and some larger

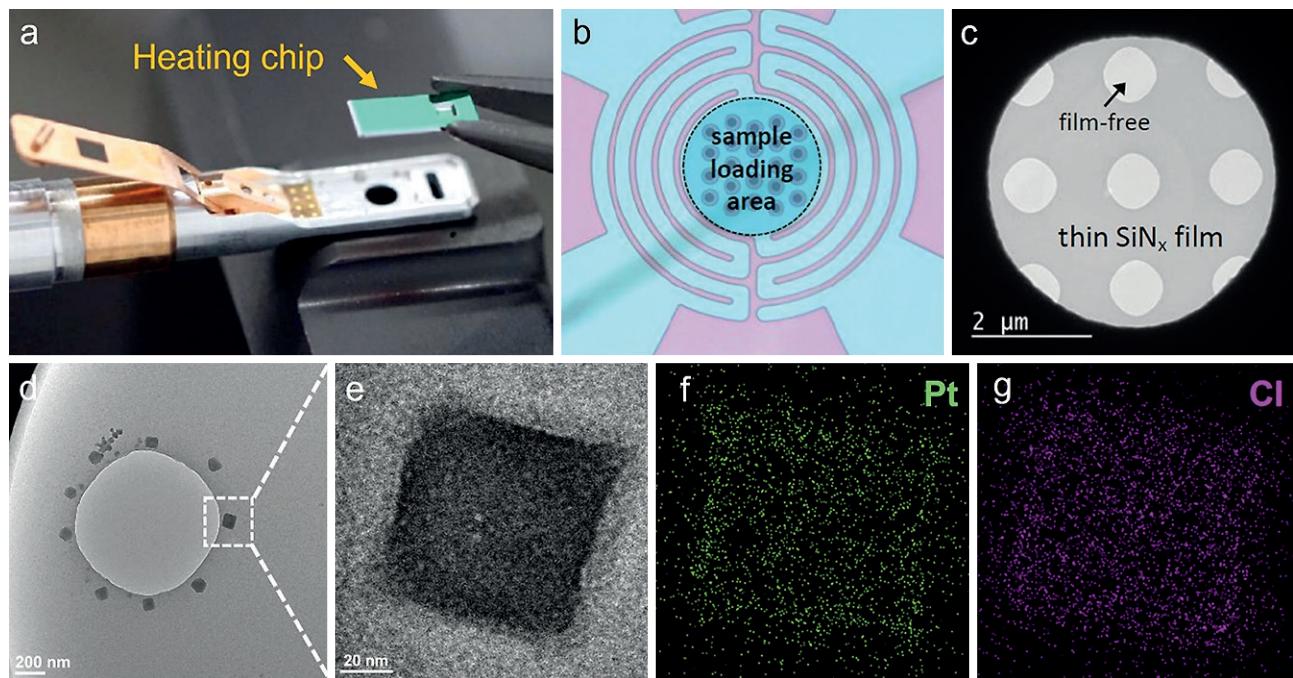


Fig. 1. Scheme of the heating holder and heating chip (a); Morphology of sample loading area and thin SiN_x film of a heating chip (b, c); TEM images (d, e) and EDS mappings (f, g) of the H₂PtCl₆ crystal.

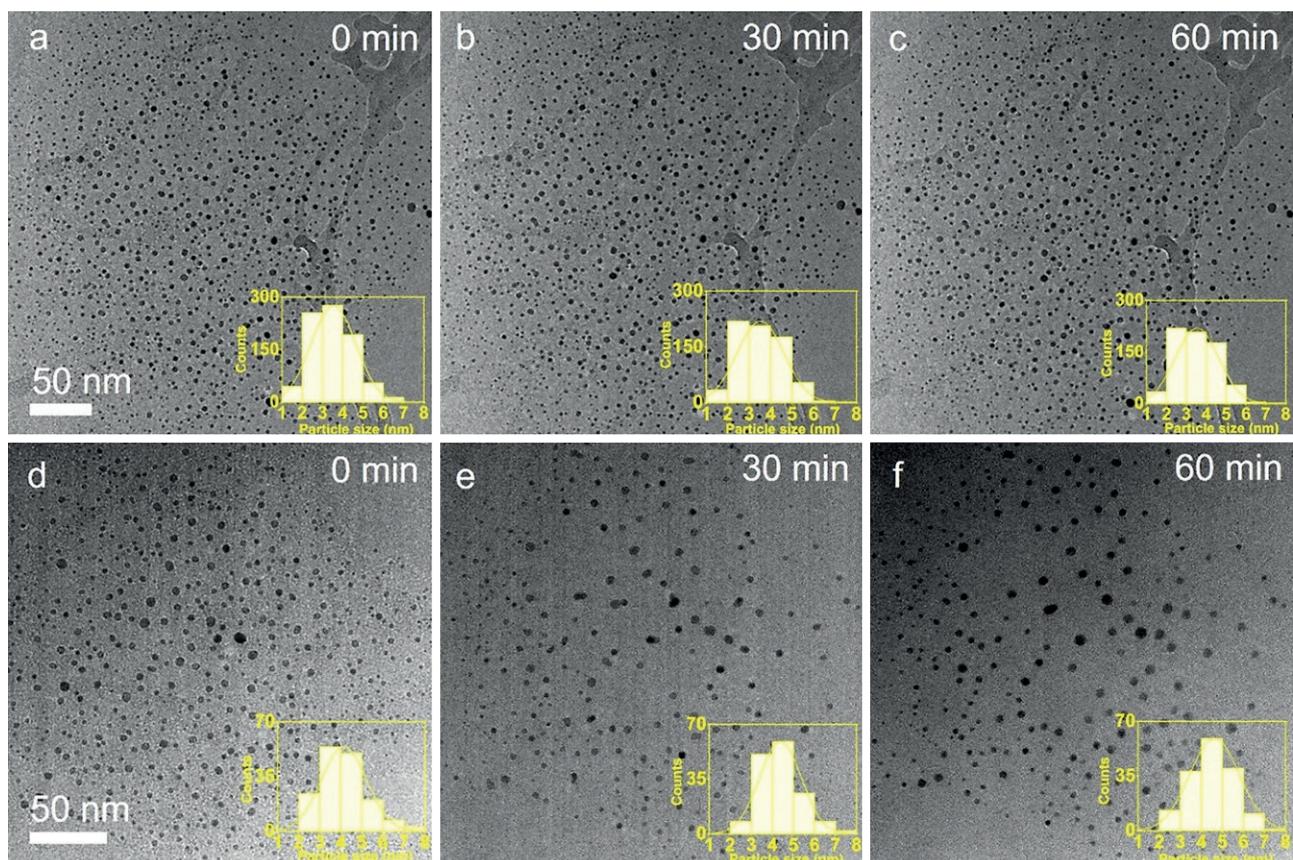


Fig. 2. In-situ TEM images of Pt nanocrystals annealed in O₂ environment (a–c) and in H₂/Ar environment (d–f) for different annealing times. Inset: particle size distribution.

nanocrystals can also be observed. The counted PSD still showed a single-peak profile, and the calculated average size of 150 counted nanocrystals was 4.1 ± 1.0 nm. Compared with the nanocrystals treated in O_2 , this larger average nanocrystal size indicates that nanocrystal coarsening may already occur in the preceding heating-up process in the reducing atmosphere. We also calculated the nanocrystal density before the annealing process, which was 9.1×10^{-3} n • nm⁻². After annealing for 30 min, the average nanocrystal size and density obviously changed (Fig. 2e). The calculated average size of nanocrystals was 4.4 ± 1.0 nm with an increase of 7.3% and particle density was 5.2×10^{-3} n • nm⁻², which decreased by 42.9%. By the PSD results, we can find the proportion of nanocrystals with size in the range of 2~4 nm decreased from 51.2% (Fig. 2d) to 38.3% (Fig. 2e), while the one with a size larger than 5 nm increased from 19.2% to 23.4%. The ETEM image and statistical results indicate that after the 30 min annealing in the reducing atmosphere, the nanocrystals coarsened by Ostwald-ripening, where small nanocrystals were eaten by the larger ones. Also, we can observe in the ETEM image that two neighboring large nanocrystals migrated toward each other and coalesced (Fig. 2d,e). For the further 30 min annealing, the average

size of nanocrystals increased a little by 12.2% and the nanocrystal density had hardly changed (Fig. 2f).

Above studies of the Pt nanocrystal coarsening phenomenon were performed over a large region that contained a large number of nanocrystals and by statistical results. We have achieved a primary understanding of the nanocrystal coarsening behaviors in both oxidizing and reducing atmospheres. Next, in order to get a deeper insight into the atomic structural evolution of the nanocrystal coarsening process, we applied in-situ high-resolution TEM (HRTEM) observation to reveal the atomic structural evolution of the nanocrystal coarsening process under O_2 and 20% H_2 /Ar environments.

As shown in Fig. 3a-c, we traced three nanocrystals and recorded an in-situ HRTEM image under the 200 Pa O_2 at 300°C. The clear lattice fringes on the three particles can be identified as Pt {111} or {200} crystal planes. In addition, we found that there were several orientations in one nanocrystal (for example, the nanocrystal marked by the number 2, 2# nanocrystal), implying a polycrystalline structure as shown in Fig. 3a. 3# nanocrystal had a cashew-like morphology which may form by the aggregation of two nanocrystals during the heating stage. As the annealing proceeded, we found that there was an

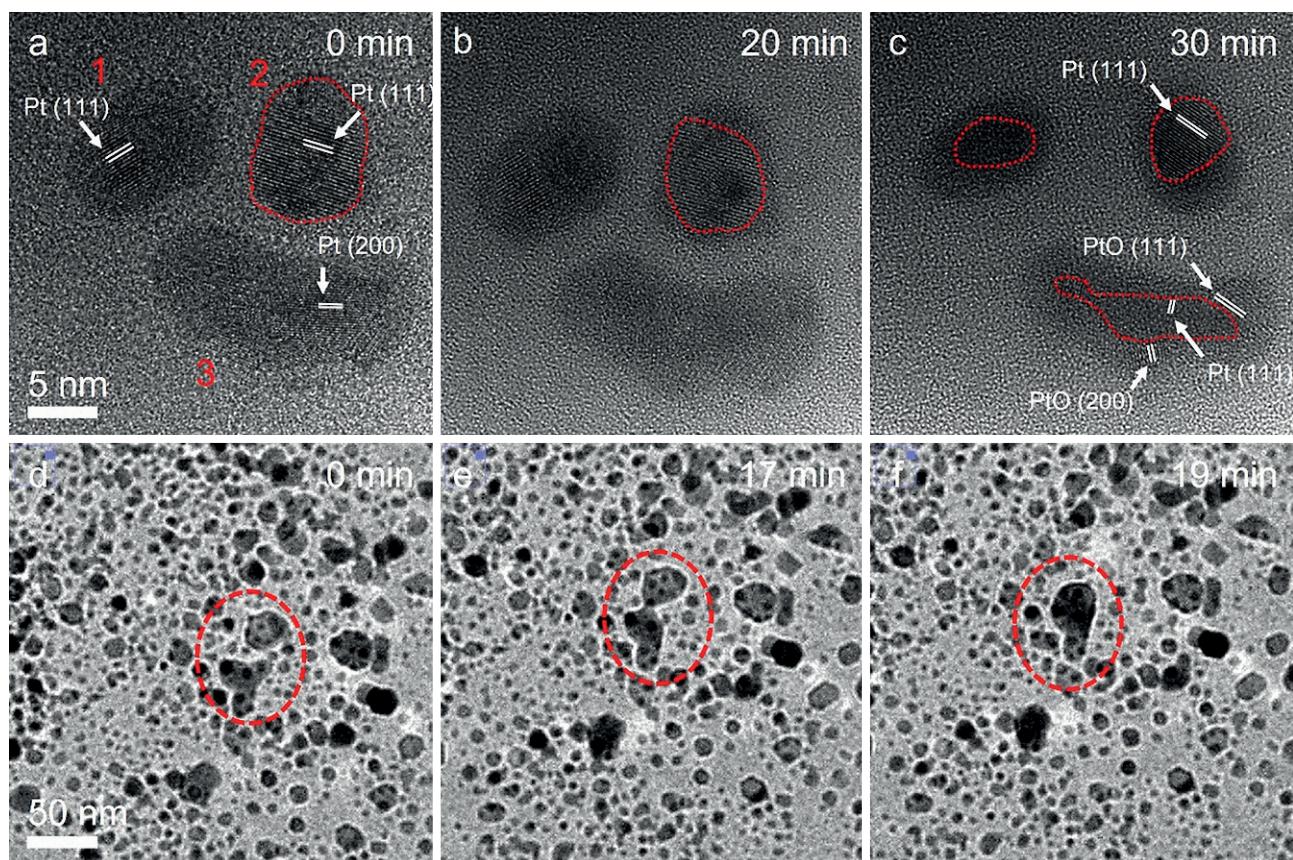


Fig. 3. In-situ HRTEM images of Pt nanocrystals annealed in O_2 (a-c) and in H_2 /Ar (d-f) for different times.

amorphous shell structure with a weaker phase-contrast formed on the Pt nanocrystal surface (Fig. 3b) and further annealing led to the thickening and crystallizing of the shell structure (Fig. 3e). Fringes in the crystallized shell structure on 3# nanocrystal can be identified as the $\text{PtO}_{\frac{1}{2}}$ and {200} crystal planes (ICSD PDF#47-1171). Accordingly, we can speculate that the amorphous shell is also the Pt oxide, where the introduction of the O element into the Pt lattice obviously weakens the phase contrast.

It is worth noting that the coalescence and aggregation were not observed in this case, which can be ascribed to the Pt oxide formation on the nanocrystal surface. What's more, as the annealing continued, the nanocrystal size decreased a little (Fig. 3e), resulting from the volatility of Pt oxide.

We also recorded in-situ HRTEM images of Pt nanocrystals annealed under the 200 Pa 20% H_2/Ar at 300°C (Fig. 3d–f). The nanocrystals exhibited a specific shape morphology, different from those in O_2 environments. As we mentioned above, the Pt nanocrystals were more vulnerable to coarsening under the H_2/Ar environments. As marked with red dash circles in Fig. 3, a complete

migration and coalescence process of nanocrystals was recorded and this behavior can be explained by coalescence and aggregation growth mechanisms. These results again confirmed the coarsening of Pt nanocrystals in the reducing atmosphere.

We further prolonged the annealing time in both oxidizing and reducing atmospheres and characterized the structure of the nanocrystals. After being annealed for 2 hours under O_2 , some Pt nanocrystals were completely transformed into $\text{PtO}_{\frac{x}{2}}$ nanocrystals, and some larger nanocrystals kept an obvious Pt/ $\text{PtO}_{\frac{x}{2}}$ core-shell structure as shown in Fig. 4a. The selected area electron diffraction (SAED) pattern in Fig. 4b revealed the coexistence of a variety of $\text{PtO}_{\frac{x}{2}}$ crystal structures and pure Pt nanocrystal. The $\text{PtO}\#1 \{111\}$ (ICSD PDF#47-1171), $\text{PtO}\#2 \{002\}$ (ICSD PDF#42-0866), $\text{Pt}_3\text{O}_4 \{211\}$ (ICSD PDF#21-1284) and $\text{Pt} \{200\}\{111\}$ (ICSD PDF#04-0802) can be clearly identified. The HRTEM image shows the sub-nanometer-thick $\text{PtO}_{\frac{x}{2}}$ shell was formed on the Pt nanocrystal surface, and the thinnest region only contained a few atomic layers (Fig. 4c). The two nanocrystals in the lower-left corner are attached but not merged under

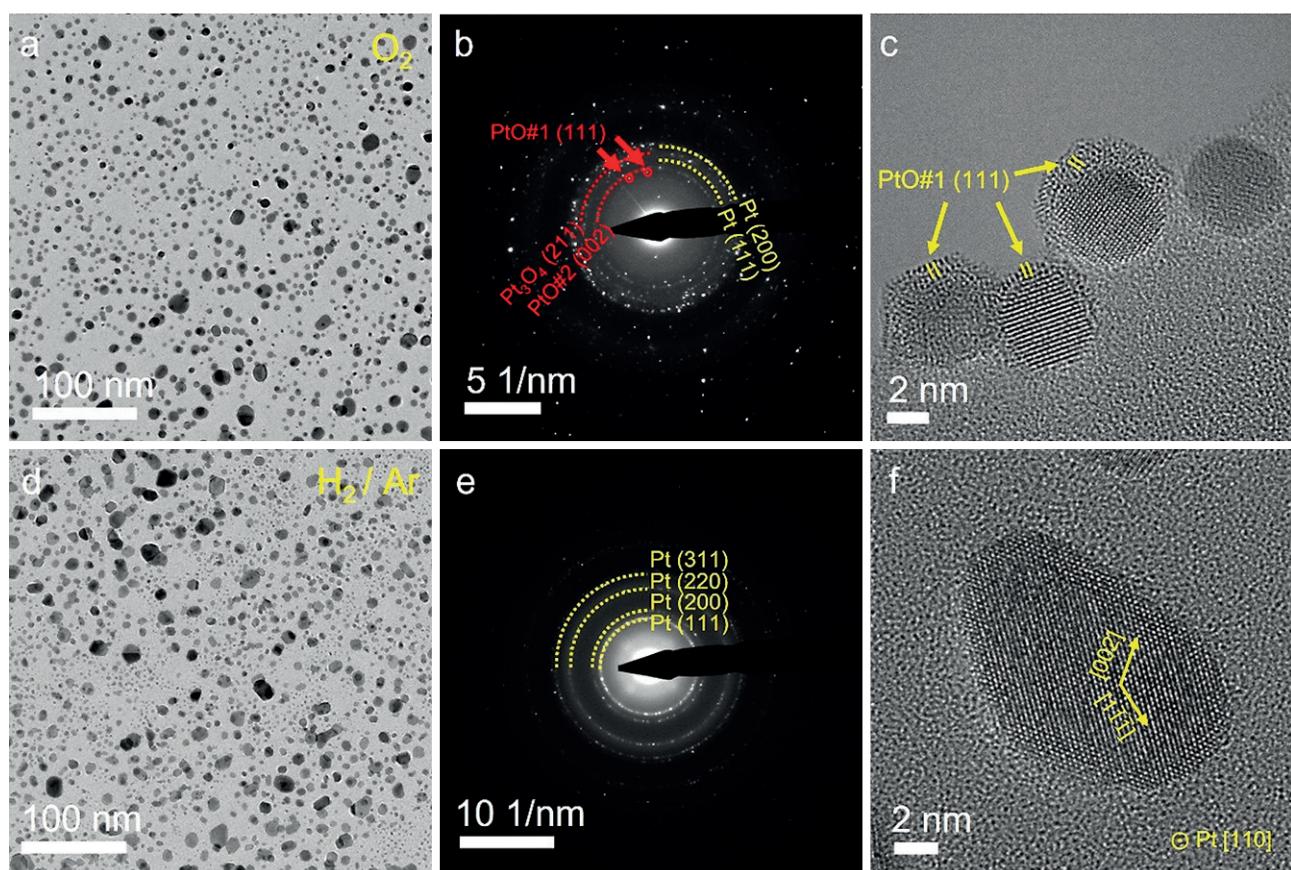


Fig. 4. Atomic structures of Pt nanocrystals annealed for 2 hours in oxidizing (a–c) and reducing atmosphere (d–f). Low-magnification TEM images (a, d) and corresponding SAED patterns (b, e), and HRTEM images (c, f) exhibit the distinct size, structures, and morphologies of nanocrystals annealed in different atmospheres.

the 2 hours of heating. This is possible that the preceding formation of a thin layer of PtO_x blocked the progress of their coalescence.

After heating for 2 hours in a reducing gas environment, the Pt nanocrystals exhibited a specific shape morphology with smooth and flat exposed crystal surfaces, as shown in Fig. 4d. The SAED in Fig. 4e reveals a pure Pt phase formed under the reaction condition. The HRTEM image shows clear lattice fringes and confirms a single crystal structure of Pt nanocrystal along the [110] crystal direction (Fig. 4f).

DISCUSSION

The size stability of Pt nanocrystals in the reaction condition or operational environment depends on many factors, including the temperature, atmosphere, and also the supported substrates. Here the SiN_x film was selected as the supporting substrate of Pt nanocrystals because of the chemical stabilities and inertness which may impose negligible effects on the nanocrystal coarsening process. In this case, we can figure out more reliable influences of the atmosphere. Our results demonstrated that the size of Pt nanocrystal is more stable under an O_2 environment

than in the H_2/Ar environment. This is due to the formation of a thin PtO_x layer in an oxygen environment that could prevent nanocrystals migration and coalescence, even though their thickness is only a few atomic layers. This effect may arise from several reasons: (i) the PtO_x probably has strong interaction with the SiN_x film that greatly reduces the particle mobility; (ii) the PtO_x has a variety of crystal phases that lead to the difficulty of coalescence; (iii) the PtO_x shell also weakens the interaction between different Pt nanocrystals.

CONCLUSION

The Pt nanocrystal with uniform size can be prepared by e-beam reduction and thermal decomposition of solid-state H_2PtCl_6 precursor. The size stability of Pt nanocrystals was in-situ investigated under O_2 and H_2/Ar environments at the temperature of 300°C. The formation of PtO_x shell could effectively reduce the particle migration, coalescence and aggregation phenomena, and thus improve the size stability of Pt nanocrystal. Such an in-situ investigation method can provide a new pathway to investigate the size stability of nanocrystals, which will benefit the design, fabrication, and application of nanocrystals.

REFERENCES

1. Tang, M.; Yuan, W.; Ou, Y.; Li, G.; You, R.; Li, S.; Yang, H.; Zhang, Z.; Wang, Y. Recent Progresses on Structural Reconstruction of Nanosized Metal Catalysts via Controlled-Atmosphere Transmission Electron Microscopy: A Review. *Acs Catal.* 2020; 10 (24): 14419–14450. <https://doi.org/10.1021/acscatal.0c0335>.
2. Roldan Cuenya, B. Metal nanoparticle catalysts beginning to shape-up. *Acc Chem Res.* 2013; 46 (8): 1682–1691. <https://doi.org/10.1021/ar300226p>.
3. Calle-Vallejo, F.; Loffreda, D.; Koper, M. T.; Sautet, P. Introducing structural sensitivity into adsorption-energy scaling relations by means of coordination numbers. *Nat Chem.* 2015; 7 (5): 403–410. <https://doi.org/10.1038/nchem.2226>.
4. Cao, S.; Tao, F. F.; Tang, Y.; Li, Y.; Yu, J. Size- and shape-dependent catalytic performances of oxidation and reduction reactions on nanocatalysts. *Chem Soc Rev.* 2016; 45 (17): 4747–4765. <https://doi.org/10.1039/c6cs00094k>.
5. Haruta, M. Size- and support-dependency in the catalysis of gold. *Catal Today.* 1997; 36 (1): 153–166. [https://doi.org/10.1016/s0920-5861\(96\)00208-8](https://doi.org/10.1016/s0920-5861(96)00208-8).
6. Tao, F. F.; Crozier, P. A. Atomic-Scale Observations of Catalyst Structures under Reaction Conditions and during Catalysis. *Chem Rev.* 2016; 116 (6): 3487–3539, Review. <https://doi.org/10.1021/cr5002657>.
7. Behafarid, F.; Roldan Cuenya, B. Towards the Understanding of Sintering Phenomena at the Nanoscale: Geometric and Environmental Effects. *Top Catal.* 2013; 56 (15–17): 1542–1559. <https://doi.org/10.1007/s11244-013-0149-4>.
8. Bartholomew, C. H. Mechanisms of catalyst deactivation. *Applied Catalysis A: General.* 2001; 212 (1–2): 17–60. [https://doi.org/10.1016/s0926-860x\(00\)00843-7](https://doi.org/10.1016/s0926-860x(00)00843-7).
9. Haruta, M. Catalysis of Gold Nanoparticles Deposited on Metal Oxides. *Cattech.* 2002; 6 (3): 102–115. <https://doi.org/10.1023/a:1020181423055>.
10. Reece, C.; Redekop, E. A.; Karakalos, S.; Friend, C. M.; Madix, R. J. Crossing the great divide between single-crystal reactivity and actual catalyst selectivity with pressure transients. *Nature Catalysis.* 2018; 1 (11): 852–859. <https://doi.org/10.1038/s41929-018-0167-5>.
11. Hansen, T. W.; Delariva, A. T.; Challa, S. R.; Datye, A. K. Sintering of catalytic nanoparticles: particle migration or Ostwald ripening? *Acc Chem Res.* 2013; 46 (8): 1720–1730. <https://doi.org/10.1021/ar3002427>.

12. Yaguchi, T.; Kanemura, T.; Shimizu, T.; Imamura, D.; Watabe, A.; Kamino, T. Development of a technique for in situ high temperature TEM observation of catalysts in a highly moisturized air atmosphere. *J Electron Microsc (Tokyo)*. 2012; 61 (4): 199–206. <https://doi.org/10.1093/jmicro/dfs041>.
13. He, B.; Zhang, Y.; Liu, X.; Chen, L. In-situ Transmission Electron Microscope Techniques for Heterogeneous Catalysis. *Chemcatchem*. 2020; 12 (7): 1853–1872. <https://doi.org/10.1002/cctc.201902285>.
14. Zhu, C.; Liang, S.; Song, E.; Zhou, Y.; Wang, W.; Shan, F.; Shi, Y.; Hao, C.; Yin, K.; Zhang, T.; et al. In-situ liquid cell transmission electron microscopy investigation on oriented attachment of gold nanoparticles. *Nat Commun*. 2018; 9 (1): 421. <https://doi.org/10.1038/s41467-018-02925-6>.
15. Yuan, W.; Zhang, D.; Ou, Y.; Fang, K.; Zhu, B.; Yang, H.; Hansen, T. W.; Wagner, J. B.; Zhang, Z.; Gao, Y.; et al. Direct In Situ TEM Visualization and Insight into the Facet-Dependent Sintering Behaviors of Gold on TiO₂. *Angew Chem Int Ed Engl*. 2018; 57 (51): 16827–16831. <https://doi.org/10.1002/anie.201811933>.
16. Zhu, Y.; Zhao, H.; He, Y.; Wang, R. In-situ transmission electron microscopy for probing the dynamic processes in materials. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2021; 54 (44). <https://doi.org/10.1088/1361-6463/ac1a9d>.
17. Ye, H.; Yang, F.; Sun, Y.; Wang, R. Atom-Resolved Investigation on Dynamic Nucleation and Growth of Platinum Nanocrystals. *Small Methods*. 2022; e2200171. <https://doi.org/10.1002/smtd.202200171>.
18. Simonsen, S. B.; Chorkendorff, I.; Dahl, S.; Skoglundh, M.; Sehested, J.; Helveg, S. Ostwald ripening in a Pt/SiO₂ model catalyst studied by in situ TEM. *J Catal*. 2011; 281 (1): 147–155. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2011.04.011>.
19. Wang, S.; Sawada, H.; Chen, Q.; Han, G. G. D.; Allen, C.; Kirkland, A. I.; Warner, J. H. In Situ Atomic-Scale Studies of the Formation of Epitaxial Pt Nanocrystals on Monolayer Molybdenum Disulfide. *Acs Nano*. 2017; 11 (9): 9057–9067. <https://doi.org/10.1021/acsnano.7b03648>.
20. Jiang, Y.; Wang, Y.; Zhang, Y. Y.; Zhang, Z. F.; Yuan, W. T.; Sun, C. H.; Wei, X.; Brodsky, C. N.; Tsung, C. K.; Li, J. X.; et al. Direct observation of Pt nanocrystal coalescence induced by electron-excitation-enhanced van der Waals interactions. *Nano Res*. 2014; 7 (3): 308–314. <https://doi.org/10.1007/s12274-013-0396-5>.
21. Li, L.; Wang, L. L.; Johnson, D. D.; Zhang, Z.; Sanchez, S. I.; Kang, J. H.; Nuzzo, R. G.; Wang, Q.; Frenkel, A. I.; Li, J.; et al. Noncrystalline-to-crystalline transformations in Pt nanoparticles. *J Am Chem Soc*. 2013; 135 (35): 13062–13072. <https://doi.org/10.1021/ja405497p>.

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Qinglin Liu, Bachelor of Science in Physics, University of Science and Technology Beijing, School of Mathematics and Physics, Beijing, China, s20190793@xs.ustb.edu.cn

Huanyu Ye, Bachelor of Science in Physics, University of Science and Technology Beijing, School of Mathematics and Physics, Beijing, China, b20180341@xs.ustb.edu.cn

Zihong Zhang, Doctor of Philosophy in Physics, Assistant Professor, Beijing Key Laboratory for Magneto-Photoelectrical Composite and Interface Science, Institute for Multidisciplinary Innovation, University of Science and Technology Beijing, Beijing, China, zhzhang@ustb.edu.cn

Rongming Wang, Doctor of Philosophy in Physics, Professor, Beijing Advanced Innovation Center for Materials Genome Engineering, Beijing Key Laboratory for Magneto-Photoelectrical Composite and Interface Science, Institute for Multidisciplinary Innovation, School of Mathematics and Physics, University of Science and Technology Beijing, Beijing, China, rmwang@ustb.edu.cn

CONTRIBUTION OF THE AUTHORS

The authors contributed equally to this article.

The authors declare no conflicts of interests.

The article was submitted 10.05.2022; approved after reviewing 03.06.2022; accepted for publication 07.06.2022.

Исследование эволюции нанокристаллов платины методами просвечивающей электронной микроскопии в окислительной и восстановительной средах

Лю Цинлинь, Йе Хуаньюй, Чжан Чжихун, Ван Жунмин*

Пекинский университет науки и технологии, Пекин, Китай

* Автор, ответственный за переписку: e-mail: rmwang@ustb.edu.cn

ABSTRACT: Нанокристаллы металлов обладают уникальными свойствами благодаря высокому коэффициенту отношения поверхности к объему и обладают большим потенциалом для применения в области электроники, магнетизма, оптики и катализа. Однако их высокая удельная площадь поверхности приводит к быстрому укрупнению в процессе эксплуатации, что может значительно ухудшить их эксплуатационные характеристики, особенно когда они подвергаются воздействию различных химических сред или при высоких температурах. Поэтому прямая визуализация структурной эволюции нанокристаллов при их укрупнении имеет решающее значение для понимания механизма и разработки более эффективных средств для улучшения стабильности размеров нанокристаллов. В этой работе мы исследовали структурную эволюцию нанокристаллов платины (Pt) размером ~4 нм на пленке SiNx как в окислительной, так и в восстановительной среде при умеренной температуре (300°C) с помощью метода просвечивающей электронной микроскопии окружающей среды с поправкой на aberrации (ETEM). Размеры нанокристаллов остаются практически неизменными при отжиге в кислородной атмосфере с образованием летучих PtOx на поверхности, что препятствует спеканию нанокристаллов и приводит к потере Pt. С другой стороны, в восстановительной атмосфере наблюдалось явное укрупнение нанокристаллов в результате созревания по Оствальду, миграции и слияния нанокристаллов. Наши результаты раскрывают динамическую структурную эволюцию нанокристаллов в различных средах и предлагают возможные способы улучшения стабильности размеров нанокристаллов.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: нанокристаллы, просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ), структурная эволюция, стабильность размера, среда.

БЛАГОДАРНОСТИ: Работа выполнена при поддержке Пекинского фонда естественных наук (Грант № 2212034), Национального фонда естественных наук Китая (№ 51971025 и 12034002) и Фондов фундаментальных исследований для Центральных университетов (06108248, 06500235).

ДЛЯ ЦИТИРОВАНИЯ: Лю Цинлинь, Йе Хуаньюй, Чжан Чжихун, Ван Жунмин. Исследование эволюции нанокристаллов платины методами просвечивающей электронной микроскопии в окислительной и восстановительной средах // Нанотехнологии в строительстве. 2022. Т. 14, № 3. С. 198–204. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2022-14-3-198-204>. – EDN: DRKXKU

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Tang, M.; Yuan, W.; Ou, Y.; Li, G.; You, R.; Li, S.; Yang, H.; Zhang, Z.; Wang, Y. Recent Progresses on Structural Reconstruction of Nanosized Metal Catalysts via Controlled-Atmosphere Transmission Electron Microscopy: A Review. *Acs Catal.* 2020; 10 (24): 14419–14450. <https://doi.org/10.1021/acscatal.0c03335>.
2. Roldan Cuenya, B. Metal nanoparticle catalysts beginning to shape-up. *Acc Chem Res.* 2013; 46 (8): 1682–1691. <https://doi.org/10.1021/ar300226p>.
3. Calle-Vallejo, F.; Loffreda, D.; Koper, M. T.; Sautet, P. Introducing structural sensitivity into adsorption-energy scaling relations by means of coordination numbers. *Nat Chem.* 2015; 7 (5): 403–410. <https://doi.org/10.1038/nchem.2226>.
4. Cao, S.; Tao, F. F.; Tang, Y.; Li, Y.; Yu, J. Size- and shape-dependent catalytic performances of oxidation and reduction reactions on nanocatalysts. *Chem Soc Rev.* 2016; 45 (17): 4747–4765. <https://doi.org/10.1039/c6cs00094k>.
5. Haruta, M. Size- and support-dependency in the catalysis of gold. *Catal Today.* 1997; 36 (1): 153–166. [https://doi.org/10.1016/s0920-5861\(96\)00208-8](https://doi.org/10.1016/s0920-5861(96)00208-8).

© Лю Цинлинь, Йе Хуаньюй, Чжан Чжихун, Ван Жунмин, 2022

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ НАНОМАТЕРИАЛОВ

6. Tao, F. F.; Crozier, P. A. Atomic-Scale Observations of Catalyst Structures under Reaction Conditions and during Catalysis. *Chem Rev.* 2016; 116 (6): 3487–3539, Review. <https://doi.org/10.1021/cr5002657>.
7. Behafarid, F.; Roldan Cuenya, B. Towards the Understanding of Sintering Phenomena at the Nanoscale: Geometric and Environmental Effects. *Top Catal.* 2013; 56 (15–17): 1542–1559. <https://doi.org/10.1007/s11244-013-0149-4>.
8. Bartholomew, C. H. Mechanisms of catalyst deactivation. *Applied Catalysis A: General.* 2001; 212 (1–2): 17–60. [https://doi.org/10.1016/s0926-860x\(00\)00843-7](https://doi.org/10.1016/s0926-860x(00)00843-7).
9. Haruta, M. Catalysis of Gold Nanoparticles Deposited on Metal Oxides. *Cattech.* 2002; 6 (3): 102–115. <https://doi.org/10.1023/a:1020181423055>.
10. Reece, C.; Redekop, E. A.; Karakalos, S.; Friend, C. M.; Madix, R. J. Crossing the great divide between single-crystal reactivity and actual catalyst selectivity with pressure transients. *Nature Catalysis.* 2018; 1 (11): 852–859. <https://doi.org/10.1038/s41929-018-0167-5>.
11. Hansen, T. W.; Delariva, A. T.; Challa, S. R.; Datye, A. K. Sintering of catalytic nanoparticles: particle migration or Ostwald ripening? *Acc Chem Res.* 2013; 46 (8): 1720–1730. <https://doi.org/10.1021/ar3002427>.
12. Yaguchi, T.; Kanemura, T.; Shimizu, T.; Imamura, D.; Watabe, A.; Kamino, T. Development of a technique for in situ high temperature TEM observation of catalysts in a highly moisturized air atmosphere. *J Electron Microsc (Tokyo).* 2012; 61 (4): 199–206. <https://doi.org/10.1093/jmicro/dfs041>.
13. He, B.; Zhang, Y.; Liu, X.; Chen, L. In-situ Transmission Electron Microscope Techniques for Heterogeneous Catalysis. *Chemcatchem.* 2020; 12 (7): 1853–1872. <https://doi.org/10.1002/cetc.201902285>.
14. Zhu, C.; Liang, S.; Song, E.; Zhou, Y.; Wang, W.; Shan, F.; Shi, Y.; Hao, C.; Yin, K.; Zhang, T.; et al. In-situ liquid cell transmission electron microscopy investigation on oriented attachment of gold nanoparticles. *Nat Commun.* 2018; 9 (1): 421. <https://doi.org/10.1038/s41467-018-02925-6>.
15. Yuan, W.; Zhang, D.; Ou, Y.; Fang, K.; Zhu, B.; Yang, H.; Hansen, T. W.; Wagner, J. B.; Zhang, Z.; Gao, Y.; et al. Direct In Situ TEM Visualization and Insight into the Facet-Dependent Sintering Behaviors of Gold on TiO₂. *Angew Chem Int Ed Engl.* 2018; 57 (51): 16827–16831. <https://doi.org/10.1002/anie.20181933>.
16. Zhu, Y.; Zhao, H.; He, Y.; Wang, R. In-situ transmission electron microscopy for probing the dynamic processes in materials. *Journal of Physics D: Applied Physics.* 2021; 54 (44). <https://doi.org/10.1088/1361-6463/ac1a9d>.
17. Ye, H.; Yang, F.; Sun, Y.; Wang, R. Atom-Resolved Investigation on Dynamic Nucleation and Growth of Platinum Nano-crystals. *Small Methods.* 2022; e2200171. <https://doi.org/10.1002/smtd.202200171>.
18. Simonsen, S. B.; Chorkendorff, I.; Dahl, S.; Skoglundh, M.; Sehested, J.; Helveg, S. Ostwald ripening in a Pt/SiO₂ model catalyst studied by in situ TEM. *J Catal.* 2011; 281 (1): 147–155. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2011.04.011>.
19. Wang, S.; Sawada, H.; Chen, Q.; Han, G. G. D.; Allen, C.; Kirkland, A. I.; Warner, J. H. In Situ Atomic-Scale Studies of the Formation of Epitaxial Pt Nanocrystals on Monolayer Molybdenum Disulfide. *Acs Nano.* 2017; 11 (9): 9057–9067. <https://doi.org/10.1021/acsnano.7b03648>.
20. Jiang, Y.; Wang, Y.; Zhang, Y. Y.; Zhang, Z. F.; Yuan, W. T.; Sun, C. H.; Wei, X.; Brodsky, C. N.; Tsung, C. K.; Li, J. X.; et al. Direct observation of Pt nanocrystal coalescence induced by electron-excitation-enhanced van der Waals interactions. *Nano Res.* 2014; 7 (3): 308–314. <https://doi.org/10.1007/s12274-013-0396-5>.
21. Li, L.; Wang, L. L.; Johnson, D. D.; Zhang, Z.; Sanchez, S. I.; Kang, J. H.; Nuzzo, R. G.; Wang, Q.; Frenkel, A. I.; Li, J.; et al. Noncrystalline-to-crystalline transformations in Pt nanoparticles. *J Am Chem Soc.* 2013; 135 (35): 13062–13072. <https://doi.org/10.1021/ja405497p>.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Лю Цинлин – бакалавр наук в области физики, Пекинский университет науки и технологии, Школа математики и физики, Пекин, Китай, s20190793@xs.ustb.edu.cn

Е. Хуаньюй – бакалавр наук по физике, Пекинский университет науки и техники, Школа математики и физики, Пекин, Китай, b20180341@xs.ustb.edu.cn

Чжан Чжихун – доктор философии в области физики, доцент, Пекинская ключевая лаборатория магнито-фотоэлектрических композитов и интерфейсов, Институт междисциплинарных инноваций, Пекинский университет науки и технологии, Пекин, Китай, zhzhang@ustb.edu.cn

Ван Жунмин – доктор философии в области физики, профессор, Пекинский Центр передовых инноваций в области геномной инженерии материалов, Пекинская ключевая лаборатория магнито-фотоэлектрических композитов и интерфейсов, Институт междисциплинарных инноваций, Школа математики и физики, Пекинский университет науки и технологии, Пекин, Китай, rmwang@ustb.edu.cn

ВКЛАД АВТОРОВ

Авторы внесли равный вклад в эту статью.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Статья поступила в редакцию 10.05.2022; одобрена после рецензирования 03.06.2022; принятая к публикации 07.06.2022.

Original article

<https://doi.org/10.15828/2075-8545-2022-14-3-205-210>

CC BY 4.0

Influence of nanoadditives on PVC composition properties

Ilnaz I. Zaripov* , Irina N. Vikhareva , Karina A. Mazitova , Ivan N. Shevelev , Aliya K. Mazitova 

Ufa State Petroleum Technological University, Ufa, Russia

* Corresponding author: e-mail: ilnaz.zaripov1996@mail.ru

ABSTRACT: Introduction. In this scientific article a scheme of the no synergistic effect is observedion process is considered. It has been shown that to slow down or suppress the main process occurring in the condensed phase and determining the formation of gaseous fuel several methods can be used: addition of polymers with increased thermal stability; addition of nanoadditives that reduce the amount of gaseous degradation products; introducing nanoadditives that affect the heat capacity or thermal conductivity of the system, thus changing the thermophysical characteristics of the polymer material. At the same time reduced reaction speeds, occurring in the gas phase and supporting the combustion process, can be achieved through reduction of the concentration of combustible gases and inhibition of the reactions responsible for the branching of the combustion chain process. **Methods and materials.** The composition and physical properties of kaolin are given. Kaolin monocrystal is a two-layer aluminosilicate containing water of hydration and consisting of chemically bonded layers of silicon dioxide and hydrated alumina. **Results and discussion.** We have studied the dependence of the attenuation time of a PVC composition on a composition containing from 3 to 10% kaolin. The introduction of kaolin into the PVC compound has led to decrease of decay time from 4.5 to 1 seconds. The effect of the amount of plasticizer on the oxygen index has been studied. We used dibutoxyethyl adipate (DBEA) as a plasticizer. It has good polymer compatibility and is environmentally friendly. The possibility of reducing the content of dibutoxyethyl adipate in the basic formulation of the original plasticate I40-13A by increasing the amount of calcium carbonate was studied, then the performance properties of the resulting compositions were studied. The content of PVC and other components in the basic recipe remained unchanged. Analysis of the data showed that for plasticization of 62% wt PVC contained in I40-13A, 20% wt DBEA is sufficient, while the filler content can be increased at least twice. The oxygen index (OI) value at a component ratio of 20% DBEA + 13.56% CaCO₃ increases by 4 OI units and becomes equal to 29.1%. The dependence of the oxygen index of PVC compound on the composition containing from 5 to 20% kaolin has been studied. The results showed that the oxygen index of plastic compound increases significantly with increasing kaolin content. The OI drops with a decrease in the amount of the introduced, and it remains unchanged with its increase. Thus, the optimal content is 15%. **Conclusion.** Thus, kaolin is a promising, inexpensive and environmentally friendly filler for PVC materials, which effectively reduces their combustibility. The same effect is achieved by increasing the content of calcium carbonate in the original PVC compound formulation. However, no synergistic effect was observed while mixing kaolin and an excess of calcium carbonate.

KEYWORDS: flame retardant nanoadditives, combustion, fire resistance, polymer compositions.

FOR CITATION: Zaripov I.I., Vikhareva I.N., Mazitova K.A., Shevelev I.N., Mazitova A.K. Influence of nanoadditives on PVC composition properties. *Nanotechnologies in Construction*. 2022; 14(3): 205–210. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2022-14-3-205-210>. – EDN: BQNGRC.

INTRODUCTION

Ways to reduce the combustibility of polymeric materials can be considered based on the analysis of the combustion process scheme shown in Fig. 1. Diffusion combustion of polymers is a multi-stage cyclic self-sustaining process in which the interconnected transfer of heat and mass plays a decisive role. The complexity and multi-stage nature of the process make it difficult to study the determining stages, but increase number of possible ways manipulate it. It is possible to influence the

initiation of the process, the propagation of the flame, or the stationary combustion rate to create conditions, which can stop the process or to influence the combustion process in the condensed and gas phases, as well as on their interfaces. In any case, the purpose of the manipulation is to break the cycle of the combustion process in some place. Depending on the place and method of breaking the combustion cycle, in principle, many ways can be proposed for obtaining polymeric materials with reduced combustibility. These paths can be grouped as follows [1–5].

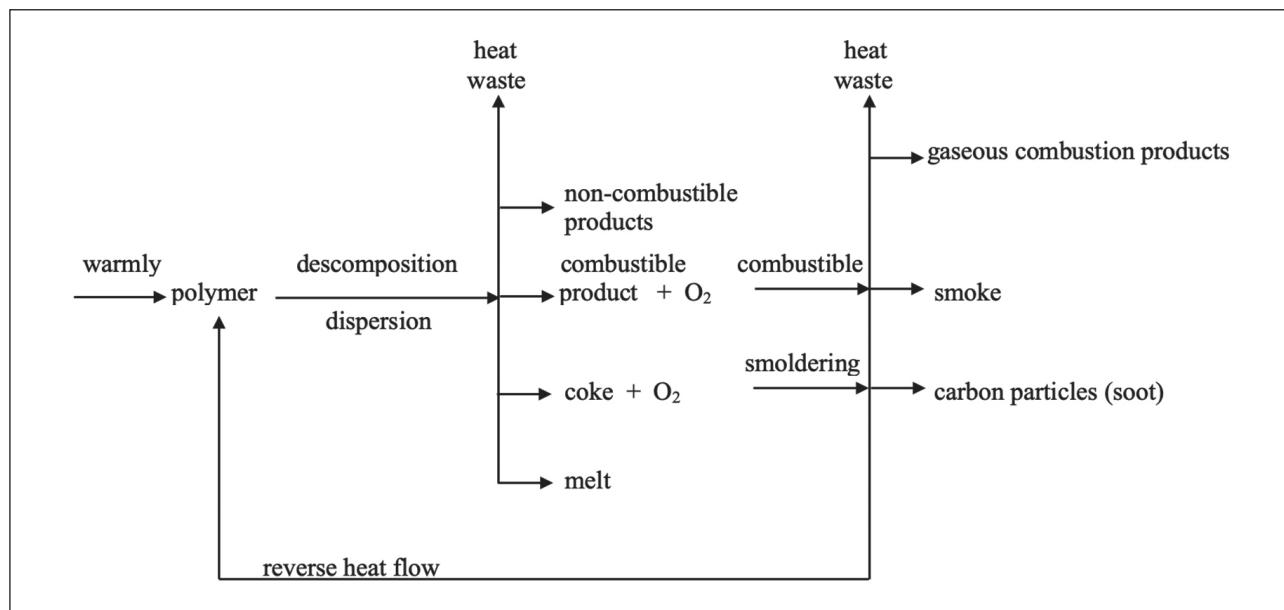


Fig. 1. Scheme of the combustion process of polymers

1. To slow down or suppress thermal degradation leading to polymer gasification, one can use: a) cross-linking agents or ionizing radiation; b) use nanoadditives that reduce the amount of gaseous degradation products, for example, direct the degradation process towards the formation of a non-volatile carbonized residue; c) change the thermophysical characteristics of the polymer material by introducing nanoadditives that affect the heat capacity or thermal conductivity of the system.

2. To reduce the rates of reactions occurring in the gas phase and supporting the combustion process, one can: a) reduce the concentration of combustible gases, for example, using polymers or nanoadditives that decompose with the release of non-combustible and low-combustible products; b) inhibit the reactions responsible for the branching of the combustion chain process, both by chemical action on the active centers of the flame of decomposition products, flame retardant nanoadditives or fragments of polymer chains, and by deactivation of the active centers as a result of collision with aerosol particles formed during gasification and combustion of polymeric materials.

3. A break in the combustion cycle is also possible at the interface between the condensed and gas phases as a result of changes in mass and heat transfer between these phases. This is achieved by preliminary application of a protective coating on the surface or by the formation of a protective surface layer during the thermal decomposition of the polymer material. Coatings can be flame-retardant or non-combustible, preventing ignition of the base polymer material, or heat-insulating, the main purpose of which is to reduce the effect of reverse heat flow from the flame on the material. During thermal decomposition of polymers with an increased tendency to coke formation,

as well as carbon-chain polymers with nanoadditives of phosphorus- or bromine-containing compounds, a vitreous layer or a layer in the form of a solid foam with closed pores is formed on the surface. This protective layer limits the release of combustible products of polymer thermal degradation into the gas phase and reduces the thermal effect on the polymer.

The above list, of course, does not exhaust all possible ways to reduce the combustibility of polymeric materials. These are just the most common ways. The methods used in practice to reduce flammability usually combine elements of various methods listed above [6–10].

For materials based on large-tonnage polymers, mainly polymerization ones – polyolefins, polyvinyl chloride, styrene plastics and other hydrocarbon polymers, the reduction in combustibility is achieved mainly by the introduction of flame retardant fillers.

From the literature data, it is known that natural silicates have been proposed as fillers to reduce the combustibility of polymeric materials [11–14]. However, such a inexpensive, environmentally friendly nanoadditive – like kaolin has not been studied enough. Therefore, this paper presents the results of a study of the possibility of using kaolin as a nanoadditive for flame retardants.

METHODS AND MATERIALS

Kaolin, composition, properties

Kaolin, or white clay ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) is a mineral that is a hydrated aluminum silicate. In practice, two main types of kaolin are used – natural kaolin containing hydrated water, and calcined, dehydrated kaolin. Kaolin

Table 1
Typical chemical composition of kaolin

Element	Compound containing this element	Compound content, %	
		in hydrated kaolin	in calcined kaolin
Silicon	SiO ₂	45.4	52.1–52.9
Aluminum	Al ₂ O ₃	38.8	44.4–45.2
Iron	Fe ₂ O ₃	0.3	Traces
Titanium	Ti ₂ O ₃	1.5	0.8–2.0
Calcium	CaO	0.1	—
Sodium	Na ₂ O	0.1	—
Potassium	K ₂ O	Traces	—
Loss on ignition	H ₂ O	13.8	0.5–0.9

particles of relatively large average size consist of several lamellar flakes interconnected. The smallest fractions are mainly single thin lamellar flakes.

Kaolin containing water of hydration is non-abrasive, chemically resistant, and its particles have a relatively high surface area, which contributes to a sharp increase in the viscosity of the filled compositions. When introducing kaolin into reactive systems, it is necessary to take into account the acidity of the medium it creates. Kaolin containing water of hydration is easily dispersed in most polymers and binders, especially in the presence of dispersing agents or surfactants. When thermosetting (curing) resins reinforced with short fibers are filled with kaolin, the uniformity of their flow improves, which makes it possible to obtain composite materials with more uniform properties.

Calcined (dehydrated) kaolin is noticeable for a significantly higher hardness, and thermo- and thermoplastics based on it have improved electrical characteristics.

Kaolin with a specially treated particle surface is used to provide increased water resistance, improve electrical properties and achieve maximum hardening effect (Table 1).

RESULTS AND DISCUSSION

Kaolin and its influence on the oxygen index

The study of the flammability of PVC compound and its modified compositions showed that when using kaolin as a filler, the fire resistance increases (Table 2).

From the above data, it can be seen that the introduction of kaolin into the PVC compound has led to a decrease in the decay time from 4,5 to 1 seconds.

Two mechanisms have been proposed to reduce the combustibility of polymers modified with silicates. In the first case, the positive effect is due to the formation of a carbonized layer, which affects the mass and heat transfer between the combustion zone and the polymer material.

Table 2
Dependence of decay time on compositions

Composition	Decay time, seconds
PVC compound (original formulation)	4.5
PVC compound + 3% kaolin	1.5
PVC compound + 5% kaolin	1
PVC compound + 10% kaolin	1

Another variant takes into account the catalytic activity of aluminosilicates in the process of thermal degradation of the polymer, which makes it possible to shift the process in the direction of lowering the thermal effect and thereby reduce the maximum heat release rate [15–17].

It can be assumed that in the case under consideration, some of the polyvinyl chloride macromolecules located inside the silicate nanolayers are transformed into a condensed coke-ceramic residue, which is much more thermally stable than conventional carbon coke.

Thus, samples of the developed nanocomposite PVC compounds have an increased coke-forming ability of the "RFH" type – a reduced fire hazard.

It is important to note that in this case, carbamide-containing montmorillonite acts as a flame retardant, which is an environmentally friendly product that does not lead to environmental pollution during thermal exposure and under operating conditions.

At the same time, despite effective coke formation, the maximum level of smoke generation during combustion of PVC nanocomposites does not exceed the level of conventional PVC, and its amount is almost the same in all cases. The results obtained lead to the conclusion about the key role of coke formation of nanocomposites in the mechanism of slowing down their combustion.

Table 3

Effect of DBEA and calcium carbonate on the physical and mechanical properties and fire resistance of PVC compound

Compound	σ , MPa	ϵ , %	σ_{bend} , MPa	T_{br} , °C	Thermal stability, at 200°C, min	OI, %
27% DBEA + 6,56% CaCO ₃ (original formulation)	18.0	180	60.5	-28	60	25
25% DBEA + 8,56% CaCO ₃	16.6	195	41.2	-23	47	28.6
23% DBEA + 10,56% CaCO ₃	17.7	196	49.5	-20	47	27.5
20% DBEA + 13,56% CaCO ₃	20.5	167	137.3	-16	65	29.1

Elemental analysis of the coke residue of PVC compound and nanocomposites based on it for chlorine content showed that the coke residue of nanocomposites contains 2 times more chlorine compared to the original plastic compound, which indicates a decrease in the release of hydrogen chloride during combustion.

These results were confirmed by measuring the mass fraction of hydrogen chloride released during the combustion of PVC compound and nanocomposites based on it according to Interstate standard IEC 60754-1-2015 [18].

Quantity of plasticizers and its influence of the oxygen index

One of the main components of cable compounds is a plasticizer used to impart elastic properties to PVC and increase frost resistance. We used DBEA (dibutoxyethyl adipate) as a plasticizer. It has good polymer compatibility and is environmentally friendly.

Plasticizers have a significant effect on the combustibility of plasticized polymers. Low molecular weight plasticizers, such as dicarboxylic acid esters, found in the plasticized polymer, are released from the polymer film upon contact with a flame and then ignite. The weight loss of the PVC composition due to the decomposition of plasticizers in the temperature range up to 360°C is 1.5 times greater than that of PVC dehydrochlorination [19–23]. Evaporation of plasticizers at elevated temperatures leads to an increase in the concentration of combustible products in the gas phase.

Due to the fact that the fire resistance of PVC-compound directly depends on the content of the plasticizer, it was of interest to study the possibility of reducing the DBEA content in the basic formulation of the initial plastic compound I40-13 by increasing the amount of calcium carbonate, and then to investigate the performance properties of the resulting compositions. The content of PVC and other components in the basic recipe remained unchanged.

The results of the study of physical and mechanical properties and fire resistance of the obtained compositions are given in Table 3.

Table 4

The dependence of the oxygen index of PVC compound on the composition

Compound	Oxygen index, %
PVC compound (original formulation)	25
PVC compound + 5% kaolin	27,5
PVC compound + 10% kaolin	28
PVC compound + 15% kaolin	29,5
PVC compound + 20% kaolin	29
PVC compound + 15% kaolin + 7% CaCO ₃	29,4

Analyzing the data Table 3, it can be said that for the plasticization of 62% wt PVC contained in I40-13A, 20% wt DBEA, while the content of the filler can be increased at least twice. The OI value at a given ratio of components increases by 4 OI units and becomes equal to 29.1%. However, the brittleness temperature decreases with decreasing plasticizer content.

In the future, we investigated the effect of the amount of filler (kaolin) on the fire resistance of PVC compound (Table 4).

The results of studying the fire resistance of composite PVC compound are given in Table 4 show that the oxygen index of plasticate increases significantly with increasing kaolin content. The OI drops with a decrease in the amount of filler introduced, and it remains unchanged with its increase. Thus, the optimal content is 15%.

CONCLUSION

Thus, kaolin is a promising, cheap and environmentally friendly filler for PVC materials, which effectively reduces their combustibility. The same effect is achieved by increasing the content of calcium carbonate in the original PVC compound formulation. With the combined use of kaolin and an excess of calcium carbonate, no synergistic effect is observed.

REFERENCES

1. Aseeva R.M., Zaikov G.E. *Reducing the combustibility of polymeric materials*. Moscow: Knowledge; 1981. 61 p.
2. Weil E., Levchik S. *Flame retardants for plastics and textiles. Practical use*. Munich: Hanser Publishing House; 2009.
3. Glikshtern M. V. Fire Retardants. *Polymer Materials*. 2003; 3: 22–23; 4: 15–18.
4. Khalturinsky N.A., Berlin A.A., Popova T.V. Combustion of polymers and mechanisms of action of fire retardants. *Uspekhi khimii*. 1984; 53(2): 21.
5. Kopylov, V.V. *Polymeric materials with reduced flammability*. Moscow: Chemistry; 1986. 224 p.
6. Gul V.E., Kuleznev V.N. *Structure and mechanical properties of polymers*. Moscow: Ed. Labyrinth; 1994. 367 p.
7. Aseeva R.M., Zaikov G.E. *Combustion of polymeric materials*. Moscow: Nauka; 1981. 280 p.
8. Baratov A.N., Andrianov R.A., Korolchenko A.Ya., Mikhailov D.S., Ushkov V.A., Filin L.G. *Fire hazard of building materials*. Moscow: Stroyizdat; 1988. 380 p.
9. Kodolov V.I. *Combustibility and fire resistance of polymeric materials*. Moscow: Chemistry; 1976. 160 p.
10. Kodolov V.I. *Flame retardants of polymeric materials*. Moscow: Chemistry; 1980. 274 p.
11. Bulakh A.G. *General mineralogy*. St. Petersburg: Publishing House of St. Petersburg. university; 2002. 356 p.
12. Belov N.V. *Essays on structural mineralogy*. M.: Nedra; 1976. 344 p.
13. Katz S., Milevsky D. *Fillers for polymer composite materials*. Moscow: Chemistry; 1981. 736 p.
14. Plotnikova G.V., Egorov A.N., Khaliullin A.K., Gusarova N.K., Shaikhutdinova S.I. Influence of organophosphorus additives and mineral fillers on the combustibility of plastisols. *Fire and explosion safety*. 2002; 11(5): 24–27.
15. Tutorsky I.A., Pokidko B.V. Elastomeric nanocomposites with layered silicates. Properties of nanocomposites. *Rubber and rubber*. 2004; 6: 33.
16. Lanina T.F., Timoshenko V.B. Application of thermal shock-modified phosphogypsum in rubber mixtures filled with light mineral fillers. *Rubber and rubber*. 2003; 4: 21–22.
17. Arkhireev V.P., Gotlib E.M., Ibragimov M.A., Naumov S.V. Nanocomposites based on siloxane rubbers and layered silicates. *Bulletin of the Kazan Technological University*. 2010; 11: 514–518.
18. Vindizheva A.S., Sapaev Kh.Kh., Khashirova S.Yu., Musov I.V., Mikitaev A.K. Polyvinylchloride compound with increased fire resistance. *Science-intensive technologies*. 2012; 1: 27–30.
19. Hiraschler M.M. Thermal decomposition (STA and DSC) of PVC compounds under variety of atmosphere and heating rates. *Polymer Journal*. 1985; 22(2): 153–170.
20. Levchik S.V. Introduction to Flame Retardancy and Polymer Flammability. *Flame Retardant Polymer Nanocomposites*. 2006; 1–29.
21. Shaklein A.A. et al. Two-step gas-phase reaction model for the combustion of polymeric fuel. *Fuel*. 2019; 255(115878).
22. Snegirev A.Y. et al. Autocatalysis in thermal decomposition of polymers. *Polymer degradation and stability*. 2017; 137: 151–161.
23. Edgeriey P.C., Oldland S.R. HCL-bildung beim verbrennung von PVC. *Kunststoffe*. 1980; 70(4): 217–221.

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

- Ilnaz I. Zaripov** – Assistant, Applied and Natural Sciences Department, Ufa State Petroleum Technological University, Ufa, Russia, ilnaz.zaripov1996@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-2051-831X>
- Irina N. Vkhareva** – Assistant, Applied and Natural Sciences Department, Ufa State Petroleum Technological University, Ufa, Russia, irina.vikhareva2009@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-5681-2767>
- Karina A. Mazitova** – student of the department "Water supply and sanitation", Ufa State Petroleum Technological University, Ufa, Russia, mazitova02@list.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1981-8756>
- Ivan N. Shevelev** – student of the department "Motor roads and construction technology", Ufa State Petroleum Technological University, Ufa, Russia, ivanshevelev02@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9353-3241>
- Aliya K. Mazitova** – Dr. Sci. (Chem.), Prof., Head of Applied and Natural Sciences Department, Ufa State Petroleum Technological University, Ufa, Russia, elenaaef@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0003-2304-1692>

CONTRIBUTION OF THE AUTHORS

Ilnaz I. Zaripov – methodology development; participation in the development of the material; writing the draft; follow-on revision of the text.

Irina N. Vikhareva – research concept.

Karina A. Mazitova – collection of materials.

Ivan N. Shevelev – collection of materials.

Aliya K. Mazitova – scientific management; final conclusions.

The authors declare no conflicts of interests.

The article was submitted 15.04.2022; approved after reviewing 11.05.2022; accepted for publication 18.05.2022.

Влияние нанодобавок на свойства ПВХ-композиции

Ильназ Ильгизович Зарипов* , Ирина Николаевна Вихарева , Карина Азатовна Мазитова ,
Иван Николаевич Шевелёв , Алия Карамовна Мазитова 

Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа, Россия

* Автор, ответственный за переписку: e-mail: ilnaz.zaripov1996@mail.ru

АННОТАЦИЯ: Введение. В данной научной статье рассмотрена схема процесса горения. Показано, что для замедления или подавления основного процесса, происходящего в конденсированной фазе и определяющего образование газообразного топлива, можно применять полимеры с повышенной термической стабильностью; использовать нанодобавки, уменьшающие количество газообразных продуктов деструкции; изменять теплофизические характеристики полимерного материала, вводя нанодобавки, влияющие на теплопемкость или теплопроводность системы. Для снижения скоростей реакций, происходящих в газовой фазе и поддерживающих процесс горения, можно уменьшать концентрации горючих газов; ингибиовать реакции, ответственные за разветвление цепного процесса горения. **Методы и материалы.** Приведены состав и физические свойства каолина. Монокристалл каолина представляет собой двухслойный алюмосиликат, содержащий гидратационную воду и состоящий из химически связанных слоев диоксида кремния и гидратированного оксида алюминия. **Результаты и обсуждение.** Нами исследована зависимость времени затухания ПВХ-композиции от состава, содержащего от 3 до 10% каолина. Введение в ПВХ-пластикат каолина привело к уменьшению времени затухания от 4,5 до 1 с. Исследовано влияние количества пластификатора на кислородный индекс. Нами в качестве пластификатора использован дибутилоксигидрапипинат (ДБЭА). Он имеет хорошую совместимость с полимером и является экологически безопасным. Изучена возможность снижения содержания дибутилоксигидрапипината в базовой рецептуре исходного пластика И40-13 за счет повышения количества карбоната кальция, затем исследованы эксплуатационные свойства полученных составов. Содержание ПВХ и остальных компонентов в базовой рецептуре оставалось при этом неизменным. Анализ данных показал, что для пластификации 62 масс.% ПВХ, содержащегося в И40-13А, достаточно 20 масс.% ДБЭА, при этом содержание наполнителя можно увеличивать минимум в два раза. Значение кислородного индекса (КИ) при соотношении компонентов 20% ДБЭА + 13,56% CaCO_3 повышается на 4 единицы и становится равным 29,1%. Исследована зависимость кислородного индекса ПВХ-пластика от состава, содержащего от 5 до 20% каолина. Результаты показали, что кислородный индекс пластика значительно повышается при увеличении содержания каолина. Оптимальным содержанием является 15%, так как при уменьшении количества введенной нанодобавки КИ падает, а при увеличении – остается без изменения. **Заключение.** Таким образом, каолин является перспективным, дешевым и экологически безопасным наполнителем для ПВХ-материалов, который эффективно снижает их горючесть. Такой же эффект достигается при увеличении содержания карбоната кальция в исходной рецептуре ПВХ-пластика. При совместном использовании каолина и избытка карбоната кальция синергического эффекта не наблюдается.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: нанодобавки антиприренов, горючесть, огнестойкость, полимерные композиции.

ДЛЯ ЦИТИРОВАНИЯ: Зарипов И.И., Вихарева И.Н., Мазитова К.А., Шевелёв И.Н., Мазитова А.К. Влияние нанодобавок на свойства ПВХ-композиции // Нанотехнологии в строительстве. 2022. Т. 14, № 3. С. 205–210. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2022-14-3-205-210>. – EDN: BQNGRC.

ВВЕДЕНИЕ

Способы снижения горючести полимерных материалов можно рассмотреть на основе анализа схемы процесса горения, представленной на рис. 1. Диффузионное горение полимеров представляет собой многостадийный циклический самоподдерживающийся процесс, в котором определяющую

роль играет взаимосвязанный перенос тепла и массы. Сложность и многостадийность процесса затрудняют исследование определяющих стадий, однако увеличивают число возможных путей такого воздействия. Действительно, можно влиять на зарождение процесса, на распространение пламени или на стационарную скорость горения для создания условий, способствующих прекращению процесса. Воздей-

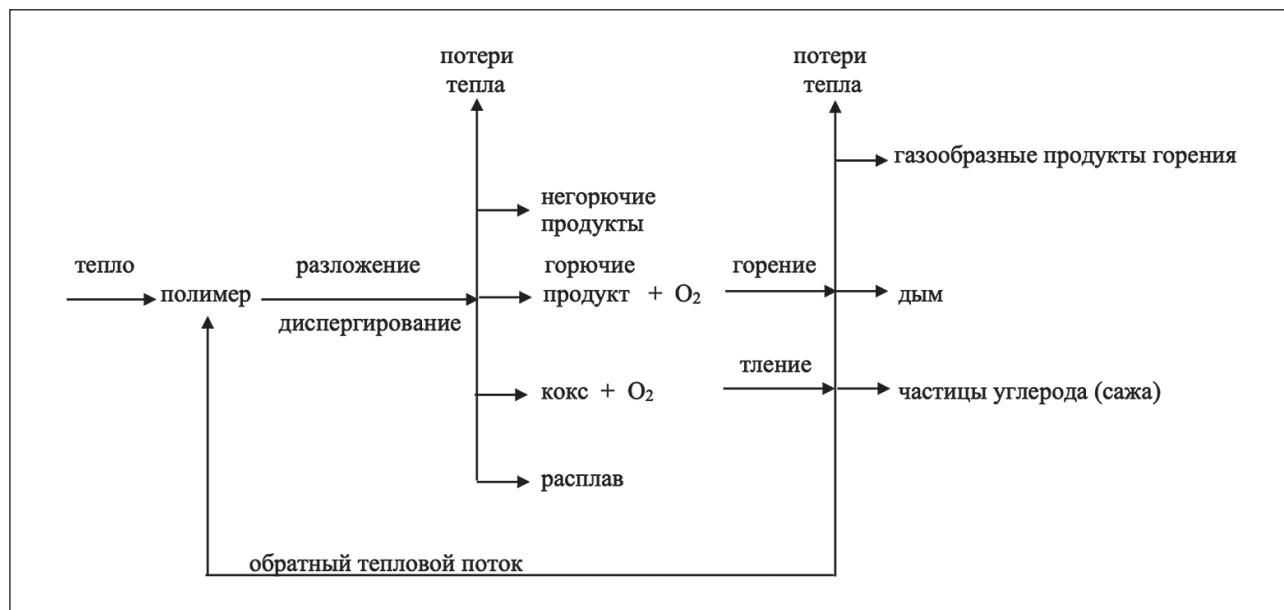


Рис. 1. Схема процесса горения полимеров

ствовать на процесс горения возможно в конденсированной и газовых фазах, а также на поверхности их раздела. В любом случае цель воздействия – разрыв цикла процесса горения в каком-либо месте. В зависимости от места и способа разрыва цикла горения можно, в принципе, предложить множество путей получения полимерных материалов с пониженной горючестью. Эти пути можно сгруппировать следующим образом [1–5].

1. Для замедления или подавления основного процесса, термической деструкции, приводящего к газификации полимера можно: а) применять полимеры с повышенной термической стабильностью, например, полимеры с ароматическими или гетероциклическими звеньями в основной цепи, элементоорганические и галоидсодержащие полимеры либо модифицированные полимеры, создавая сшитые структуры с помощью сшивающих агентов или ионизирующего излучения; б) использовать нанодобавки, уменьшающие количество газообразных продуктов деструкции, например, направляющие процесс деструкции по пути образования нелетучего карбонизированного остатка; в) изменять теплофизические характеристики полимерного материала, вводя нанодобавки, влияющие на теплоемкость или теплопроводность системы.

2. Для снижения скоростей реакций, происходящих в газовой фазе и поддерживающих процесс горения, можно: а) уменьшать концентрации горючих газов, например, используя полимеры или нанодобавки, разлагающиеся с выделением негорючих и малогорючих продуктов; б) ингибировать реакции, ответственные за разветвление цепного процесса

горения как химическим воздействием на активные центры пламени продуктов разложения, замедляющих горение нанодобавок или фрагментов полимерных цепей, так и дезактивацией активных центров в результате столкновения с аэрозольными частицами, образующимися при газификации и горении полимерных материалов.

3. Разрыв цикла горения возможен также на поверхности раздела между конденсированной и газовой фазами в результате изменения массо- и теплообмена между этими фазами. Это достигается предварительным нанесением на поверхность защитного покрытия или образованием защитного поверхностного слоя в ходе термического разложения полимерного материала. Покрытия могут быть трудновоспламеняемыми или негорючими, предотвращающими воспламенение основного полимерного материала или теплоизолирующими, основное назначение которых – ослаблять воздействие на материал обратного теплового потока от пламени. При термическом разложении полимеров, обладающих повышенной склонностью к коксообразованию, а также карбоцепных полимеров с нанодобавками фосфор- или бромсодержащих соединений на поверхности образуется стекловидный слой или слой в виде твердой пены с закрытыми порами. Этот защитный слой ограничивает выход в газовую fazу горючих продуктов термодеструкции полимера и уменьшает тепловое воздействие на полимер.

Приведенный перечень, конечно, не исчерпывает всех возможных путей снижения горючести полимерных материалов. Это лишь наиболее распространенные способы. Применяемые на практике мето-

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ УЧЕНЫХ И СПЕЦИАЛИСТОВ

ды снижения горючести обычно сочетают элементы различных способов, перечисленных выше [6–10].

Для материалов на основе крупнотоннажных полимеров, главным образом, полимеризационных – полиолефинов, поливинилхлорида, стирольных пластиков и других углеводородных полимеров – снижение горючести достигается, главным образом, введением замедляющих горение наполнителей.

Из литературных данных известно, что природные силикаты предложены в качестве наполнителей для снижения горючести полимерных материалов [11–14]. Однако такая дешевая экологически безопасная нанодобавка, как каолин, изучена недостаточно. Поэтому в данной работе приведены результаты исследования возможности использования каолина в качестве нанодобавки антиприренов.

МЕТОДЫ И МАТЕРИАЛЫ

Каолин, состав, свойства

Каолин, или белая глина ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), – минерал, представляющий собой гидратированный силикат алюминия. На практике используют каолин двух основных типов: природный каолин, содержащий гидратную воду, и прокаленный обезвоженный каолин. Частицы каолина относительно больших средних размеров состоят из нескольких пластинчатых чешуек, соединенных между собой. Наиболее мелкие фракции представляют собой, главным образом, единичные тонкие пластинчатые чешуйки.

Каолин, содержащий гидратационную воду, является неабразивным, химически стойким, а его частицы имеют относительно высокую площадь поверхности, что способствует резкому нарастанию вязкости наполненных композиций. При введении каолина в реакционноспособные системы необходимо учи-

тывать кислотность создаваемой им среды. Каолин, содержащий гидратационную воду, легко диспергируется в большинстве полимеров и связующих, особенно в присутствии диспергирующих агентов или поверхностно-активных веществ. При наполнении каолином термореактивных (отверждающихся) смол, армированных короткими волокнами, улучшается равномерность их течения, что позволяет получать композиционные материалы с более однородными свойствами.

Для прокаленного (обезвоженного) каолина характерна значительно более высокая твердость, а термо- и реактопласти на его основе обладают повышенными электрическими характеристиками.

Для обеспечения повышенной водостойкости, улучшения электрических свойств и достижения максимального упрочняющего эффекта используют каолин со специально обработанной поверхностью частиц (табл. 1).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Влияние количества каолина на кислородный индекс

Изучение горючести ПВХ-пластика и его модифицированных композиций показало, что при использовании в качестве наполнителя каолина огнестойкость повышается (табл. 2).

Из приведенных данных видно, что введение в ПВХ-пластикат каолина привело к уменьшению времени затухания от 4,5 до 1 с.

В литературе предложено два механизма снижения горючести полимеров, модифицированных силикатами. В первом случае положительный эффект обусловлен формированием карбонизированного слоя, влияющего на массо- и теплоперенос между зоной

Таблица 1
Типичный химический состав каолина

Элемент	Соединение, в состав которого входит данный элемент	Содержание соединения, %	
		в гидратированном каолине	в прокаленном каолине
Кремний	SiO_2	45,4	52,1–52,9
Алюминий	Al_2O_3	38,8	44,4–45,2
Железо	Fe_2O_3	0,3	Следы
Титан	Ti_2O_3	1,5	0,8–2,0
Кальций	CaO	0,1	–
Натрий	Na_2O	0,1	–
Калий	K_2O	Следы	–
Потери при прокаливании	H_2O	13,8	0,5–0,9

Таблица 2
Зависимость времени затухания от состава композиций

Состав	Время затухания, с
ПВХ-пластикат (исходная рецептура)	4,5
ПВХ-пластикат + 3% каолина	1,5
ПВХ-пластикат + 5% каолина	1
ПВХ-пластикат + 10% каолина	1

горения и полимерным материалом. Другой вариант учитывает каталитическую активность алюмосиликатов в процессе термической деструкции полимера, которая позволяет смещать процесс в сторону понижения теплового эффекта и тем самым уменьшает максимальную скорость тепловыделения [15–17].

Можно предположить, что в рассматриваемом случае часть макромолекул поливинилхлорида, расположенных внутри силикатных нанослоев, трансформируются в конденсированный коксокерамический остаток, гораздо более термостабильный, чем обычный углеродный кокс.

Таким образом, образцы разработанных нанокомпозитных ПВХ-пластикатов обладают повышенной коксообразующей способностью типа «ПП» – пониженной пожароопасности.

Важно отметить, что в данном случае в качестве антиприена выступает карбамидсодержащий монтмориллонит, который является экологически безопасным продуктом, не приводящим к загрязнению окружающей среды при тепловом воздействии и в условиях эксплуатации.

При этом, несмотря на эффективное коксообразование, максимальный уровень образования дыма при горении нанокомпозитов ПВХ не превышает уровень обычного ПВХ, а его количество во всех случаях практически одинаково. Полученные результа-

ты приводят к выводу о ключевой роли коксообразования нанокомпозитов в механизме замедления их горения.

Элементный анализ коксового остатка ПВХ-пластиката и нанокомпозитов на его основе на содержание хлора показал, что коксовый остаток нанокомпозитов содержит в 2 раза больше хлора по сравнению с исходным пластикатом, что свидетельствует о снижении выделения хлористого водорода при горении.

Данные результаты подтверждены при измерении массовой доли хлористого водорода, выделяющегося при горении ПВХ-пластиката и нанокомпозитов на его основе по ГОСТ Р МЭК 60754-1-2015 [18].

Влияние количества пластификаторов на кислородный индекс

Одним из основных компонентов кабельных пластикатов является пластификатор, применяемый для придания ПВХ эластичных свойств и повышения морозостойкости. Нами в качестве пластификатора использован ДБЭА (дибутиксигэтилдицинат). Он имеет хорошую совместимость с полимером и является экологически безопасным.

Пластификаторы оказывают существенное влияние на горючесть пластифицированных полимеров. Низкомолекулярные пластификаторы типа сложных эфиров дикарбоновых кислот, находящиеся в пластифицированном полимере, при контакте с пламенем выделяются из полимерной пленки, а затем воспламеняются. Потери массы ПВХ-композиции вследствие разложения пластификаторов в температурном интервале до 360°C в 1,5 раза больше, чем может дать реакция дегидрохлорирования ПВХ [19–23]. Испарение пластификаторов при повышенных температурах приводит к возрастанию концентрации горючих продуктов в газовой фазе.

В связи с тем, что огнестойкость ПВХ-пластиката напрямую зависит от содержания пластификатора, представляло интерес изучить возможность сниже-

Таблица 3
Влияние ДБЭА и карбоната кальция на физико-механические свойства и огнестойкость ПВХ-пластиката

Состав	$\sigma_{\text{раз}}$, МПа	ϵ , %	$\sigma_{\text{изг}}$, МПа	T_{xp} , °C	Термостабильность, при 200°C, мин	КИ, %
27% ДБЭА + 6,56% CaCO ₃ (исходная рецептура)	18,0	180	60,5	-28	60	25
25% ДБЭА + 8,56% CaCO ₃	16,6	195	41,2	-23	47	28,6
23% ДБЭА + 10,56% CaCO ₃	17,7	196	49,5	-20	47	27,5
20% ДБЭА + 13,56% CaCO ₃	20,5	167	137,3	-16	65	29,1

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ УЧЕНЫХ И СПЕЦИАЛИСТОВ

ния содержания ДБЭА в базовой рецептуре исходного пластика И40-13 за счет повышения количества карбоната кальция, а затем исследовать эксплуатационные свойства полученных составов. Содержание ПВХ и остальных компонентов в базовой рецептуре оставалось при этом неизменным.

Результаты исследования физико-механических свойств и огнестойкости полученных композиций приведены в табл. 3.

Анализируя данные табл. 3, можно сказать, что для пластификации 62 масс. % ПВХ, содержащегося в И40-13А, достаточно 20 масс. % ДБЭА, при этом содержание наполнителя можно увеличивать минимум в два раза. Значение КИ при данном соотношении компонентов повышается на 4 единицы и становится равным 29,1%. Однако температура хрупкости с уменьшением содержания пластификатора уменьшается.

В дальнейшем нами исследовано влияние количества наполнителя (каолина) на огнестойкость ПВХ-пластика (табл. 4).

Результаты изучения огнестойкости композиционного ПВХ-пластика, приведенные в табл. 4, показывают, что кислородный индекс пластика значительно повышается при увеличении содержания каолина. Оптимальным содержанием является 15%, так как при уменьшении количества введенного наполнителя КИ падает, а при увеличении – остается без изменения.

Таблица 4
Зависимость кислородного индекса ПВХ-пластика от состава

Состав	Кислородный индекс, %
ПВХ-пластикат (исходная рецептура)	25
ПВХ-пластикат + 5 % каолина	27,5
ПВХ-пластикат + 10 % каолина	28
ПВХ-пластикат + 15 % каолина	29,5
ПВХ-пластикат + 20 % каолина	29
ПВХ-пластикат + 15 % каолина + 7% CaCO ₃	29,4

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, каолин является перспективным, дешевым и экологически безопасным наполнителем для ПВХ-материалов, который эффективно снижает их горючесть. Такой же эффект достигается при увеличении содержания карбоната кальция в исходной рецептуре ПВХ-пластика. При совместном использовании каолина и избытка карбоната кальция синергического эффекта не наблюдается.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Асеева Р.М., Заиков Г.Е. Снижение горючести полимерных материалов. М.: Знание, 1981. 61 с.
2. Вейл Э., Левчик С. Антиприены для пластмасс и текстиля. Практическое применение. Мюнхен: Изд-во Хансер, 2009.
3. Гликштерн М. В. Антиприены // Полимерные материалы. 2003. № 3. С. 22–23; № 4. С. 15–18.
4. Халтуринский Н.А., Берлин А.А., Попова Т.В. Горение полимеров и механизмы действия антиприренов // Успехи химии. 1984. Т. 53, № 2. С. 21.
5. Копылов В.В. Полимерные материалы с пониженной горючестью. М.: Химия, 1986. 224 с.
6. Гуль В.Е., Кулезнев В.Н. Структура и механические свойства полимеров. М.: Изд. Лабиринт, 1994. 367 с.
7. Асеева Р.М., Заиков Г.Е. Горение полимерных материалов. М.: Наука, 1981. 280 с.
8. Баратов А.Н., Андрианов Р.А., Корольченко А.Я., Михайлов Д.С., Ушков В.А., Филин Л.Г. Пожарная опасность строительных материалов. М.: Стройиздат, 1988. 380 с.
9. Кодолов В.И. Горючесть и огнестойкость полимерных материалов. М.: Химия, 1976. 160 с.
10. Кодолов В.И. Замедлители горения полимерных материалов. М.: Химия, 1980. 274 с.
11. Булах А.Г. Общая минералогия. СПб.: Изд-во СПб. ун-та, 2002. 356 с.
12. Белов Н.В. Очерки по структурной минералогии. М.: Недра, 1976. 344 с.
13. Кац С., Милевски Д. Наполнители для полимерных композиционных материалов. М.: Химия, 1981. 736 с.
14. Плотникова Г.В., Егоров А.Н., Халиуллин А.К., Гусарова Н.К., Шайхутдинова С.И. Влияние фосфорогранических добавок и минеральных наполнителей на горючность пластизолов // Пожаровзрывобезопасность. 2002. Т. 11, № 5. С. 24–27.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ УЧЕНЫХ И СПЕЦИАЛИСТОВ

15. Туторский И.А., Покидько Б.В. Эластомерные нанокомпозиты со слоистыми силикатами. Свойства нанокомпозитов // Каучук и резина. 2004. № 6. С. 33.
16. Ланина Т.Ф., Тимошенко В.Б. и др. Применение модифицированного термоударом фосфогипса в резиновых смесях, наполненных светлыми минеральными наполнителями // Каучук и Резина. 2003. № 4. С. 21–22.
17. Архиреев В.П., Готлиб Е.М., Ибрагимов М.А., Наумов С.В. Нанокомпозиты на основе силоксановых каучуков и слоистых силикатов // Вестник Казанского технологического университета. 2010. № 11. С. 514–518.
18. Виндижева А.С., Сапаев Х.Х., Хаширова С.Ю., Мусов И.В., Микитаев А.К. Поливинилхлоридный пластикат с повышенной огнестойкостью // Наукоемкие технологии. 2012. № 1. С. 27–30.
19. Hiraschler M.M. Thermal decomposition (STA and DSC) of PVC compounds under variety of atmosphere and heating rates. *Polymer Journal*. 1985; 22(2): 153–170.
20. Levchik S.V. Introduction to Flame Retardancy and Polymer Flammability. *Flame Retardant Polymer Nano-composites*. 2006; 1–29.
21. Shaklein A.A. et al. Two-step gas-phase reaction model for the combustion of polymeric fuel. *Fuel*. 2019; 255(115878).
22. Snegirev A.Y. et al. Autocatalysis in thermal decomposition of polymers. *Polymer degradation and stability*. 2017; 137: 151–161.
23. Edgerley P.C., Oldland S.R. HCL-bildung beim verbrennung von PVC. *Kunststoffe*. 1980; 70(4): 217–221.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Зарипов Ильназ Ильгизович – ассистент каф. «Прикладные и естественнонаучные дисциплины», Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа, Республика Башкортостан, Россия, ilnaz.zaripov1996@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-2051-831X>

Вихарева Ирина Николаевна – ассистент каф. «Прикладные и естественнонаучные дисциплины», Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа, Россия, irina.vikhareva2009@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-5681-2767>

Мазитова Карина Азатовна – студент каф. «Водоснабжение и водоотведение», Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа, Россия, mazitova02@list.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1981-8756>

Шевелёв Иван Николаевич – студент каф. «Автомобильные дороги и технология строительного производства», Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа, Россия, ivanshevelev02@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9353-3241>

Мазитова Алия Карамовна – доктор химических наук, профессор, заведующий каф. «Прикладные и естественнонаучные дисциплины», Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа, Россия, elenaASF@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0003-2304-1692>

ВКЛАД АВТОРОВ

Зарипов И.И. – развитие методологии; участие в разработке материала; написание исходного текста; доработка текста.

Вихарева И.Н. – концепция исследования.

Мазитова К.А. – сбор материала.

Шевелёв И.Н. – сбор материала.

Мазитова А.К. – научное руководство; итоговые выводы.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Статья поступила в редакцию 15.04.2022; одобрена после рецензирования 11.05.2022; принятая к публикации 18.05.2022.

WUHAN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

Wuhan University of Technology (hereafter referred to as WUT) is a national key university under the direct administration of the Ministry of Education. It is one of the first batch of universities which have entered the national “211 Project” and the national “Double-Top” Plan for Promoting the Development of World-class Universities and Disciplines. WUT is jointly constructed by the Ministry of Education and the Ministry of Transport. It is also the largest university inside the Ministry of Education in talents cultivation for building materials, transportation and automobile, WUT has become an important base for the cultivation of high-level scientific talents and technological innovation for the three major industrial sectors.

The University has three main campuses, namely, the Mafangshan Campus, the Yujiatou Campus and the South Lake Campus, with a total occupying land area of 267 hectares. Currently, WUT has over 5,400 staff and faculty members, over 36,000 undergraduates, over 18,000 postgraduates and Ph.D. students and about 1,700 international students. It owns 25 academic schools, 4 National Technology Innovation Bases and 4 modern libraries with a collection of 3.2953 million books. Since 2000, WUT has been awarded 23 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, QS Asia University Rankings, U.S. News Best Global Universities Rankings and ShanghaiRanking's Academic Ranking of World Universities.

Since the funding of New China, WUT has cultivated more than 600,000 senior professionals. Over the past decade, the first-time employment rate of graduates has remained above 95%, and about 55% of total employed graduates join the world's Top 500 enterprises and emerging industries.

Over the years, WUT has made rapid development by following the spirit of “Sound in Morality, Broad in Learning and Pursuing Excellence”; and the principle of “Take the students' cultivation as our essence, and take academic development as our priority”; The university focuses on the lofty ideal of building an excellent university to win worldwide recognition and admiration and

exercises 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.

Introduction to MSE Discipline of Wuhan University of Technology

1. Briefs of WUT's MSE

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 “Excel-



lence” 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”).

2. Representative Achievements and Academics

Targeting the frontiers of global science and technology, and striving to fulfill the significant needs of the country, WUT’s MSE has invested 1.25 billion RMB (190 million USD) in the past 5 years in 6 primary research areas, including green manufacturing of environmentally friendly building materials, key materials serving in extreme environments, high-performance energy conversion and storage materials, and frontiers of interdisciplinary materials science. The representative achievements and academics during 2016–2020 are briefed as follows:

(1) WUT’s MSE has been granted over 330 national key projects, with a total fund of 1.2 billion RMB (185 million USD).

(2) WUT’s MSE has won 5 national science and technology awards, and has published over 4000 papers, including 3 in Nature, 1 in Science, 46 in the sister journals of Nature, Science and Cell, 69 in Advanced Materials. Among these publications, 229 are highly cited or hot papers.

(3) Prof. Qingjie Zhang was elected as member of Chinese Academy of Sciences in 2017. Prof. Lianmeng Zhang was elected as member of Chinese Academy of Engineering in 2017. Prof. Zhengyi Fu was elected as member of Chinese Academy of Engineering in 2021. Profs. Liqiang Mai, Pei Cheng and Shaowen Cao were listed as Highly Cited Researchers by Clarivate Analytics in 2020.

3. Talents Cultivation and Representative Graduates

WUT’s MSE aims at cultivating top-notch creative talents with exceptional pursuit and ability, international vision to lead the future development of materials science and materials industry. Currently, there are 5418 students in WUT’s MSE, among which 673 are PhD students and 2289 are master students.

Prof. Ce-Wen Nan, PhD graduate in 1992, was elected as member of Chinese Academy of Sciences in 2011, is now director of Research Institute of MSE in Tsinghua University. Dr. ShouPeng, graduate in 1982, was elected as member of Chinese Academy of Engineering in 2019, is now chairman of the Advisory Committee of International Commission on Glass. Prof. Yi-Bing Cheng, graduate in 1983, was elected as fellow of the Australian Academy of Technology and Engineering in 2007. Prof. James ZhijianShen, graduate in 1978 and professor of Department of Materials and Environmental Chemistry at Stockholm University, was elected as member of the World Academy of Ceramics in 2017. Dr. Yuxian Zhou, graduate in 2003, is the president of China National Building Materials Group Corporation, a leading company in materials industry that ranks No. 187 in Fortune Global 500 in 2020. Dr. Yeqing Li, graduate in 1984, is the president of Huaxin Cement Co., Ltd., cradle of the Chinese cement industry.

4. Domestic and International Impacts

Prof. Qingjie Zhang, a member of Chinese Academy of Sciences, has been selected as member of the 1st National Basic Research Strategy Advisory Committee of the Ministry of Science and Technology since 2020, and panel chair of Major Research Plan of Materials Science

of the National Natural Science Foundation of China since 2019.

Prof. Qingjie Zhang received the 2017 Frontiers of Science and Technology – Rustum Roy Lecture Award from the American Ceramic Society, in recognition of his contribution to global energy challenges and developments of thermoelectric materials and systems in China. Prof. Zhengyi Fu, member of Chinese Academy of Engineering, received the Samuel Geijsbeek PACRIM International Award in 2019, for his contribution in the field of ceramics technology that has resulted in significant industrial and academic impact, international advocacy, and visibility of the field. Prof. Liqiang Mai received the Research Excellence Award in the International Conference on Electrochemical Energy Science and Technology in 2018, for his contribution in advanced in-situ characterization of single-nanowire devices for energy storage and conversion. Asso. Prof. Wei Ji, received the 2019 Ross Coffin Purdy Award from the American Ceramic Society in recognition of his contribution to ceramic technical literature in 2017.

16 world-recognized scholars, including 3 Nobel Laureates, have been appointed Lecturing Professors by WUT's MSE since 2016. Faculty members in WUT's MSE have collaborated with these scholars and obtained 19 key international cooperation research projects, as well as published 256 joint research papers in top-level journals including Nature and Science.

WUT's MSE has organized 13 high-level international conferences. Together with MSE of Tsinghua University, WUT's MSE hosted the 1st World University Forum on Materials Science and Engineering Leadership in 2019, and announced <Wuhan Declaration for the 21st Century Materials Science and Engineering Sustainable Development>. The representatives of this forum include heads of MSE of Northwestern University, UC Berkeley, UC Los Angeles, UC Irvine, Pennsylvania State University, Georgia Institute of Technology, University of Washington, University of Texas at Austin, University of Central Florida, University of Birmingham, University of Surrey, University of Lorraine, Monash University, Tohoku University, Seoul National University, National University of Singapore, Tel-Aviv University, Indian Institute of Technology – BHU, etc. from 15 countries (USA, UK, France, Australia, Japan, Korea, Singapore, Israel, India, etc.), deans of top 50 MSE schools in China, and presidents of 5 world material research societies (American Ceramic Society, European Ceramic Society, Ceramic Society of Japan, Korean Ceramic Society, and Colombian Materials & Minerals Society).

Overview of International School of Materials Science and Engineering

Driven by the great demand for national higher education reformation, the International School of Ma-



World University Forum on Materials Science & Engineering Leadership 世界大学材料科学与工程领导论坛



terials Science and Engineering (hereafter referred to as ISMSE), WUT is aimed to building the top-notch innovative talent training base and knowledge innovation centre of Materials Science and Engineering. In April 2014, ISMSE was founded and approved by the Hubei Provincial Department of Education. In June 2015, ISMSE was selected into the list of the “Network of International Centers for Education” supported by the Ministry of Education of P. R. China and the Ministry of Science and Technology (former State Administration of Foreign Experts Affairs).

ISMSE is devoted to educate a unique class of professional leaders in materials science and engineering who can push the boundaries of knowledge and technology to serve the needs of the nation and the world by providing students with a comprehensive curriculum, which is academically rigorous and provides students with vital skills of critical thinking, communication, team work and continuous learning, and also by exposing all students to meaningful international experiences, including lectures by distinguished visiting professors from different countries, short term visits to high level international universities and continuous engagement activities with international students. ISMSE has established the first Material Advantage Chapter in China in 2016. The chapter has won the Chapter of Excellence Award four times from 2018 to 2021, among 102 chapters all over the world.

ISMSE builds the platforms for academic exchanges and interdisciplinary promotions. The World University Forum on Materials Science and Engineering Leadership was held in October 2019 in Wuhan. More than 50 chairs of MSE department around the world attended the forum. It was the first global MSE forum and to discuss relevant issues and devise a strategy that provided the global MSE community with a blueprint for the future, which was announced as <Wuhan Declaration>.

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 GuBinglin, an academician of the Chinese Academy of Sciences, is the Chair of the laboratory's academic committee, and Professor Fu ZhengYi, an academician 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 innovations. 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 academician of the Chinese Academy of Sciences, two academicians of the Chinese Academy of Engineering, one academician of the Royal Academies for Science and the Arts of Belgium, two academicians of the European Academy of Sciences and Arts, one academician of the Australian Academy of Technology and Engineering, one academician 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 thirtyrecipients 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 visiting 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 350.66 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 (далее УТУ) – национальный стратегический университет под прямым управлением Министерства образования. Является одним из первых университетов, вошедших в государственные программы «211 Project» и »Double Top» для содействия развития университетов и дисциплин мирового уровня. УТУ был образован Министерством образования совместно с Министерством транспорта. Также является крупнейшим университетом при Министерстве образования по подготовке специалистов в области строительных материалов, транспорта и машиностроения. УТУ стал важным центром по выращиванию научно-технических кадров инновационных разработок для трех крупнейших сфер.

В университете расположены 3 кампуса – Манфэншань, Юдзитау и СауфЛейк, в общей сложности занимающих площадь 267 гектаров. В настоящее время в УТУ работает более 5400 человек персонала и факультетских сотрудников, более 36 000 студентов, свыше 18 000 аспирантов и выпускников и около 1700 международных студентов. Университету принадлежит 25 академических школ, 4 национальных технологических инновационных центра и 4 современных библиотеки с фондом в 32 953 миллионов книг. С 2000 года УТУ удостоился 23 государственных 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, QSA sia University Rankings, U.S. News Best Global Universities Rankings и Shanghai Ranking & Academic Ranking of World Universities.

С момента образования Нового Китая УТУ подготовил более 600 000 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 «Top 500 компаний и новых отраслей».

На протяжении многих лет УТУ прошел огромное развитие, следуя девизу «быть нравственно непоколебимым, разносторонним в учении, стремящимся к совершенству», а также принципу «сделать воспи-

тание студентов нашей сущностью, а академическое развитие – приоритетом». Университет фокусируется на высокой идеи развития непревзойденного университета для завоевания всемирного признания и восхищения и воплощает образовательную концепцию «внедрение отличного образования, воспитание первоклассных кадров и создание прекрасной жизни». Руководствуясь Хартией УТУ, утвержденной Министерством образования, УТУ вовлечен в модернизацию правительственной системы с целью занять свое место среди университетов мирового уровня с отличительными признаками.

Знакомство с научным направлением материаловедения и инженерного дела в Уханьском технологическом университете

Краткое описание

Основанное в 1958 году в УТУ научное направление «Материаловедение и инженерное дело» (МИД) приоритетно поддерживалось государственной программой «211 проектов для университетов» в период с 1995 по 2015 годы, а с 2016 года поддержка стала осуществляться через план развития КНР «Университеты и научные дисциплины мирового уровня». Рейтинг этого направления составляет A+ среди 172 ведущих университетов в Китае (№1 наравне с направлением в университетах Тцинхуаи Бэйхан) в 4-ом раунде, организованном Министерством образования в 2017 году, а также входит в топовый международный 1% в системе Clarivate Analytics' Essential Science Indicators.

В 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 член Австралийской академии технологий и инженерии, 10 членов Королевского химического общества, Американского общества физики и Американского общества керамики. Данное направление также включает 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 специалиста.

Для содействия дисциплине были основаны 2 государственных лаборатории: Государственная стратегическая лаборатория передовых технологий для синтезирования и обработки материалов и Государственная стратегическая лаборатория силикатных материалов для архитектуры. Первая лаборатория получила оценку «превосходно» среди 21 государственных стратегических лабораторий 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 (известны как «111 Project»).

Значимые достижения и профессорско-преподавательский состав

Ставя целью покорить международную науку и технологии, а также желая удовлетворить масштабные потребности страны, за последние 5 лет инвестиции УТУ в рамках направления МИД составили 1,25 миллиардов юаней (190 миллионов долларов) в 6 основных областях исследований, таких как зеленое производство экологичных материалов, ключевые материалы, подверженные экстремальным условиям, высокопроизводительные энергопреобразующие и аккумулирующие материалы, а также в междисциплинарных областях материаловедения.

Репрезентативные достижения и профессорско-преподавательский состав за 2016–2020

Направление МИД получило гранты в более 330 национальных ключевых проектах, суммарное

финансирование составило 1,2 миллиардов юаней (185 миллионов долларов).

Направление МИД выиграло 5 национальных научных и технологических премий, было опубликовано свыше 4000 научных работ, 3 из которых в журнале Nature, 1 в Science, 46 в дочерних журналах Nature, Science и Cell, 69 – в Advanced Materials. Среди данных публикаций 229 – высоко цитируемые работы.

Проф. Циндзи Джан был избран в члены Китайской академии наук в 2017. Проф. Лианмен Джан был избран в члены Китайской инженерной академии в 2017. Проф. Дженги Фу был избран в члены Китайской инженерной академии в 2021. Проф. Лициан Май, Пэй Чанги Шаовен Цхао были признаны самыми цитируемыми исследователями в системе Clarivate Analytics в 2020.

Подготовка высококвалифицированных кадров и известные выпускники

Специальность МИД направлена на подготовку специалистов высшего класса с исключительными компетенциями и международным видением будущего развития материаловедения и индустрии материалов. В настоящий момент на данной специальности обучаются 5418 студентов WUT's MSE, среди которых 673 – аспиранты и 2289 – студенты магистратуры.

Проф. Цхе-Вен Нан, получивший степень кандидата наук в 1992, был избран членом Китайской академии наук в 2011, в настоящий момент является директором Исследовательского института МИД в Университете Тцинхуа. Д-р Шоу Пхант, выпускник 1982 года, был избран в члены Китайской инженерной академии в 2019, сейчас является председателем Консультативного комитета Меж-

дународной комиссии по стеклу. Проф. И-Бинг Чханг, выпускник 1983 года, был избран членом Австралийской академии технологий и инженерии в 2007 году. Проф. Джеймс Джидзиен Шен, выпускник 1978 года и профессор Департамента материалов и химии окружающей среды в Стокгольмском университете, был избран в члены Международной академии керамики в 2017 году. Д-р Юсиен Джоу, выпускник 2003 года, является президентом Китайского национального объединения строительных материалов, ведущей компании в индустрии материалов, занявшей 187 позицию в рейтинге Fortune Global 500 в 2020 году. Д-р Йецинг Ли, выпускник 1984 года, президент компании Huaxin Cement Co Ltd., являющейся, по сути, колыбелью китайской цементной индустрии.

Внутренние и международные контакты

Проф. Циндзи Джан, член Китайской академии наук, является членом Первого национального базового исследовательского стратегического консультативного комитета министерства науки технологий с 2020 года и председателем комитета Главного исследовательского плана материаловедения национального фонда естественных наук Китая с 2019 года.

Проф. Циндзи Джан получил в 2017 году премию Frontiers of Science and Technology – Rustum Roy Lecture Award от Американского общества керамики в знак признания его вклада в решение глобальных вызовов по энергетике и разработок термоэлектрических материалов и систем в Китае. Проф. Дженги Фу, член Китайской инженерной академии, получил международный приз Samuel Geijsbeek PACRIM в 2019 году за свой вклад в область керамических технологий, которые оказывают значительное влияние на промышленность и научную сферу, а также международную популяризацию. Проф. Лишиан Май получила награду the Research Excellence на Международной конференции по электрохимической энергетике и технологиям в 2018 за свой вклад в перспективное локальное исследование однонанопроводных устройств для хранения и преобразования энергии. Доцент Вей Дзи получил в 2019 году награду Ross Coffin Purdy Award от Американского общества керамики за вклад в техническую литературу о керамике в 2017 г.

16 ученых с мировыми именами, включая 3 Нобелевских лауреата, стали профессорами специальности МИД в УТУ с 2016 г. Сотрудники факультета сотрудничали по программе МИД с указанными учеными и получили 19 ключевых международных совместных проектов, а также опубликовали 256 совместных научных работ в журналах высокого уровня, среди которых Nature и Science.

В рамках программы МИД были организованы 13 международных конференций высокого уровня. Совместно с Университетом Цинхуа по направлению МИД УТУ провел 1-ый Международный университетский форум по управлению материаловедением и инженерным делом в 2019 и анонсировал «Ухансскую декларацию 21 века по развитию материаловедения и устойчивого строительства». Участниками данного форума были руководители направления МИД в университетах: Northwestern University, UC Berkeley, UC Los Angeles, UC Irvine, Pennsylvania State University, Georgia Institute of Technology, University of Washington, University of Texas at Austin, University of Central Florida, University of Birmingham, University of Surrey, University of Lorraine, Monash University, Tohoku University, Seoul National University, National University of Singapore, Tel-Aviv University, Indian Institute of Technology – BHU и др. из 15 стран (США, Великобритания, Франция, Австралия, Япония, Корея, Сингапур, Израиль, Индия и др.), деканы 50 ведущих научных школ по МИД из Китая и президенты 5 международных материаловедческих научных обществ (Американское общество керамики, Европейское общество керамики, Японское общество керамики, Корейское общество керамики и Колумбийское общество по материалам и минералам).

Обзор международных школ по материаловедению и инженерному делу

Для реализации необходимой реформы национальной системы высшего образования в апреле 2014 года в УТУ была основана и утверждена Департаментом образования провинции Хубэй Международная школа материаловедения и инженерного дела (МШМИД), которая должна стать базой подготовки высококвалифицированных специалистов и центра формирования инноваций по направлению МИД. В июне 2015 года МШ МИД была избрана для внесения в список «Сеть международных образовательных центров», поддерживаемая Министерством образования КНР и Министерством науки и технологий.

МШ МИД предназначена для обучения уникальных профессионалов-лидеров по материаловедению и инженерным наукам, которые могут изменить границы знаний и технологий для реализации потребностей страны и мира, обучая студентов по обширному и интенсивному учебному плану, предусматривающему развитие таких компетенций, как критическое мышление, коммуникативные способности, навыки командной работы и непрерывного обучения, а также путем вовлечения студентов в серьезный международный опыт, включающий лекции приглашенных профессоров из разных стран,



краткосрочные посещения университетов мирового уровня и постоянное взаимодействие с международными студентами.

Международная школа материаловедения и инженерного дела открыла первое отделение по достижениям в области материаловедения в Китае в 2016 году. С 2018 по 2021 год отделение четыре раза получало главную награду за выдающиеся достижения среди 102 отделений по всему миру.

МШ МИД строит платформы для академического обмена и междисциплинарных мероприятий. Международный университетский форум по управлению материаловедением и инженерным делом проводился в октябре 2019 года в Ухане. Более 50 кафедр по МИД со всего мира посетили форум. Он стал первым глобальным форумом по МИД, на котором обсуждались актуальные вопросы и стратегии, которые позволяют глобальному сообществу понять будущий план развития, анонсированный в Уханьской декларации.

Государственная стратегическая лаборатория передовых технологий для синтезирования и обработки материалов (Уханьский университет технологий)

Государственная стратегическая лаборатория передовых технологий для синтезирования и обработки материалов была утверждена Государственным комитетом планирования развития в 1987. После проведенной инспекции она открылась для общества

в марте 1990 года. Лаборатория находится под управлением Министерства науки и технологий. В настоящий момент профессор Гу Биньлинь, академик Китайской академии наук, является председателем комиссии лаборатории, а профессор Фу Дженги, академик Китайской инженерной академии – директор академии. Лаборатория расположена в УТУ и является стратегической лабораторией, специализирующейся на новых материалах. Департамент материаловедения и инженерного дела в УТУ был определен как первоклассный в рейтинге State Key Discipline, вошедший в государственный «985» проект «Разработка программы научных дисциплин мирового уровня» и получил рейтинг А+ в 4 туре государственной оценки направлений. Ставя целью достичь мировой уровень исследований в области материаловедения и поддержать государственные интересы, данная лаборатория обеспечивает платформу для разработки новейших материалов и технологий, для развития передовых композитных материалов, необходимых в крупнейших национальных проектах и ведущих отраслях, а также для выполнения национальных стратегических задач. В лаборатории получены результаты уникальных и системных исследований, которые повлияли на общемировые преобразующие технологии, новые материалы и междисциплинарные области, и, таким образом, это привело мировое сообщество к открытию новых сфер для изучения материалов. Лаборатория активно готовит исследовательские кадры путем включения в научную работу. Более того, лаборатория обра-

World University Forum on Materials Science & Engineering Leadership 世界大学材料科学与工程领导论坛



зовала культуру международного инновационного сотрудничества и провела взаимовыгодное исследование, способствуя, таким образом, мировой значимости, привлекательности и сплоченной работе лаборатории. Лаборатория достигла исторического прорыва в оценке государственных стратегических лабораторий по материаловедению.

Основываясь на общей концепции и целях, лаборатория фокусируется на создании и развитии многокомпонентных, крупномасштабных и многоуровневых композитных принципах и теоретических обоснованиях разработки материалов, построенных на важнейших исследовательских платформах, включающих технологии градиентных композитов, композитные технологии на местах производства работ, нанокомпозиты и их сочетания. В настоящий момент в лаборатории проводятся исследования по 5 ключевым направлениям: новейшие композитные материалы для государственных крупных проектов и отраслей, эффективные энергопреобразующие и энергонакопительные материалы и технологии, нанокомпозитные биоматериалы для естественных наук, функциональные материалы для информационных технологий и передовые материалы для преобразовательных технологий. В связи с этим лаборатория определила 5 различных направлений: технологии градиентных композитов и новых материалов, композитные технологии на местах производства работ, нанокомпозитные технологии и материалы, преобразующие технологии, а также принципы проектирования и создания материалов. В лаборатории работает инновационная и активная команда исследователей, преимущественно состоящая из специалистов молодого и среднего возраста. Постоянный штат сотрудников включает одного члена Китайской академии наук, двух членов Китайской инженерной академии, одного академика Бельгийской королевской ак-

адемии наук и искусств, двух академиков Австралийской академии технологий и инженерного дела, одного члена Международной академии керамики, двенадцать научных сотрудников национального уровня, одного ведущего научного сотрудника программы «973», пять стипендиатов национального фонда «Outstanding Youth Science Fund» и тридцать стипендиатов национального фонда «National Talent Support Plan» и др. Лаборатория активно поддерживает выдающихся ученых в посещении и проведении совместных научных работ в ведущих университетах и институтах по всему миру. В течение последних нескольких лет лаборатория направила несколько талантливых ученых в различные ведущие университеты для выполнения совместных исследований сроком более чем на 1 год.

Лаборатория уделяет особое внимание международному академическому обмену и сотрудничеству. За последние 5 лет было нанято 25 ученых с мировым именем и созданы комфортные рабочие условия для проведения исследований.

Также лаборатория взаимовыгодно сотрудничала со следующими организациями: University of Michigan; Japan Aerospace Exploration Agency (JAXA); the Institute for Materials Research, Tohoku University (Япония); the Materials Research Center, University of Oxford (Великобритания); Composites Research Center, the University of California (США); the National Institute of Fuel Cells (Канада) и другими знаменитыми исследовательскими центрами и институтами.

Министерство науки и технологий основало «Международную совместную лабораторию передовых технологий для синтеза и обработки материалов», которая входит в первые тридцать три международных совместных лабораторий Китая. Более того, Государственное управление по делам иностранных экспертов и Министерство образования вместе основали три направления, поддержанных Програм-

МЕЖДУНАРОДНОЕ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЕ СОТРУДНИЧЕСТВО

мой развития инноваций и кадрового потенциала: «Новые технологии композитных материалов и новейших функциональных материалов», «Новейшие подготовительные технологии и прикладное проектирование новых функциональных пленочных материалов» и «Инновационное и кадровое обеспечение of Life композитов». Опираясь на эти важнейшие платформы, лаборатория получила государственные ключевые проекты с международным участием и достигла существенных результатов в международном сотрудничестве и обмене.

В настоящий момент лаборатория обладает площадью 25350 квадратных метров, с передовым оборудованием для синтеза и обработки материалов, а также современными инструментальными средствами для анализа структуры материалов, изучения их характеристик и тестирования эксплуатационных качеств. Общая стоимость оборудования составляет примерно 350,66 миллионов юаней.

**Знакомство с журналом
«Междисциплинарные материалы»**

Новый научный журнал «Междисциплинарные материалы» (Interdisciplinary Materials) (ISSN: 2767-441X) был основан УТУ издательством «John Wiley & Sons, Inc» в декабре 2021. Первый выпуск был в ян-

варе 2022, и в первые три года публикации в нем будут бесплатны.

«Междисциплинарные материалы» является открытым, рецензируемым и быстропубликуемым журналом, ориентированным на междисциплинарные исследования на стыке материаловедения и других научных областей, таких как физика, химия, математика, механика, биология, энергия, экология, информатика, инженерное искусство и др. Цель журнала – публикация новейших достижений в науке и технике во всем мире.

Ожидается, что «Междисциплинарные материалы» воплотит междисциплинарный и системный подходы в изучении материалов для обеспечения обмена научными достижениями между специалистами из различных областей. Читательская аудитория будет включать физиков, химиков, математиков, специалистов по механике, биологии, энергетике, экологии, материаловедению, инженеров из академических и отраслевых структур, а также представителей государственной власти.

«Междисциплинарные материалы» приглашает Вас подавать качественные, содержащие научную и практическую новизну статьи, а также рецензии, обзоры, отклики и другой содержательный контент, представляющий интерес в сфере междисциплинарных материалов.



**Контактная
информация**

Уханьский технологический университет

430070, Китай, провинция Хубэй, г. Ухань,
район Хунгшан, 122 Луоши Роуд,
Тел: 86-27-87884448; Факс: 86-27-87879466
E-mail: sklwut@whut.edu.cn

Контактные лица: Джо Сянг, Джоу Лихуа

R

On the use of «nature-like nanotechnologies» in the buildings engineering systems of urban and rural schools

Valery V. Belozerov* , Vladimir V. Belozerov ,

Don State Technical University, Rostov-on-Don, Russia

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

ABSTRACT: Introduction. Recently, much attention in the publications of scientists has been paid to “nature-like technologies” in the use of RES – renewable energy sources (sun, wind, heat). At the same time, foreign business, despite the fact that these sources are low concentrated and seasonal, is actively investing in their development. In Russia, these processes have been developing slowly, and therefore, on the basis of a system analysis, it seems relevant to justify the correct vector of application of RES. The article provides evidence of the insolvency of opinions about the insufficiency of the assimilation potential of the biosphere to compensate for the economic activity of mankind. In this connection, the scientific, technical and socio-economic tasks arise for the “reengineering of the technosphere” in the structure of the life support systems of society, including educational facilities.

Methods and models. To solve these scientific, technical and socio-economic issues, by analogy with individual residential buildings, it is proposed to use “nature-like nanotechnologies” in the engineering systems of schools, and for evaluation - the method of retro-forecasting the results of introduction of domestic innovations, which has proved its adequacy when solving the problems of fire and environmental safety of the technosphere in the regions of the South of Russia. **Results and discussion.** The results of the synthesis and “virtual implementation” of autonomous engineering systems for school buildings are presented, which allow for the decentralization of electricity, water and heat supply by generating resources (water, heat and electricity) using the “Shukhov wind-electric installations” combined with a vortex system extraction of moisture of air, with their duplication by hydro panels and solar batteries. The calculations have demonstrated that the putting into production of such domestic innovations and the «reengineering» with their help of the engineering systems of 40 thousand Russian schools will allow autonomization and proper electricity, water and heat supply, which will ensure their safe functioning in compliance with GOST 12.1.004. Moreover, after the introduction of an autonomous engineering system in the school, due to the annual savings in budget subsidies for “pedagogical services”, it becomes possible to increase the monthly salary of each school teacher by 30–40 thousand rubles. **Conclusion.** The conducted studies confirm the results obtained in the synthesis of autonomous engineering systems for individual residential buildings, unequivocally determining the place of RES in the structure of resource supply systems for cities and rural settlements.

KEY WORDS: nature-like nanotechnologies, decentralization of school resource supply, safety, autonomous engineering system, reliability, fire and energy damage, quality of resources, renewable energy sources (RES).

FOR CITATION: Belozerov V.V., Belozerov Vl. V. On the use of “nature-like nanotechnologies” in the buildings engineering systems of urban and rural schools. *Nanotechnologies in construction*. 2022; Vol. 14(3): 217–226. Available from: doi.org/10.15828/2075-8545-2022-14-3-217-226. – EDN: CFVFYA

INTRODUCTION

In domestic publications, the term “nature-like technologies” has been used for the last 15 years [1–8], and in 2016 Corresponding Member. RAS Kovalchuk M.V. gave them the following “decoding” [9]:

“nature-like technologies” – to refer to fundamentally new methods and means of generating and consuming energy on the model of wildlife,

“nature-like technosphere” – to describe its new look, which consists in the restoration of a natural self-consistent resource turnover, which should be created by convergent nano-, bio-, information, cognitive and socio-humanitarian technologies (NBICS technologies)”.

In September 2018, during forum in Sochi, the President of the Russian Academy of Sciences Academician Sergeyev S.M. proposed to replace the term “nature-like technologies” with the concept of “reengineering of na-

ture”, which, according to the authors, also does not correspond to the essence of adaptive nature management in the framework of the co-evolution of the technosphere with the biosphere [10,11].

Unlike the Kyoto Protocol and other “non-scientific documents”, the authors agree with Professor Kokin A.V., who proved that “...the contribution of human economic activity remains insignificant in relation to the energy potential of the biosphere that has accumulated it over billions of years of evolution”, and “the ability these perturbations in from of human economic activity in terms of mass and energy, the time of its formation and development, exceeds them millions of times” [12, 13].

Therefore, we should not talk about «reengineering of nature», which “mankind is beyond the power of”, but about the reengineering of the technosphere (state district power station, boiler houses and thermal power plants, transport, industrial facilities, engineering systems of buildings and structures, etc.), whose technologies “burn oxygen” from the atmosphere and emit toxic gases, dust, liquid and solid wastes, etc. into the environment, generating the fire-energy harm [5, 6].

As noted earlier, in modern economic theories and models, as a rule, the concept of a goods (public, collective and private) is used without taking into account the dialectical unity with their opposite – harm (public, collective and private), which does not correspond to nature current developments, and, therefore, makes any technical and economic assessments of “technosphere reengineering” inadequate, incl. with the help of innovations and nanotechnologies [6, 11, 14].

The only acceptable way to solve such problems, in our opinion, is the method of retroforecasting secure life-activity [15], which has proven itself in the socio-economic assessment of the “virtual implementation” of decentralized autonomous engineering systems in individual residential buildings, and its fundamental difference lies in the forecast vector, which rushes from the “current” to the “past”, and its phase space is built not on “imaginary data”, the dispersion of which is large, but on “historical”, i.e. on statistically reliable events in the past, which are established by experts and documented, i.e. on data with practically “zero variance” [11, 15].

METHODS, MODELS AND TOOLS

Currently, as follows from the statistical analysis performed by the National Research University Higher School of Economics, the number of school-age children (from 7 to 18 years old) studying in 16.8 thousand urban and 22.6 rural schools (Table 1) is about 16.9 million people. (Fig. 1). At the same time, about 1.1 million teachers are involved in the learning process (Fig. 2) [16].

A system analysis of the functioning of educational facilities, in particular the engineering systems of school buildings and auxiliary facilities (sports grounds, etc.), made it possible to identify the processes of “turning consumed resources” (of electricity, water, gas, heat, etc.) “into a collective harm” (fire-energy, environmental, etc.) with the help of electrical, gas and other devices used in the educational process. It is essential that the quality of the resources centrally consumed by educational facilities

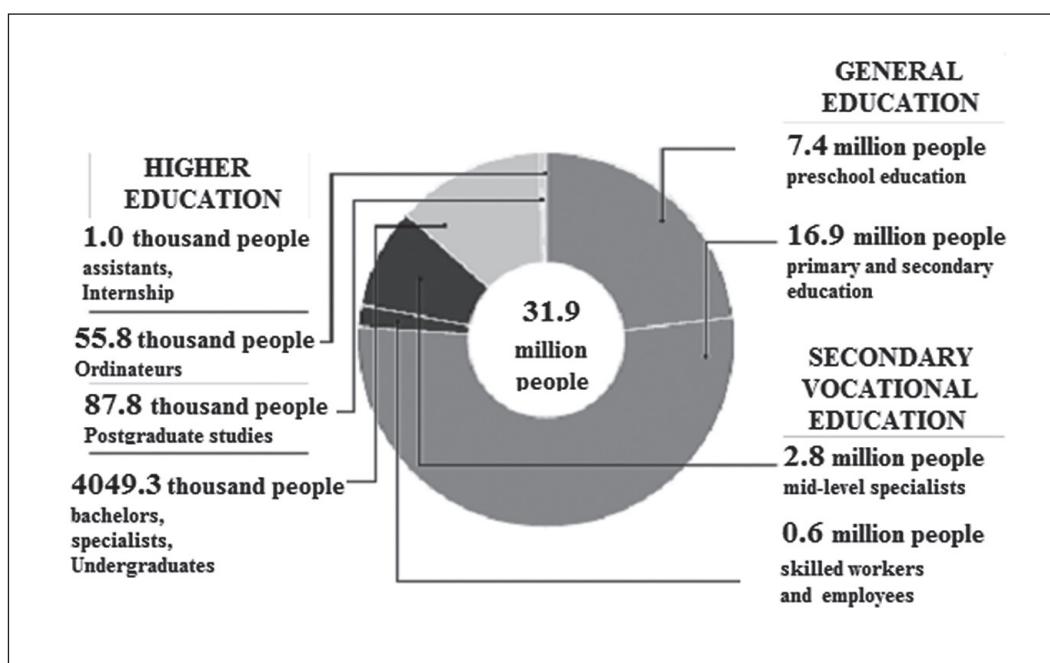


Fig. 1. The number of students and students by type of education

Table 1
Number of objects of education

Objects of education	2001	2006	2011	2018	2019	2020	2021
Total	68804	63174	50793	41958	41349	40823	40346
State, including:	68169	62448	50128	41103	40498	39966	39462
in cities and towns	22694	4321	19505	17111	17004	16907	16812
in the countryside	45475	40705	30623	23992	23494	23059	22650

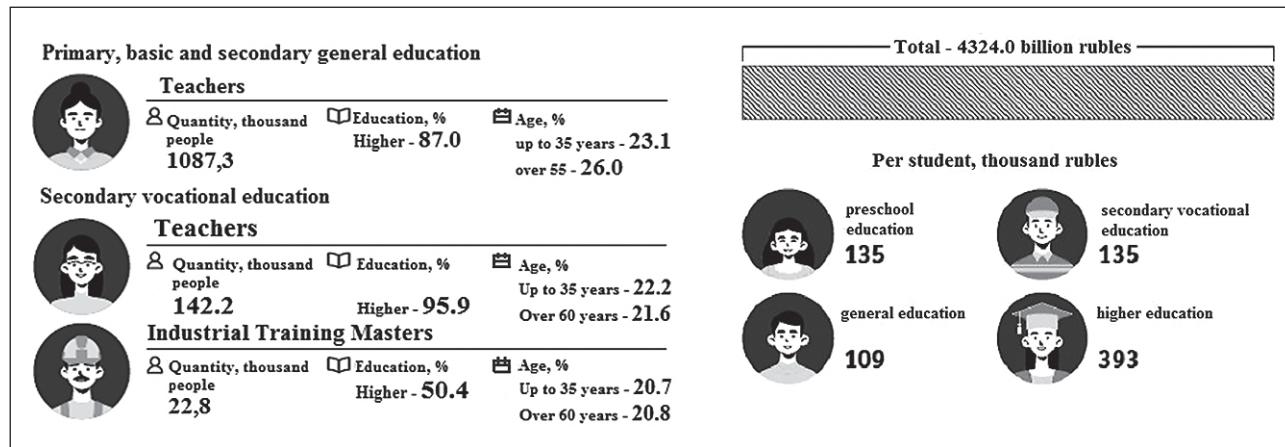


Fig. 2. Number of teachers and costs per student, by type of education

(of water, electricity, heat, gas), especially in rural areas, does not meet state standards, and in comparison, with autonomous systems, it is ten times worse [17].

American scientists have come to the conclusion that the installation of solar batteries on the roofs of schools can provide up to 75% of the required electricity, which will reduce emissions from educational facilities by 28%, because in this case, schools can be disconnected from the centralized electricity and heat supply by thermal power plants, which running on coal and natural gas, emissions from which pollute the atmosphere [18].

Thus, according to the US Department of Energy, schools with 12 years of education spend more than 6 billion dollars a year on electricity, and this is the second largest expense item after wages [19].

In our country, averaging the “regional unevenness” of teachers’ remuneration, which is included in current costs, the “cost of teaching services per student” in a secondary school per year (Fig. 2) is 109.0 thousand rubles [16].

At the same time, the average percentage of expenses for the maintenance of a school for 445 students, which, according to our calculations taking into account different regions, is optimal (Table 2), is 55.1% of state subsidies, and each student accounts for 54.2% of the “cost of a pedagogical service” [20–22].

On April 12, 2022, United Russia deputies submitted a draft law to the State Duma that would exclude the

term “educational service” from the legislation, because the wording “service in the field of education” discredits the mission of a teacher. *“I believe that the very concept of education as a service is erroneous and does not correspond to our national traditions. The teacher does not provide a service. He participates in the personality formation of students, influences their worldview, system of values, views. These views of yesterday’s schoolboy or a student then carry through their whole lives,”* – had wrote Andrei Turchak, Secretary of the General Council of United Russia [23].

It took almost 30 years to understand the harm of «foreign market theories of education» and return to the pedagogical heritage of Russian scientists Lesgaft P.D. and Makarenko A.S. which is based on the doctrine of the unity of the physical and spiritual growth of an individual. They considered physical exercises as a means of not only physical, but also intellectual, moral and aesthetic development of the schoolchildren, while emphasizing the importance of a reasonable combination, mutual influence of mental and physical education [24, 25].

“It is necessary,” Lesgaft P.D. wrote, *“that mental and physical education go in parallel, otherwise we will disrupt the correct course of development in those organs that will be left without exercise.”* Just like Sechenov I.M., Lesgaft P.D. argued that movements and physical exercises are a means of developing the cognitive abilities of schoolchildren, and therefore, *“systematic exercises are needed in the simple and*

Table 2

The amount of standard costs for maintenance of educational facilities

№, п. п	Object of education	The size subsidies, thousand roubles	Salary, thousand roubles	School maintenance costs, (thousand rubles)				
				Exploita- tion	Current repair	on 1 student	in % on 1 student	in % of the subsidy
1	St. Petersburg: school for 825 students	89925.0 (825 • 109)	53087.0	33040.9	3797.1	33.05	30.3% (33.05/109)	40.9%
2	St. Petersburg: school for 210 students	22890.0 (210 • 109)	7052.7	13036.9	2800.4	75.42	69.2% (75.42/109)	69.2%
3	Novosibirsk: school for 800 students	87200.0 (800 • 109)	53362.0	30350.1	3487.9	42.87	39.3% (39.3/109)	38.8%



Fig. 3. Swimming pool (a) and tennis court (b) from ASS

complex games, swimming, skating and skiing, in wrestling matches, in hiking and excursions”, and Makarenko A.S. has proved that labor lessons are also must be included in this list. In other words, a cyclic change of natural and humanitarian subjects with sports disciplines (such as volleyball, basketball, tennis, wrestling, etc.) and labor lessons is necessary [24, 25].

Given that such a harmonious development of schoolchildren requires additional engineering structures and significant material costs, in particular, for the construction of a swimming pool and a tennis court (Fig. 3), for example, using air support structures (ASS). We include into a final assessment for the effectiveness of reengineering of schools the costs for construction in the amount of 3.0 million rubles. for one school, i.e., 118.4 billion rubles for 39,462 public schools [26].

By analogy with individual houses [17], we calculate an autonomous duplicated system of electricity, heat, water supply for a school for 450 students, which is smaller than a typical “Soviet school” (Fig. 4) and accordance with the project (Fig. 5) has the following parameters [27]:

heating season – 168 days,

energy consumption for heating – 325090 W (kcal/h),



Fig. 4. School building according to the standard project 65-426/1 for 960 students

energy consumption for ventilation – 217710 W (kcal/h),

energy consumption for hot water supply – 71640 W (kcal/h),

estimated electricity consumption – 112 kW,

cold water supply – 9.04 cubic meters. m per day (1.4 liters per second).

If we use “Shukhov wind turbines” of maximum power (7 kW) instead of a rotor in “Samara Vortex Springs”

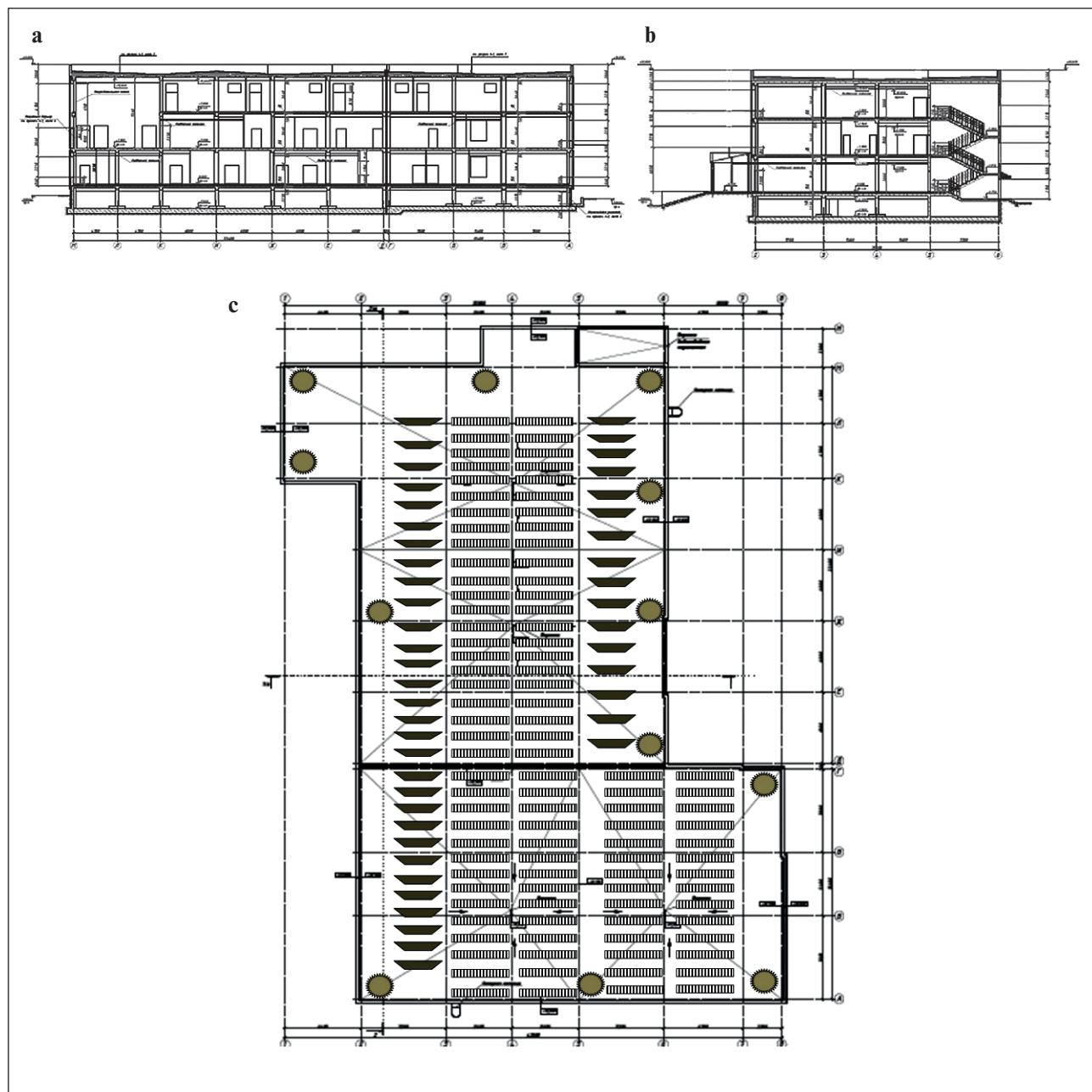


Fig. 5. Layout of the roof of the school for 450 places with wind turbines (●), hydropanels (—) and solar batteries (|||||)

[28, 29], which are placed along the perimeter on the roof of the school (Fig. 5b) in the amount of 12 installations, costing 1 each, 0 million rubles each, we will get the required volume of water supply with high-quality cold water (9.6 cubic meters per day) and high-quality electricity in the amount of 84 kW.

The necessary “addition” of 33 kW to the consumed electricity and duplication of electricity and water supply (similar to individual residential buildings) should be carried out using domestic solar batteries (for example, SilaSolar 330W PERC 5BB in the amount of 100 pieces,

with a total cost of 1.5 million. rub.) and hydropanels (for example, UNISORB in the amount of 40 units, with a total cost of 1.3 million rubles), which are located on the roof of the school, and atmospheric water generators are installed in the dining room, in the corridors and in the halls of the floors (for example, T-88 “Soyuz” in the amount of 10 units, with a total cost of 1.2 million rubles) [28].

Thus, the one-time cost of equipment for one school of such a duplicated system will amount to 16 million rubles. And it remains to evaluate the volumes and terms

of financing the proposed autonomization and its contribution to the existing generation and delivery of electricity, water and heat to educational facilities, as well as the method for implementing the proposed decentralization of school resource supply.

If we consider only urban educational facilities, of which there are 16812 today, then the installation of such autonomous engineering systems for providing school resources (AEKS) in them will require 268.9 billion rubles. In this case, we get the following volumes of resources produced with the help of nanotechnologies in schools during the year:

drinking water supply – 56 billion liters or 55.5 million cubic meters. m.;

hot water supply – 703 million liters or 0.7 million cubic meters; m.;

power supply – 687.3 million kW/h;

heat supply – 289.9 thousand Gcal (for the heating season of 6 months – $0.0342 \cdot 6 \cdot 50 = 10.26$).

To equip the remaining 22650 rural schools, which, as a rule, have an order of magnitude smaller number of students, occupied space, and consumption of resources, another 22.35 billion rubles will be required and the total amount of resources produced by AEKS per year will be:

drinking water supply – 5.6 billion liters or 5.6 million cubic meters. m.;

hot water supply – 70.3 million liters or 0.1 million cubic meters. m.;

power supply – 68.7 million kW/h;

heat supply – 29.0 thousand Gcal.

Savings in budget costs for the maintenance of buildings and structures of schools can be estimated at 54.2% of the average “cost of a pedagogical service per student”:

$109000 \text{ rubles} \cdot 16893700 \text{ accounts} \cdot 0.542 = 998.046 \text{ billion rubles per year}$

We list the advantages of this approach for schoolchildren and our state, built taking into account the processes of self-organization:

firstly, schoolchildren and teachers are provided without interruption with high-quality electricity, heating, cold and hot water, and schools save on paying for it;

secondly, schoolchildren and teachers really participate in solving the problem of “reengineering of the technosphere” with the help of “nature-like nanotechnologies”, saving budgetary funds on payment for electricity, water and heat, which should be directed to the depreciation of equipment and its current maintenance, including AEKS (50%), and the rest (50%) – to increase the salaries of teachers;

thirdly, the state ensures the growth of the share of alternative energy in the overall balance, stimulates the production of solar batteries and hydropanels, wind turbines, drinking water generation devices and other devices included in the AEKS, which increases the gross domestic product (GDP) and the number of high-tech jobs.

What hinders the implementation of such an approach?

Firstly, the lack of a systematic approach to alternative energy, as evidenced by our data on the erroneous vector of its development, “laid in 2009” by the Government of the Russian Federation [30].

Secondly, the lack of systemic support in the production of domestic innovations in wind energy, and in the generation of drinking water, and in the production of “budget” hydropanels, and in the production of solar batteries.

Thirdly, and this is the main reason – in the absence of political will and an appropriate regulatory framework, to “direct business in the right way”, to ensure the well-being and safe life of the people, and not to increase the fire and explosion hazard from “thoughtless gasification of the village” and poor-quality electricity, water, heat supply of the residential sector and households, with “super profits” of resource-extracting and resource-supplying companies [17, 31].

For retroforecasting of the introduction of AEKS in Russian schools, we had presented a selection of the necessary parameters from statistical studies of the Higher School of Economics [32] and calculate the necessary parameters for the reengineering of Russian schools from 2009 to the present (Table 3) i.e., since the adoption of the erroneous decision of the Government of the Russian Federation [15, 30].

To determine the “speed” of the deployment of the proposed autonomization of schools, incl. determining financing for the production and installation of AEKS in the regions, we use the “model of organizing 85 regional public-private partnership enterprises” (PPP) for the production of AEKS equipment and its transfer to city and district branches/sites of the PPP enterprise for the assembly and installation of “specified AEKS”, consisting [11, 17, 33]:

- from “Shukhov wind-electric generators” with vortex generators - sources of atmospheric water;
- from UNISORB hydropanels;
- from solar batteries;
- from inverters-meters-detectors;
- from battery charge controllers-detectors;
- from devices for generating cold and hot water from air (GHGW);
- from domestic multi-split systems-detectors;

Branches/sites of the same 85 PPP enterprises located in cities and regional centers of the regions provide the projects of specified of AEKS for “binding” already to the school (SAEKS – with a specific number of hydropanels and GHGW devices, with Shukhov wind-electric generators, combined with vortex generators – sources of atmospheric water, and with a specific number of solar batteries with inverter-detectors and controller-detectors of battery charge, as well as with domestic multi-split

Table 3

Statistics and calculation of the parameters of objects and subjects of education in the Russian Federation

Years/ Options	Subsidy for 1 school- children (thousand rubles)	Number of school- children (thousand people)	Number of city schools	Num- ber of city AESS	Number of rural schools	Num-ber of rural AESS	ASS costs (million rubles)	AESS costs (million rubles)	Savings with AESS (million rubles)	Savings in scho-ol with AESS (million rubles)	Supple- ment to teacher's salary at AESS (rub.)
2010	112.0	13374.2	19904	1659	31728	2644	12908.0	35662.1	67655.5	15.724	31120
2011	108.0	13655.7	19505	3284	30623	5196	25440.0	70493.7	135224.2	15.946	30641
2012	104.0	14570.8	19106	4876	29518	7656	37596.0	104495.0	211599.0	16.885	31470
2013	99.9	15485.9	18707	6435	28413	10023	49376.0	137665.8	292930.1	17.798	32146
2014	100.8	15626.7	18308	7961	27308	12299	60779.9	170006.3	379277.7	18.721	32734
2015	101.7	15767.5	17909	9453	26203	14483	71807.9	201516.5	471758.6	19.709	33326
2016	99.9	16260.2	17510	10912	25098	16574	82459.8	232196.2	567776.1	20.657	33737
2017	98.0	16752.9	17111	12338	23992	18574	92735.6	262045.4	669217.8	21.649	34109
2018	99.5	16682.5	17058	13760	23743	20552	102935.7	291758.4	756595.2	22.051	34486
2019	101.0	16612.1	17004	15177	23494	22510	113060.2	321335.2	846254.8	22.455	34858
2020	105.0	16752.9	16908	16586	23072	22650	117707.2	345406.0	935660.1	23.847	36546
2021	109.0	16893.7	16812	16812	22650	22650	118385.4	349200.7	998040.7	25.291	38257

systems-detectors, depending on the number of places in the school).

In this case, we will obtain the following additional production plans for each of the 85 PPP enterprises in the regions [11, 17] from 2009 (from the moment of putting into production and production of complexes) to 2021:

1. For 12 years, 16812 SAESS complexes (from 1659 to 1409 per year) must be produced and installed for urban schools, and 22650 SAESS complexes (from 2644 to 140 per year) for rural schools, i.e. 464 complexes at each of the 85 PPP enterprises in the regions (from 51 to 18 per year), which, with 247 working days a year, will be from 1 complex per week to 1 complex per two weeks. Therefore, we will clarify the cost of the corresponding “average specifications” for urban and rural schools.

For a city school, the average cost will be 16.79 million rubles. with the following specification:

- 12 “Shukhov” vortex wind-electric generators with vortex generators – sources of atmospheric water – 12.0 million rubles;
- 40 sets of 4 UNISORB hydropanels – 1.3 million rubles;
- 100 solar batteries – 1.5 million rubles;
- 20 inverter detectors – 0.57 million rubles;
- 20 charge detector controllers with rechargeable batteries – 0.27 million rubles;
- 10 HCHG devices – 1.15 million rubles;
- 10 domestic multi-split systems-detectors – 0.9 million rubles.

For a rural school, the average cost will be 2.955 million rubles. with the following specification:

- 1 “Shukhov” vortex wind-electric generator with a vortex generator – sources of atmospheric water – 1.0 million rubles;
- 4 sets of 2 UNISORB hydropanels – 0.48 million rubles;
- 10 solar batteries – 0.2 million rubles;
- 5 inverter detectors – 0.25 million rubles;
- 5 charge detector controllers with rechargeable batteries – 0.1 million rubles;
- 5 HCHG devices – 0.575 million rubles;
- 5 domestic multi-split systems-detectors – 0.45 million rubles.

2. The total annual volume for each regional PPP enterprise will be from 51 to 18 SAESS worth from 35.6 to 23.4 billion rubles. per year (Table 3), and the total production of SAESS complexes for 39,462 schools over 12 years will amount to 349.2 billion rubles.

3. The specification, installation, commissioning and ongoing maintenance of AESS in 39,462 schools over 12 years in 85 subjects will require 69.84 billion rubles, and the average annual volume of branches / sites of one PPP enterprise will be 68.47 million rubles. Consequently, the additional staffing for one head PPP enterprise in the region, similarly assuming that SAESS is considered a high-tech product in accordance with the Decree of the Government of the Russian Federation [34], will be 71 specialists (342.4 million rubles / 4.8 million rubles). rub.). At the same time, the additional number of its branches / sites, whose design and installation activities are also considered high-tech, will average 15 specialists (69.84 million rubles / 4.8 million rubles), i.e. 1 staff unit,

on average, per one branch / site in the constituent entity of the Russian Federation.

Thus, the total number of high-tech jobs in 85 constituent entities of the Russian Federation will increase by 7310 units and, taking into account the production of complexes for 10.0 million individual houses in the regions of Russia, will amount to 118574 [11].

Taking into account that the «speed of production and implementation» of AEES is from 4333 to 1409 complexes per year, and the average savings in budget funds for “pedagogical services per student” will be 54.2%, the calculation of the “economic efficiency” of the autonomization of engineering systems was carried out Russian schools (Table 3).

Adding to the annual costs, the cost of building a swimming pool and two tennis courts in each school, with the use of air support structures and automatic control of their functioning in the amount of 3.0 million rubles, we get the total amount of such modernization in the amount of 467.59 billion rubles.

Thus, if, as a result of a systematic approach to alternative energy, the Government of the Russian Federation would adopt a Decree on the deployment of autonomous engineering systems in schools, as well as on support for the production of domestic innovations in wind energy, in the generation of drinking water from the atmosphere, the production of “budget” hydropanels and solar batteries in 2009, then by 2021 almost all Russian schools would have been transferred to a decentralized resource supply of electricity, heat and water, by saving budget funds for education, and from 2022, fully paying back almost 500 billion rubles costs, get annual budget savings in the same amount! At the same time, every year in schools,

after the introduction of SAESS, each teacher could increase the salary by 31,000 rubles. per month, and from 2021, such an allowance would reach 38.0 thousand rubles per month due to saved budget funds (Table 3).

CONCLUSION

An analysis of the directions and rates of development in the world, “the so-called renewable energy sources”, showed that these installations, being unstable, low-concentration and periodic sources, can be used in individual residential buildings and schools as autonomous engineering systems (AEES) of electricity, water and heat supply. It is shown that domestic innovations and nanotechnologies in the engineering systems of buildings of educational facilities, in particular, the integration of “Shukhovskaya” and vortex wind turbines, hydropanels and solar batteries make it possible to create and replicate AEES for schools, by saving budget allocations for education, while raising teachers' salaries. at least 2 times.

At the same time, it is essential that, due to the duplication of AEES, all state and municipal schools can be provided with electricity, water and heat with quality, reliability and safety parameters that are several orders of magnitude higher than the existing centralized resource supply systems for cities and towns, than to create a fire explosion-proof conditions in schools for students and teachers are not worse than 0.999999, as required by the state standard [35].

Thus, mass alternative energy in Russia is really possible and effective with the help of nanotechnologies in engineering systems not only in individual residential buildings, but also in school buildings.

REFERENCES

1. Belozerov V.V., Boguslavsky E.I., Pashchinskaya V.V., Prus Yu.V. Adaptive systems of entropy suppression in the technosphere. *Successes of modern natural science*. 2006. 11: 59–62.
2. Kovalchuk M. V. Nanotechnologies - the foundation of a new science-intensive economy of the XXI century. *Bulletin of the Institute of Economics of the Russian Academy of Sciences*. 2008. 1: 143–158.
3. Kovalchuk M. V. Convergence of sciences and technologies – a breakthrough into the future. *Russian Nanotechnologies*. 2011. 6(1–2): 13–23.
4. Kovalchuk M. V., Naraykin O. S., Yatsishina E. B. Convergence of sciences and technologies and the formation of a new noosphere. *Russian nanotechnologies*. 2011. 6(9–10): 10–13.
5. Belozerov V.V., Pashchinskaya V.V. Bioarchitecture of transport and energy infrastructures. In: *Modern trends in regional development: balance of economics and ecology: coll. materials of the All-Russian Scientific and Practical Conference*. Makhachkala: ISEI DSC RAS; 2014. p. 138–146.
6. Belozerov V.V. On the probabilistic-physical and entropy approaches to combustion processes and the definition of fire danger. *Safety of technogenic and natural systems*. 2021. 4: 36–51. Available from: <https://doi.org/10.23947/2541-9129-2021-4-36-51>.
7. Kovalchuk M. V., Naraykin O. S., Yatsishina E. B. Convergence of sciences and technologies - a new stage of scientific and technical development. *Questions of Philosophy*. 2013. 3: 3–11.

8. Belozerov V.V., Kirlyukova N.A., Pashchinskaya V.V. About nature-like technologies for road safety management. In: *Improving the international competitiveness of Russian innovative products and technologies of enterprises of the Rostov region: collection of scientific papers. I International Scientific and Practical Conference, within the framework of the Open International Scientific and Practical Forum «Innovations and Engineering in Forming the Investment Attractiveness of the Region»*. Rostov on /Don: DSTU; 2016. P. 40–44.
9. Kovalchuk M.V., Naraykin O.S. Nature-Like Technologies – New Opportunities and New Threats. *Security Index*. 2016; 22(3-4): 103–108.
10. Sergeev A.M. Scientific support for the implementation of the priorities of scientific and technological development of the Russian Federation. Introductory speech by the President of the Russian Academy of Sciences, Academician of the Russian Academy of Sciences A.M. Sergeeva. *Bulletin of the Russian Academy of Sciences*. 2019; 89(4): 309–310. Available from: <https://doi.org/10.31857/S0869-5873894309-310>
11. Belozerov V.V., Nikulin M.A., Belozerov Vl.V. On the socio-economic assessment of the reengineering of the technosphere with the help of «nature-like technologies». *Nanotechnologies in construction*. 2022; 14(2): 119–136. Available from: <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2022-14-2-119-136>.
12. Kokin A.V., Kokin A.A. Nature-like technologies and balanced environmental management in the conditions of modern economy. *State and municipal management. Scientific notes*. 2020; 1: 131–136. Available from: <https://doi.org/10.22394/2079-1690-2020-1-1-131-136>.
13. Kokin A.V. *Assimilation potential of the biosphere*. Rostov-on-Don: North Caucasian Academy of Civil Service; 2005.
14. Oleinikov S.N. To the justification of the fire taxation system for the prevention of fires and compensation for losses from them. *Modern technologies for civil defense and emergency response*. 2012; 1(3): 87–89.
15. Belozerov V.V., Oleinikov S.N. Retroforecast of fires and their consequences as a method for evaluating the effectiveness of innovations in the field of fire safety. *Security Issues*. 2017; 5: 55–70. Available from: <https://doi.org/10.25136/2409-7543.2017.5.20698>.
16. Education in numbers: 2021: a brief statistical collection /L. M. Gokhberg, O. K. Ozerova, E. V. Sautina and others. Moscow: NRU HSE; 2021.
17. Belozerov V.V., Voroshilov I.V., Oleinikov S.N., Belozerov Vl.V. Synthesis of life support nanotechnologies into a replicable autonomous engineering system of an individual residential building. *Nanotechnologies in construction*. 2022; 14(1): 33–42. Available from: <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2022-14-1-33-42>.
18. Nichole L Hanus, Gabrielle Wong-Parodi, Parth T Vaishnav, Naim R Darghouth, Inês L Azevedo. Solar PV as a mitigation strategy for the US education sector. *Environmental Research Letters*, 2019; 14(4): 044004. Available from: <https://doi.org/10.1088/1748-9326/aafbcf>.
19. US EIA Commercial Building Energy Consumption Survey – Washington, DC: US Energy Information Administration, 2012 - Available from: <https://eia.gov/consumption/commercial/data/2012/>.
20. Law of the Primorsky Territory of 05.12.2018 N 409-KZ “On subventions to ensure state guarantees for the implementation of the rights to receive public and free preschool, primary general, basic general, secondary general, additional education for children in municipal educational organizations of Primorsky Krai (as amended) December 24, 2021 [Electronic resource]. Available from: <https://docs.cntd.ru/document/550274837> [Accessed 6th March 2022].
21. Decree of the Government of St. Petersburg dated July 29, 2014 No. 668 “On measures to implement the Agreement on the creation and operation on the basis of public-private partnership of buildings intended to accommodate educational institutions on the territory of quarters II, III, IV and VI residential «Slavyanka» district of the Pushkinsky district of St. Petersburg [Electronic resource]. Available from: <https://docs.cntd.ru/document/822403752#7DA0K6> [Accessed 6th March 2022].
22. Decree of the Government of the Novosibirsk Region dated June 26, 2018 N 272-p “On the establishment of a wage system for employees, the conditions for remuneration of managers, their deputies, chief accountants and the size of the maximum level of the ratio of the average monthly salary of managers, their deputies, chief accountants and the average monthly wage salaries of employees of state institutions of the Novosibirsk region (as amended on August 17, 2021) [Electronic resource]. Available from: <https://docs.cntd.ru/document/465723122> [Accessed 6th March 2022]
23. The concept of “educational service” will be canceled at the legislative level [Electronic resource]. Available from: <https://mel.fm/zhizn/povestka/4982503-ponyatiye-obrazovatelaya-usluga-otmenyat-na-zakonodatelnom-urovne-a-chto-s-nim-voobshche-bylo-ne-tak> [Accessed 6th March 2022].
24. Air support structures [Electronic resource]. Available from: <https://duol.eu/ru/innovacionnye-konstruktivnye-resenija/vozdukhoopronyeye-sooruzheniya?yclid=16775673142742876159> [Accessed 6th March 2022].
25. Taimazov V. A., Kuramshin Yu. F., Maryanovich A. T., Petr Frantsevich Lesgaft. History of life and activity. St. Petersburg: Printing yard. Gorky; 2006.

26. Korableva T. F. *Philosophical and ethical aspects of the theory of the collective A.S. Makarenko*: dis. ... cand. philosophy Sciences: 09.00.05. Moscow; 2000.
27. Construction of a new building of the municipal state educational institution «Secondary School No. 9» with sports and dining halls in the city of Blagodarny on the street. Lenina, 251. Available from: https://www.minstroyrf.ru/upload/repeat_projects/189-shkola-v-g-blagodarnyy.zip [Accessed 6th March 2022].
28. Samara scientists have learned how to turn hot wind into cold water Available from: <https://63.ru/text/science/2018/10/31/65569101/> [Accessed 6th March 2022].
29. Biryuk V.V., Sheludko L.P., Gorshkalev A.A., Shimanov A.A., Belousov A.V., Gallyamov R.E. *Device for obtaining water from atmospheric air and generating electricity*. Patent RF 2620830 dated 2016-09-03.
30. Decree of the Government of the Russian Federation of 08.01.2009 No. 1-r “The main directions of state policy in the field of increasing the energy efficiency of the electric power industry based on the use of renewable energy sources for the period up to 2020” [Electronic resource]. Available from: <http://government.ru/docs/20503/> [Accessed 6th March 2022].
31. Dolakov T.B., Oleinikov S.N. Model of an automated microsystem for accounting for energy resources and fire and explosion protection of the residential sector. *Electronics and Electrical Engineering*. 2018; 2: 48-72. Available from <https://doi.org/10.7256/2453-8884.2018.2.26131>.
32. Indicators of education: 2020 - statistical collection / N.V. Bondarenko, D.R. Borodina, L.M. Gokhberg and others. – Moscow: NRU HSE, 2020.
33. Belozerov V.V. «Intellectual» system of ventilation and air conditioning in apartments of multi-storey buildings and in individual residential buildings with nanotechnologies for protection against fires and explosions. *Nanotechnologies in construction*. 2019; 11(6): 650–666. Available from: <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2019-11-6-650-666>.
34. Decree of the Government of the Russian Federation of January 17, 2020 No. 20-r “On the Strategy for the Development of the Electronic Industry of the Russian Federation for the period up to 2030. Available from: <http://static.government.ru/media/files/1QkfNDghANiBUNBbXaFBM69Jxd48ePeY.pdf> (date of access 25.12.2021).
35. GOST 12.1.004-91 Fire safety. General requirements. Moscow: Ed. Standards, 1992.

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Valery V. Belozerov – Dr. Sci. (Eng.), Associate Professor, Professor of the Department of Automation of Production Processes, Don State Technical University, Rostov-on-Don, Russia, safeting@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-6999-7804>

Vladimir V. Belozerov – Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor, Department of Automated Control Systems, Don State Technical University, Rostov-on-Don, Russia, isagraf@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-4758-1036>

CONTRIBUTION OF THE AUTHORS

Belozerov V.V. – general scientific guidance; analytical review of «nature-like approaches», including the results of own research; adaptation of the retroforecast method to RES; findings.

Belozerov VI.V. – participation in the simulation of SAESS; development of the structure and design, installation and commissioning functions of the branches of PPP enterprises; calculations using the retro forecast method and the design of sections.

The authors declare no conflicts of interests.

The article was received by the editors 19.04.2022; approved after review 17.05.2022; accepted for publication 26.05.2022.

Научная статья

УДК 697.97+614.844: 614.838

<https://doi.org/10.15828/2075-8545-2022-14-3-217-226>

CC BY 4.0

О применении «природоподобных нанотехнологий» в инженерных системах зданий городских и сельских школ

Валерий Владимирович Белозеров* , Владимир Валерьевич Белозеров 

Донской государственный технический университет, Ростов-на-Дону, Россия

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

АННОТАЦИЯ: Введение. В последнее время большое внимание в публикациях ученых и специалистов уделяется «природоподобным технологиям» в вопросах использования так называемых ВИЭ – возобновляемых источников энергии (солнца, ветра, тепла). При этом зарубежный бизнес, несмотря на то, что указанные источники являются низко концентрированными и сезонными, активно вкладывает инвестиции в их развитие. В России эти процессы развиваются медленно, в связи с чем на основе системного анализа представляется актуальным обосновать правильный вектор применения ВИЭ. В статье приводятся доказательства несостоятельности мнений о недостаточности ассимиляционного потенциала биосферы для компенсации хозяйственной деятельности человечества. В связи с чем и возникают научно-технические и социально-экономические проблемы в «реинжиниринге техносфера» и в структуре систем жизнеобеспечения общества, в том числе на объектах образования. **Методы, модели и средства.** Для решения указанных научно-технических и социально-экономических задач, по аналогии с индивидуальными жилыми домами, предложено использовать «природоподобные нанотехнологии» в инженерных системах школ, а для оценки – метод ретропрогноза результатов внедрения отечественных инноваций, для реинжиниринга объектов образования, который доказал свою адекватность при решении проблем пожарной и экологической безопасности в «техносферах регионов» Юга России. **Результаты и обсуждение.** Представлены результаты синтеза и «виртуального внедрения» автономных инженерных систем зданий школ, позволяющих осуществить децентрализацию электро-, водо- и теплоснабжения, путем генерации ресурсов (воды, тепла и электроэнергии) с помощью «Шуховских ветро-электро-установок», совмещенных с вихревой системой извлечения влаги из воздуха, с их дублированием гидропанелями и солнечными батареями. Расчеты показали, что постановка на производство указанных отечественных инноваций и «реинжиниринг» с их помощью инженерных систем в почти 40 тысячах российских школ позволит осуществить автономизацию и качественное электро-, водо- и теплоснабжение, которые обеспечат их безопасное функционирование в соответствии с ГОСТ. Более того, после внедрения автономной инженерной системы в школе, за счет ежегодной экономии бюджетных субсидий на «педагогические услуги», появляется возможность увеличить ежемесячную заработную плату каждому педагогу школы почти на 30–35 тысяч рублей. **Заключение.** Проведенные исследования подтверждают высокую эффективность автономных инженерных систем для школ, которые уже были получены нами при синтезе автономных инженерных систем индивидуальных жилых домов, тем самым однозначно определяя место ВИЭ и в структуре систем ресурсоснабжения городов, и особенно в сельских населенных пунктах.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: природоподобные нанотехнологии, децентрализация ресурсоснабжения школ, безопасность, автономная инженерная система, надежность, пожарно-энергетический вред, качество ресурсов, возобновляемые источники энергии (ВИЭ).

ДЛЯ ЦИТИРОВАНИЯ: Белозеров В.В., Белозеров Вл.В. О применении «природоподобных нанотехнологий» в инженерных системах зданий городских и сельских школ // Нанотехнологии в строительстве. 2022. Т. 14, № 3. С. 217–226. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2022-14-3-217-226>. – EDN: CFVFYA

ВВЕДЕНИЕ

В отечественных публикациях термин «природоподобные технологии» начали применять последние 15 лет [1–8], а в 2016 году чл.-корр. РАН Ковалчук М.В. дал им следующую «расшифровку» [9]:

«*природоподобные технологии* – для обозначения принципиально новых методов и средств генерации и потребления энергии по образцу живой природы»,

«*природоподобная техносфера* – для описания ее нового облика, состоящего в восстановлении естественного самосогласованного ресурсооборота, кото-

ПРОБЛЕМЫ ПРИМЕНЕНИЯ НАНОМАТЕРИАЛОВ И НАНОТЕХНОЛОГИЙ В СТРОИТЕЛЬСТВЕ

рый должен быть создан конвергентными нано-, био-, информационными, когнитивными и социогуманистическими технологиями (НБИКС-технологиями).

В сентябре 2018 года на форуме в Сочи президент РАН академик Сергеев С.М. предложил заменить термин «природоподобные технологии» на понятие «реинжиниринг природы», что, по мнению авторов, также не соответствует сущности адаптивного природопользования в рамках коэволюции техносферы с биосферой [10, 11].

Вопреки Киотскому протоколу, а также другим «ненаучным документам» по экологической безопасности и природопользованию, авторы согласны с концепцией профессора Кокина А.В., который доказал, что «...вклад хозяйственной деятельности человека остается несущественным по отношению к энергетическому потенциалу биосферы, накопившей его за миллиарды лет эволюции», а «способность противостоять возмущениям со стороны хозяйственной деятельности человека по масse и энергии, времени своего становления и развития превышает их в миллионы раз» [12, 13].

Поэтому речь должна идти не о «реинжиниринге природы», что «человечеству не под силу», а о реинжиниринге техносферы (ГРЭС, котельных и ТЭЦ, транспорта, объектов промышленности, инженерных систем зданий и сооружений и т.д.), чьи технологии «выжигают кислород» из атмосферы и создают токсичные выбросы (газов, пыли, жидких и твердых отходов и т.д.) в окружающую среду, порождая пожарно-энергетический вред [5, 6].

Как уже отмечалось ранее, в современных экономических теориях и моделях используются, как

правило, понятия «благ» (публичные, коллективные и частные) без учета диалектического единства с их противоположностью – вредом (публичным, коллективным и частным), что не соответствует происходящим в природе процессам и, следовательно, делает неадекватными любые технико-экономические оценки «реинжиниринга техносферы», в т.ч. с помощью инноваций и нанотехнологий [6, 11, 14].

Единственно приемлемым способом решения таких задач, на наш взгляд, является метод ретропрогноза безопасной жизнедеятельности [15], который себя зарекомендовал при социально-экономической оценке «виртуального внедрения» децентрализованных автономных инженерных систем в индивидуальных жилых домах, и его принципиальное отличие заключается в векторе прогноза, который устремляется из «текущего» в «прошлое», и его фазовое пространство строится не на «воображаемых данных», дисперсия которых велика, а на «исторических», т.е. на статистически достоверных событиях в прошлом, которые установлены экспертами и зафиксированы документально, т.е. на данных с практически «нулевой дисперсией» [11, 15].

МЕТОДЫ, МОДЕЛИ И СРЕДСТВА

В настоящее время, как это следует из статистического анализа, выполненного НИУ ВШЭ, численность детей школьного возраста (от 7-ми до 18 лет), обучающихся в 16,8 тыс. городских и в 22,6 сельских школах (табл.1), составляет около 16,9 млн чел. (рис. 1). При этом в процессах их обучения заняты около 1,2 млн учителей (рис. 2) [16].

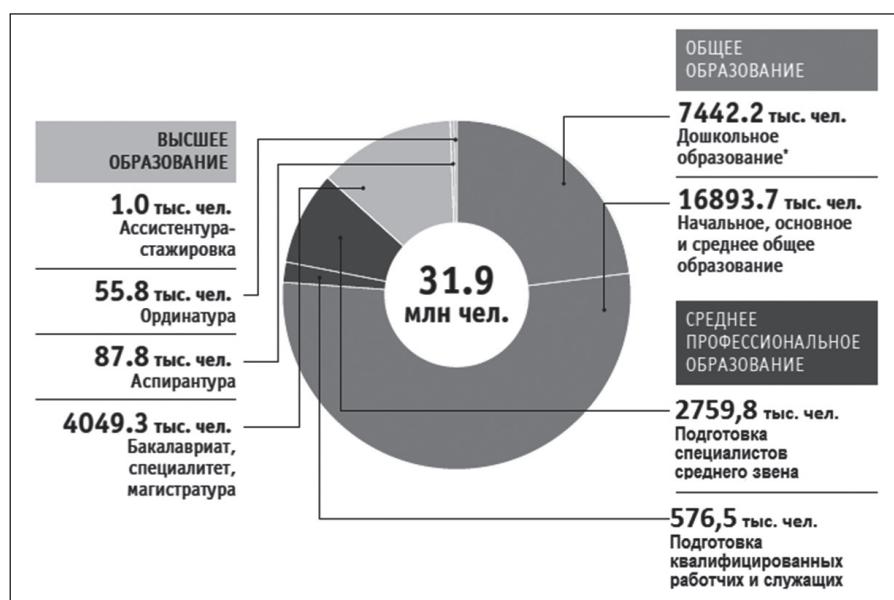


Рис. 1. Численность учащихся и студентов по видам обучения

Таблица 1
Количество объектов образования

Объекты образования	2001	2006	2011	2018	2019	2020	2021
Всего	68 804	63 174	50 793	41 958	41 349	40 823	40 346
Государственные, в т.ч.:	68 169	62 448	50 128	41 103	40 498	39 966	39 462
в городах и ПГТ	22 694	4321	19 505	17 111	17 004	16 907	16 812
в сельской местности	45 475	40 705	30 623	23 992	23 494	23 059	22 650

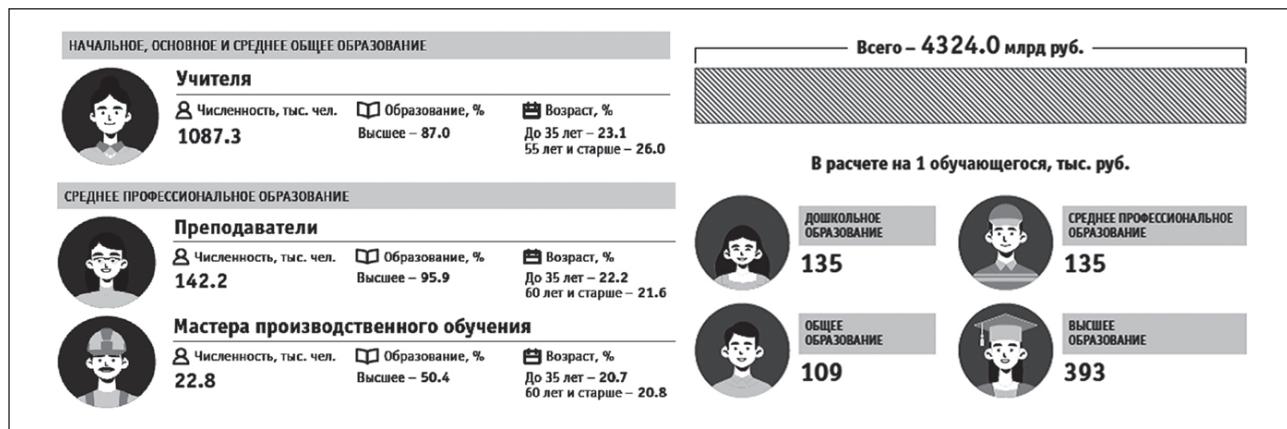


Рис. 2. Численность педагогов и затрат на учащегося по видам обучения

Системный анализ функционирования объектов образования, в частности, инженерных систем зданий школ и вспомогательных сооружений (спортивных площадок, школьных стадионов и т.д.), позволил выявить процессы «превращения потребляемых благ» (электроэнергии, воды, газа, тепла и т.д.) «в коллективный вред» (пожарно-энергетический, экологический и т.д.) с помощью электрических, газовых и других приборов, используемых при обеспечении обучения. Существенным при этом является тот факт, что **качество централизованно потребляемых образовательными объектами ресурсов** (воды, электроэнергии, тепла, газа), особенно в сельской местности, не соответствуют государственным стандартам, а в сравнении с автономными системами — на порядки хуже [17].

Американские ученые пришли к выводу, что установка на крыших школ солнечных батарей может обеспечить до 75% необходимой электроэнергии, чем можно сократить выбросы от объектов образования на 28%, т.к. в этом случае школы можно отключить от централизованного электроснабжения тепловыми электростанциями, работающими на угле и природном газе, выбросы от которых загрязняют атмосферу[18].

Так, по данным Минэнерго США, школы с 12-летним обучением тратят более 6 млрд. долл. в год на электроэнергию, и это — вторая по величине статья расходов после заработной платы [19].

В нашей стране, усредняя «региональную неравномерность» оплаты труда преподавателей, которая входит в текущие затраты, «стоимость педагогической услуги на одного учащегося» в средней школе в год (рис. 2) составляет 109,0 тыс. руб. [16].

При этом средний процент затрат по содержанию школы на 445 мест, что по нашим расчетам является оптимальным (таб. 2), составляет 55,1% от государственных субсидий, и на каждого учащегося приходится 54,2% «стоимости педагогической услуги» [20–22].

12 апреля 2022 года депутаты «Единой России» внесли в Госдуму законопроект, который исключит термин «образовательная услуга» из законодательства, т.к. формулировка «услуга в сфере образования» дискредитирует миссию педагога. «Считаю, что сама концепция образования как услуги ошибочна и не соответствует нашим национальным традициям. Учитель не услугу оказывает. Он участвует в формировании личности учеников, влияет на их мировоззрение, систему ценностей, взглядов. Эти взгляды вчерашний школьник или студент проносят затем через всю свою жизнь», — написал секретарь генсовета «Единой России» Андрей Турчак [23].

Потребовалось почти 30 лет, чтобы понять вред «зарубежных рыночных теорий образования» и вернуться к педагогическому наследию отечественных ученых Лесгафта П.Д. и Макаренко А.С.,

Таблица 2

Размер нормативных затрат на содержание объектов образования

№, п.п.	Объект образования	Размер субсидии, тыс. руб.	З/плата, тыс. руб.	Затраты на содержание школы, (тыс. руб.)				
				Эксплуа- тация	Тек. ремонт	на 1 ученика	в % на 1 ученика	в % к субсидии
1	С-Петербург: школа на 825 мест	89 925,0 (825 • 109)	53 087,0	33 040,9	3797,1	33,05	30,3% (33,05/109)	40,9%
2	С-Петербург: школа на 210 мест	22 890,0 (210 • 109)	7052,7	13 036,9	2800,4	75,42	69,2% (75,42/109)	69,2%
3	Новосибирск: школа на 800 мест	87 200,0 (800 • 109)	53 362,0	30 350,1	3487,9	42,87	39,3% (39,3/109)	38,8%



Рис. 3. Плавательный бассейн (а) и теннисный корт (б) из ВОС

в основе которого лежит учение о единстве физического и духовного развития личности. Они рассматривали физические упражнения как средство не только физического, но и интеллектуального, нравственного и эстетического развития человека, подчеркивая при этом **важность** разумного сочетания, **взаимовлияния** умственного и физического воспитания [24, 25].

«**Необходимо**, – писал Лесгафт П.Д., – чтобы **умственное и физическое воспитание шли параллельно**, иначе мы нарушим правильный ход развития в тех органах, которые останутся без упражнения». Так же, как и Сеченов И.М., Лесгафт П.Д утверждал, что **движения и физические упражнения являются средством развития познавательных возможностей школьников**, в связи с чем необходимы «**систематические упражнения в процессе простых и сложных игр, плавания, бега на коньках и на лыжах, в походах, на экскурсиях и в единоборствах**», а Макаренко А.С. считал, что и уроки труда также входят в этот перечень. Иными словами, **необходима циклическая смена естественных и гуманитарных предметов со спортивными дисциплинами** (с волейболом, баскетболом, теннисом, борьбой и т.д.) и **уроками труда** [24, 25].



Рис. 4. Здание школы по типовому проекту 65-426/1 на 960 учащихся

Учитывая, что такое гармоническое развитие учащихся требует дополнительных инженерных сооружений и значительных материальных затрат, например, на устройство плавательного бассейна и теннисного корта (рис. 3), как вариант, с помощью воздухоопорных сооружений (ВОС) включим в итоговую оценку эффективности реинжиниринга объектов среднего образования стоимость их возведения в размере 3,0 млн руб. для одной школы, т.е. 118,4 млрд руб. на 39 462 государственные школы [26].

ПРОБЛЕМЫ ПРИМЕНЕНИЯ НАНОМАТЕРИАЛОВ И НАНОТЕХНОЛОГИЙ В СТРОИТЕЛЬСТВЕ

По аналогии с индивидуальными домами [17] рассчитаем автономную дублированную систему электро-, тепло-, водоснабжения школы на 450 мест, которая меньше типовых «советских школ» (рис. 4) и по проекту (рис. 5) имеет следующие параметры [27]:

отопительный сезон – 168 дней,
энергозатраты на отопление – 325 090 Вт (ккал/час),
энергозатраты на вентиляцию – 217 710 Вт (ккал/час),

энергозатраты на горячее водоснабжение – 71 640 Вт (ккал/час),
расчетное потребление электроэнергии – 112 кВт, холодное водоснабжение – 9.04 куб. м в сутки (1,4 литра в сек.).

Если применить «Шуховские ветрогенераторы» максимальной мощности (7 кВт) вместо ротора в «Самарских вихревых родниках» [28, 29], которые разместить по периметру на кровле школы (рис. 5в) в количестве 12 установок, стоимостью по 1,0 млн руб. каждая, то получим требуемый объем водоснабжения

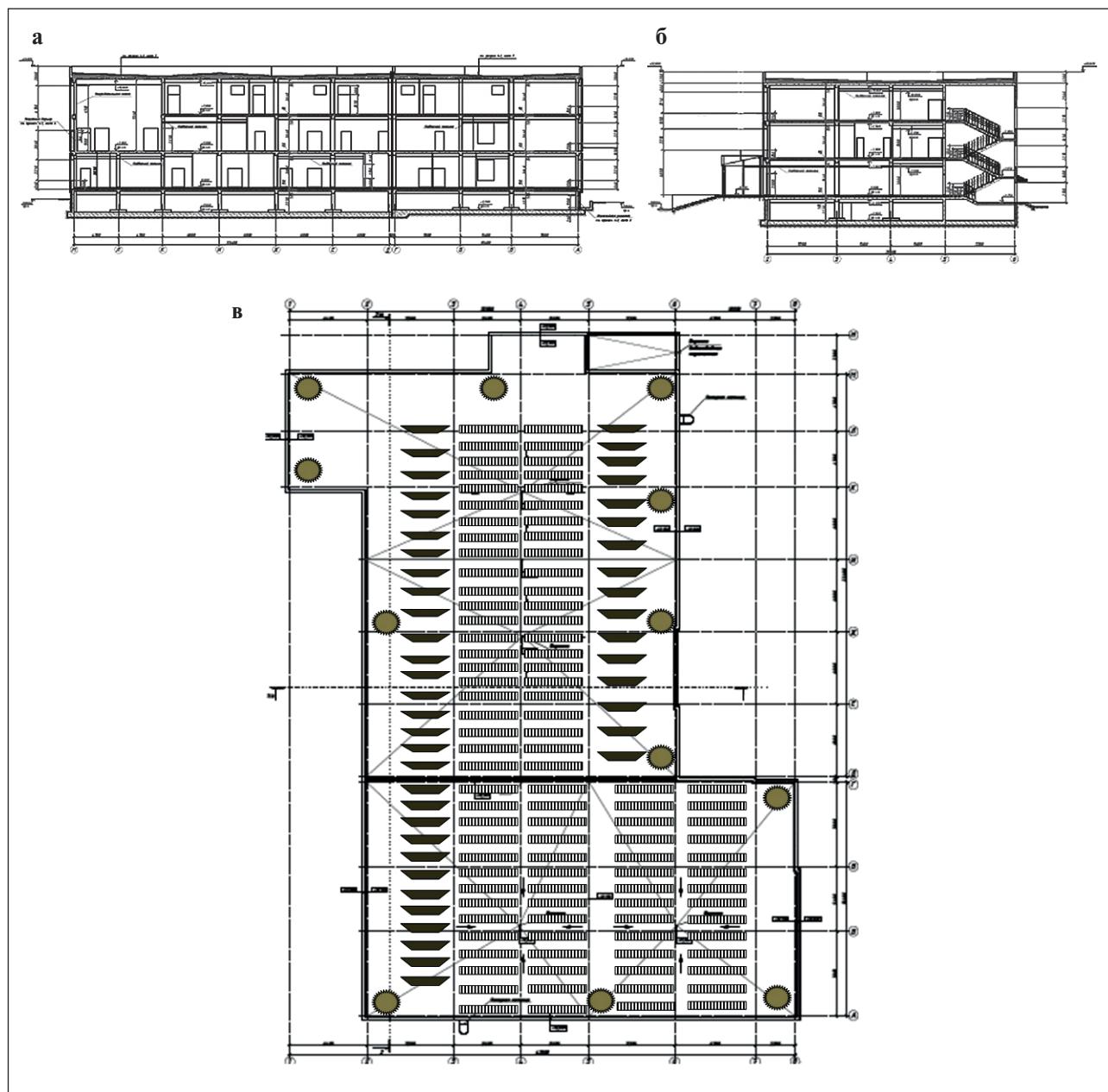


Рис. 5. Планировка кровли школы на 450 мест с ВЭУ (●), гидропанелями (—) и солнечными батареями (|||||)

качественной холодной водой (9,6 куб. м. в сутки) и качественной электроэнергией в размере 84 кВт.

Необходимую «добавку» в 33 кВт к потребляемой электроэнергии и дублирование электро- и водоснабжения (по аналогии с индивидуальными жилыми домами) следует осуществить с помощью отечественных солнечных батарей (например, SilaSolar 330Вт PERC 5BB в количестве 100 шт., общей стоимостью 1,5 млн руб.) и гидропанелей (например, УНИСОРБ в количестве 40 шт., общей стоимостью 1,3 млн руб.), которые расположить на крыше школы, а в столовой, в коридорах и в холлах этажей установить атмосферные генераторы воды (например, Т-88 «Союз» в количестве 10 шт., общей стоимостью 1,2 млн руб.) [28].

Таким образом, предварительная оценка единовременных затрат на оборудование для одной школы такой дублированной системы составит – 16,0 млн руб. И остается оценить объемы и сроки финансирования предлагаемой автономизации и ее вклада в существующую генерацию и доставку электроэнергии, воды и тепла объектам образования, а также способ реализации предлагаемой децентрализации ресурсоснабжения школ.

Если рассматривать только городские объекты образования, которых на сегодняшний день – 16 812, то для установки в них таких **автономных инженерных систем** обеспечения ресурсами школ (АИСШ) потребуется **268,9 млрд руб.** В этом случае получим следующие объемы ресурсов, произведенных с помощью нанотехнологий в школах в течение года:

водоснабжение питьевой водой – 56 млрд литров или **55,5 млн куб. м**;

водоснабжение горячей водой – 703 млн литров или **0,7 млн куб. м**;

электроснабжение – **687,3 млн квт/ч**;

теплоснабжение – **289,9 тыс. Гкал** (за отопительный сезон в 6 месяцев – $0,0342 \cdot 6 \cdot 50 = 10,26$).

Для оснащения остальных 22 650 сельских школ, которые, как правило, имеют на порядок меньше и численность учащихся, и занимаемые площади, и потребление ресурсов, потребуется примерно еще **22,35 млрд руб.**, и суммарный объем произведенных АИСШ ресурсов в год составит:

водоснабжение питьевой водой – 5,6 млрд литров или **5,6 млн куб. м**;

водоснабжение горячей водой – 70,3 млн литров или **0,1 млн куб. м**;

электроснабжение – **68,7 млн квт/ч**;

теплоснабжение – **29,0 тыс. ГКал**.

Экономию бюджетных затрат на содержание зданий и сооружений российских школ можно оценить в размере 54,2% средней «стоимости педагогической услуги на каждого учащегося»:

$109\,000 \text{ руб.} \cdot 16\,893\,700 \text{ уч.} \cdot 0,542 = 998,046 \text{ млрд руб. в год.}$

Перечислим достоинства такого подхода для учащихся школ и нашего государства, построенного с учетом процессов самоорганизации:

во-первых, учащиеся и педагоги обеспечиваются без перебоев **качественной электроэнергией, отоплением, холодной и горячей водой**, а школы экономят на оплате за нее;

во-вторых, учащиеся и педагоги реально участвуют в решении проблемы «реинжиниринга техносферы» с помощью «природоподобных нанотехнологий», экономия бюджетные средства на оплате за электроэнергию, воду и тепло, которые следует направить на амортизацию оборудования и его текущее обслуживание, включая АИСШ (50%), а остальные (50%) – на **увеличение заработной платы преподавателям**;

в-третьих, государство обеспечивает рост доли альтернативной энергетики в общем балансе, стимулирует производство солнечных батарей и гидропанелей, ветрогенераторов, аппаратов генерации питьевой воды и других приборов, входящих в АИСШ, чем увеличивает внутренний валовый продукт (ВВП) и количество высокотехнологичных рабочих мест.

Что же мешает реализации такого подхода?

Во-первых, отсутствие системного подхода к альтернативной энергетике, о чем свидетельствуют приведенные нами данные об ошибочном векторе ее развития, «проложенном в 2009 году» Правительством РФ [30].

Во-вторых, отсутствие государственной поддержки в постановке на производство отечественных инноваций и в ветроэнергетике, и в генерации питьевой воды, и в производстве «бюджетных» гидропанелей, и в выпуске солнечных батарей.

В-третьих, и это главное, – в отсутствии политической воли и соответствующей нормативно-правовой базы по «направлению бизнеса в нужное русло» для обеспечения благосостояния и безопасной жизнедеятельности народа, а не на повышение пожаровзрывоопасности от «бездумной газификации села» и низкого качества электро-, водо-, теплоснабжения жилого сектора, домохозяйств и объектов образования, особенно в сельской местности, при «сверхприбылях» ресурсодобывающих и ресурсоснабжающих компаний [17, 31].

Для ретропрогноза внедрения АИСШ в российских школах представим выборку необходимых параметров из статистических исследований НИУ ВШЭ [32] и рассчитаем необходимые параметры реинжиниринга российских школ с 2009 года по настоящее время (таб. 3), т.е. с момента принятия ошибочного решения Правительства РФ [15, 30].

Для определения «скорости» развертывания предлагаемой автономизации школ, в т.ч. определения финансирования производства и монтажа АИСШ в регионах, используем «модель организации 85 региональных предприятий государственно-частно-

Таблица 3

Статистика и расчет параметров объектов и субъектов образования в Российской Федерации

Годы/ Пара- метры	Субси- дия на 1 ученика (тыс. руб.)	Числен- ность учащихся (тыс. чел.)	Кол-во город- ских школ	Кол-во город- ских АИСШ	Кол-во сельских школ	Кол-во сельских АИСШ	Затраты на ВОС (млн руб.)	Затраты на АИСШ (млн руб.)	Экономия с АИСШ (млн руб.)	Эко- номия в 1 школе с АИСШ (млн руб.)	Надбавка к з/плате учителя с АИСШ (руб.)
2010	112,0	13 374,2	19 904	1659	31 728	2644	12 908,0	35 662,1	67 655,5	15,724	31 120
2011	108,0	13 655,7	19 505	3284	30 623	5196	25 440,0	70 493,7	135 224,2	15,946	30 641
2012	104,0	14 570,8	19 106	4876	29 518	7656	37 596,0	104 495,0	211 599,0	16,885	31 470
2013	99,9	15 485,9	18 707	6435	28 413	10 023	49 376,0	137 665,8	292 930,1	17,798	32 146
2014	100,8	15 626,7	18 308	7961	27 308	12 299	60 779,9	170 006,3	379 277,7	18,721	32 734
2015	101,7	15 767,5	17 909	9453	26 203	14 483	71 807,9	201 516,5	471 758,6	19,709	33 326
2016	99,9	16 260,2	17 510	10 912	25 098	16 574	82 459,8	232 196,2	567 776,1	20,657	33 737
2017	98,0	16 752,9	17 111	12 338	23 992	18 574	92 735,6	262 045,4	669 217,8	21,649	34 109
2018	99,5	16 682,5	17 058	13 760	23 743	20 552	102 935,7	291 758,4	756 595,2	22,051	34 486
2019	101,0	16 612,1	17 004	15 177	23 494	22 510	113 060,2	321 335,2	846 254,8	22,455	34 858
2020	105,0	16 752,9	16 908	16 586	23 072	22 650	117 707,2	345 406,0	935 660,1	23,847	36 546
2021	109,0	16 893,7	16 812	16 812	22 650	22 650	118 385,4	349 200,7	998 040,7	25,291	38 257

го партнерства» (ГЧП) по выпуску оборудования АИСШ, с передачей его в городские и районные филиалы/участки предприятия ГЧП для сборки и монтажа «специфицированных АИСШ», состоявших [11, 17, 33]:

- из «Шуховских ветро-электро-генераторов» с вихревыми генераторами – источниками атмосферной воды;
- из гидропанелей «УНИСОРБ»;
- из солнечных батарей;
- из инверторов-счетчиков-извещателей;
- из контроллеров заряда-извещателей с аккумуляторными батареями;
- из аппаратов генерации холодной и горячей воды из воздуха (ГХГВ);
- из отечественных мульти-сплит-систем-извещателей.

Филиалы/участки тех же 85 предприятий ГЧП, располагающихся в городах и районных центрах регионов, обеспечивают разработку проектов «привязки» уже специфицированных к конкретной школе АИСШ (САИСШ – с конкретным количеством гидропанелей и аппаратов ГХГВ, с «Шуховскими» ветро-электро-генераторами, совмещенными с вихревыми генераторами – источниками атмосферной воды, и с конкретными количествами солнечных панелей с инверторами-извещателями и контроллерами-извещателями заряда с аккумуляторами, а также с отечественными мульти-сплит-системами-извещателями, в зависимости от числа мест в школе).

В этом случае получим следующие дополнительные производственные планы для каждого из 85 предприятий ГЧП в регионах [11, 17] с 2009 года (с момента постановки на производство и выпуска комплексов) по 2021 год:

1. За 12 лет для городских школ необходимо произвести и установить 16 812 комплексов САИСШ (от 1659 до 1409 в год), а для сельских школ – 22 650 комплексов САИСШ (от 2644 до 140 в год), т.е. по 464 комплекса на каждом из 85 предприятий ГЧП в регионах (от 51 до 18 в год), что при 247 рабочих днях в году составит от 1 комплекса в неделю до 1 комплекса в две недели. Поэтому уточним стоимость соответствующих «усредненных спецификаций» для городских и сельских школ.

Для городской школы средняя стоимость составит 16,79 млн. руб. при следующей спецификации:

- 12 «Шуховских» вихревых ветро-электро-генераторов с вихревыми генераторами – источниками атмосферной воды – 12,0 млн руб.;
- 40 комплектов из 4-х гидропанелей «УНИСОРБ» – 1,3 млн руб.;
- 100 солнечных батарей – 1,5 млн руб.;
- 20 инверторов-извещателей – 0,57 млн руб.;
- 20 контроллеров-извещателей заряда с аккумуляторными батареями – 0,27 млн руб.;
- 10 аппаратов ГХГВ – 1,15 млн руб.;
- 10 отечественных мульти-сплит-систем-извещателей – 0,9 млн руб.

Для сельской школы средняя стоимость составит 2,955 млн руб. при следующей спецификации:

- 1 «Шуховский» вихревой ветро-электро-генератор с вихревым генератором – источниками атмосферной воды – 1,0 млн руб.;
- 4 комплекта из 2-х гидропанелей «УНИСОРБ» – 0,48 млн руб.;
- 10 солнечных батарей – 0,2 млн руб.;
- 5 инверторов-извещателей – 0,25 млн руб.;
- 5 контроллеров-извещателей заряда с аккумуляторными батареями – 0,1 млн руб.;
- 5 аппаратов ГХГВ – 0,575 млн руб.;
- 5 отечественных мульти-сплит-систем-извещателей – 0,45 млн руб.

2. Итоговый годовой объем для каждого регионального предприятия ГЧП составит от 51 до 18 САИСШ стоимостью **от 35,6 до 23,4 млрд руб. в год** (табл. 3), а общий объем производства комплексов САИСШ для 39 462 школ за 12 лет составит **349,2 млрд руб.**

3. На спецификацию, монтаж, наладку и текущее обслуживание АИСШ в 39 462 школах за 12 лет в 85 субъектах потребуется **69,84 млрд руб.**, и **средний годовой объем филиалов/участков** одного предприятия ГЧП составит **68,47 млн руб.** Таким образом, дополнительная штатная численность персонала **для одного головного предприятия ГЧП в регионе**, аналогично полагая, что САИСШ считается высокотехнологичной продукцией в соответствии с Распоряжением Правительства РФ [34], **составит 71 специалист** (342,4 млн руб./4,8 млн руб.). При этом **дополнительная численность его филиалов/участков**, проектно-монтажная деятельность которых также считается высокотехнологичной, **составит**, в среднем, **15 специалистов** (69,84 млн руб./4,8 млн руб.), т.е. по 1 штатной единице, в среднем, на один филиал/участок в субъекте Российской Федерации.

Таким образом, **общее количество высокотехнологичных рабочих мест** в 85 субъектах Российской Федерации увеличится на 7310 единиц и, с учетом выпуска комплексов для 10,0 млн индивидуальных домов в регионах России, **составит 118 574** [11].

Принимая во внимание, что **«скорость производства и внедрения» АИСШ составляет от 4333 до 1409 комплексов в год**, а средняя экономия бюджетных средств на «педагогические услуги на каждого учащегося» составит 54,2%, **был выполнен расчет «экономической эффективности» автономизации инженерных систем российских школ** (табл. 3).

Добавляя в ежегодные затраты стоимость возведения в каждой школе плавательного бассейна и двух теннисных кортов с применением воздухоопорных сооружений и автоматики управления их функционированием в размере 3,0 млн руб., получим общую сумму такой модернизации в размере **467,59 млрд руб.**

Таким образом, **если бы** в результате системного подхода к альтернативной энергетике **Правительство РФ приняло бы Постановление о развертывании автономных инженерных систем в школах**, а также о поддержке в постановке на производство отечественных инноваций в ветроэнергетике, в генерации питьевой воды из атмосферы, производстве «бюджетных» гидропанелей и солнечных батарей **в 2009 году**, то к **2021 году** практически **все российские школы** были бы переведены на децентрализованное ресурсоснабжение электроэнергией, теплом и водой за счет экономии бюджетных средств на образование, а с **2022 года**, **полностью окупив почти 500 млрд руб. затрат**, могли бы получить ежегодную экономию бюджетных средств в таком же размере! При этом каждый год в школах после внедрения САИСШ **каждому учителю** можно было бы увеличить зарплату на **31 тыс. руб. в месяц**, а с **2021 года** такая надбавка достигла бы **38,0 тыс. рублей в месяц** за счет экономленных бюджетных средств (табл. 3).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ направлений и темпов развития в мире, «так называемых возобновляемых источников энергии», показал, что указанные установки, являясь нестабильными, низко концентрированными и периодическими источниками, могут использоваться в индивидуальных жилых домах и школах в качестве автономных инженерных систем (АИС) электро-, водо- и теплоснабжения. Показано, что отечественные инновации и нанотехнологии в инженерных системах зданий объектов образования, в частности, интеграция «Шуховской» и вихревой ветроустановок, гидропанелей и солнечных батарей позволяют создать и тиражировать АИС для школ за счет экономии бюджетных ассигнований на образование, подняв при этом заработную плату каждого педагога почти на 38 тысяч рублей в месяц.

Существенным при этом является тот факт, что за счет дублирования АИС **могут обеспечить электроэнергией, водой и теплом все городские и сельские государственные школы** с параметрами качества, надежности и безопасности, которые на несколько порядков превышают существующие централизованные системы ресурсоснабжения городов и населенных пунктов, благодаря чему **могут создать пожаро-взрыво-безопасные условия в школах для учащихся и педагогов не хуже, чем 0,999999**, как это требует государственный стандарт [35].

Таким образом, **массовая альтернативная энергетика в России действительно возможна и высокоэффективна с помощью отечественных нанотехнологий в инженерных системах не только индивидуальных жилых домов, но и в школах.**

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Белозеров В.В., Богуславский Е.И., Пащинская В.В., Прус Ю.В. Адаптивные системы подавления энтропии в техносфере // Успехи современного естествознания. 2006. № 11. С. 59–62.
2. Ковальчук М.В. Нанотехнологии – фундамент новой научноемкой экономики XXI века // Вестник Института экономики РАН. 2008. № 1. С. 143–158.
3. Ковальчук М.В. Конвергенция наук и технологий – прорыв в будущее // Российские нанотехнологии. 2011. Т. 6, № 1–2. С. 13–23.
4. Ковальчук М. В., Нарайкин О. С., Яцишина Е. Б. Конвергенция наук и технологий и формирование новой ноосферы // Российские нанотехнологии. 2011. Т. 6, № 9–10. С. 10–13.
5. Белозеров В.В., Пащинская В.В. Биоархитектура транспортно-энергетических инфраструктур // Современные тенденции регионального развития: баланс экономики и экологии: сб. мат-лов Всероссийской научно-практической конференции. Махачкала: ИСЭИ ДНЦ РАН, 2014. С. 138–146.
6. Белозеров В.В. О вероятностно-физическом и энтропийном подходам к процессам горения и определения пожарной опасности // Безопасность техногенных и природных систем. 2021. № 4. С. 36–51. DOI: <https://doi.org/10.23947/2541-9129-2021-4-36-51>.
7. Ковальчук М. В., Нарайкин О. С., Яцишина Е. Б. Конвергенция наук и технологий – новый этап научно-технического развития // Вопросы философии. 2013. № 3. С. 3–11.
8. Белозеров В.В., Кирлюкова Н.А., Пащинская В.В. О природоподобных технологиях управления безопасностью дорожного движения // Повышение международной конкурентоспособности российской инновационной продукции и технологий предприятий Ростовской области: сб. науч. тр. I Международной научно-практической конференции, в рамках Открытого международного научно-практического форума «Инновации и инжиниринг в формировании инвестиционной привлекательности региона». Ростов н/Д: ДГТУ, 2016. С. 40–44.
9. Ковальчук М.В., Нарайкин О.С. Природоподобные технологии – новые возможности и новые угрозы // Индекс безопасности. 2016. Т. 22, № 3–4. С. 103–108.
10. Сергеев А.М. Научное обеспечение реализации приоритетов научно-технологического развития Российской Федерации. Вступительное слово Президента РАН академика РАН А.М. Сергеева // Вестник РАН. 2019. Т. 89, № 4. С. 309–310. DOI: <https://doi.org/10.31857/S0869-5873894309-310>.
11. Белозеров В.В., Никулин М.А., Белозеров Вл.В. О социально-экономической оценке реинжиниринга техносферы с помощью «природоподобных технологий» // Нанотехнологии в строительстве. 2022. Т. 14, № 2. С. 119–136. DOI: <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2022-14-2-119-136>.
12. Кокин А.В., Кокин А.А. Природоподобные технологии и сбалансированное природопользование в условиях современной экономики // Государственное и муниципальное управление. Ученые записки. 2020. № 1. С. 131–136. DOI: <https://doi.org/10.22394/2079-1690-2020-1-1-131-136>.
13. Кокин А.В. Ассимиляционный потенциал биосфера. Ростов н/Д: СКАГС, 2005. 185 с.
14. Олейников С.Н. К обоснованию системы противопожарного налогообложения для профилактики пожаров и компенсации потерь от них // Современные технологии обеспечения гражданской обороны и ликвидации последствий чрезвычайных ситуаций. 2012. № 1 (3). С. 87–89.
15. Белозеров В.В., Олейников С.Н. Ретропрогноз пожаров и последствий от них, как метод оценки эффективности инноваций в области пожарной безопасности // Вопросы безопасности. 2017. № 5. С. 55–70. DOI: <https://doi.org/10.25136/2409-7543.2017.5.20698>.
16. Образование в цифрах: 2021: краткий статистический сборник / Л.М. Гохберг, О.К. Озерова, Е.В. Саутина и др. М.: НИУ ВШЭ, 2021. 132 с.
17. Белозеров В.В., Ворошилов И.В., Олейников С.Н., Белозеров Вл.В. Синтез нанотехнологий жизнеобеспечения в тиражируемую автономную инженерную систему индивидуального жилого дома // Нанотехнологии в строительстве. 2022. Т. 14, № 1. С.33–42. – DOI: <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2022-14-1-33-42>.
18. Nichole L Hanus, Gabrielle Wong-Parodi, Parth T Vaishnav, Naïm R Darghouth, Inês L Azevedo. Solar PV as a mitigation strategy for the US education sector. Environmental Research Letters, 2019; 14 (4): 044004. DOI: <https://doi.org/10.1088/1748-9326/aafbcf>.
19. US EIA Commercial Building Energy Consumption Survey – Washington, DC: US Energy Information Administration, 2012. – URL: <https://eia.gov/consumption/commercial/data/2012/>.
20. Закон Приморского края от 05.12.2018 N 409-КЗ «О субвенциях на обеспечение государственных гарантий реализации прав на получение общедоступного и бесплатного дошкольного, начального общего, основного общего, среднего общего, дополнительного образования детей в муниципальных общеобразовательных организациях Приморского края (с изменениями на 24 декабря 2021 года) [Электронный ресурс]. – URL:<https://docs.cntd.ru/document/550274837> (дата обращения: 23.03.2022).
21. Постановление Правительства Санкт-Петербурга от 29.07.2014 года N 668 «О мерах по реализации Соглашения о создании и эксплуатации на основе государственно-частного партнерства зданий, предназначенных для размещения образовательных учреждений на территории кварталов II, III, IV и VI жилого района «Славянка» Пушкинского района С.-Петербурга [Электронный ресурс]. – URL: <https://docs.cntd.ru/document/822403752#7DA0K6> (дата обращения: 23.03.2022).

ПРОБЛЕМЫ ПРИМЕНЕНИЯ НАНОМАТЕРИАЛОВ И НАНОТЕХНОЛОГИЙ В СТРОИТЕЛЬСТВЕ

22. Постановление Правительства Новосибирской области от 26.06.2018 N 272-п «Об установлении системы оплаты труда работников, условий оплаты труда руководителей, их заместителей, главных бухгалтеров и размеров предельного уровня соотношений среднемесячной заработной платы руководителей, их заместителей, главных бухгалтеров и среднемесячной заработной платы работников государственных учреждений Новосибирской области (с изменениями на 17 августа 2021 года) [Электронный ресурс]. – URL: <https://docs.cntd.ru/document/465723122> (дата обращения: 23.03.2022).
23. Понятие «образовательная услуга» отменят на законодательном уровне [Электронный ресурс]. <https://mel.fm/zhizn/povestka/4982503-ponyatiye-obrazovatelaya-usluga-otmenyat-na-zakonodatelnom-urovne-a-chto-s-nim-voobshche-bylo-ne-tak> (дата обращения: 23.03.2022).
24. Воздухоопорные сооружения [Электронный ресурс]. – URL: <https://duol.eu/ru/innovacionnye-konstruktivnye-resenija/vozdukhooprnyye-sooruzheniya?yclid=16775673142742876159> (дата обращения: 23.03.2022).
25. Таймазов В.А., Курамшин Ю.Ф., Марьянович А.Т. Петр Францевич Лесгафт. История жизни и деятельности. СПб.: Печатный двор им. Горького, 2006. 480 с.
26. Кораблева Т. Ф. Философско-этические аспекты теории коллектива А.С. Макаренко: дис. ... канд. филос. наук.: 09.00.05. Москва: 2000, 170 с.
27. Строительство нового корпуса муниципального казенного образовательного учреждения «Средняя общеобразовательная школа № 9» со спортивным и обеденным залами: г. Благодарный, ул. Ленина, 251 [Электронный ресурс]. – URL: https://www.minstroyrf.ru/upload/repeat_projects/189-shkola-v-g-blagodarnyy.zip (дата обращения: 23.03.2022).
28. Самарские ученые научились превращать горячий ветер в холодную воду [Электронный ресурс]. – URL: <https://63.ru/text/science/2018/10/31/65569101/> (дата обращения: 23.03.2022).
29. Бирюк В.В., Шелудько Л.П., Горшков А.А., Шиманов А.А., Белоусов А.В., Галлямов Р.Э. Устройство для получения воды из атмосферного воздуха и выработки электроэнергии // Патент РФ на изобретение № 2620830 от 09.03.2016, Опубл. 30.05.2017, Бюл. № 16.
30. Распоряжение Правительства РФ от 08.01.2009 № 1-р «Основные направления государственной политики в сфере повышения энергетической эффективности электроэнергетики на основе использования возобновляемых источников энергии на период до 2020 года» [Электронный ресурс]. URL: <http://government.ru/docs/20503/> (дата обращения: 23.03.2022).
31. Долаков Т.Б., Олейников С.Н. Модель автоматизированной микросистемы учета энергоресурсов и пожаро-зрывозащиты жилого сектора // Электроника и электротехника. 2018. № 2. С. 48–72. DOI: <https://doi.org/10.7256/2453-8884.2018.2.26131>.
32. Индикаторы образования: 2020 – статистический сборник /Н.В. Бондаренко, Д.Р. Бородина, Л.М. Гохберг и др. М.: НИУ ВШЭ, 2020. 496с.
33. Белозеров В.В. «Интеллектуальная» система вентиляции и кондиционирования воздуха в квартирах многоэтажных зданий и в индивидуальных жилых домах с нанотехнологиями защиты от пожаров и взрывов // Нанотехнологии в строительстве. 2019. Том 11, № 6. С. 650–666. DOI: <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2019-11-6-650-666>.
34. Распоряжение Правительства РФ от 17 января 2020 г. № 20-р «О Стратегии развития электронной промышленности РФ на период до 2030 года. – <http://static.government.ru/media/files/1QkfNDghANiBUNBbXaFBM69Jxd48ePeY.pdf> (дата обращения: 23.03.2022).
35. ГОСТ 12.1.004-91 Пожарная безопасность. Общие требования. М.: Изд. стандартов, 1992. 77 с.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Белозеров Валерий Владимирович – д-р техн. наук, доцент, профессор кафедры «Автоматизация производственных процессов», Донской государственный технический университет, Ростов-на-Дону, Россия, safeting@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-6999-7804>

Белозеров Владимир Валерьевич – канд. техн. наук, доцент кафедры «Системы автоматизированного контроля», Донской государственный технический университет, Ростов-на-Дону, Россия, isagraf@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-4758-1036>

ВКЛАД АВТОРОВ

Белозеров В.В. – общее научное руководство; аналитический обзор «природоподобных подходов», включая результаты собственных исследований; адаптация метода ретропрогноза к ВИЭ; выводы.

Белозеров Вл.В. – участие в моделировании САИСШ; разработка структуры и проектно-монтажно-наладочных функций филиалов предприятий ГЧП; расчеты методом ретропрогноза и оформление разделов.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Статья поступила в редакцию 19.04.2022; одобрена после рецензирования 17.05.2022; принятая к публикации 26.05.2022.

Original article

<https://doi.org/10.15828/2075-8545-2022-14-3-227-240>

CC BY 4.0

Irrigation channel lining using shotcrete with additives

Zhangazy N. Moldamuratov* , Altaiy A. Iglakov , Mikhail N. Sennikov , Elmira B. Madaliyeva , Maira T. Turalina 

M.Kh. Dulaty Taraz Regional University, Taraz, Kazakhstan

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

ABSTRACT: Introduction. Shotcrete lining is the most economical and quite fully mechanized in production among all the known varieties of concrete linings. The construction practice of hydraulic structures has accumulated numerous examples of the use of a wide variety of building materials in lining – from stone to modern films made of synthetic resins. Despite the very active efforts to find more suitable materials, concrete lining will remain the main one for a long time. Accordingly, concrete lining requires further improvements, increasing durability and reducing cost. **Methods and materials.** The studies were carried out by the comparison method of laboratory tests of shotcrete with nanostructured surfactants additives. In the form of nanostructured additives, SCL (sulfite-cellulose liquor), NAR (neutralized air-retaining resin), cotton soap and bitumen were used in various consistency. The tests were conducted on strength properties, shrinkage, tension deformation, adhesion strength and water permeability. Structural changes in the properties were studied by electron-microscopic analysis. **Results and discussion.** It is established that the optimal proportion of SCL additive to the shotcrete gauged water, under the spraying condition, is 0.5% by the cement weight. NAR additive is not observed. When cotton soap additive with gauged water are added into the shotcrete, the optimal cement content in the shotcrete is observed when 0.3% cotton soap additive by the cement weight is added. The “rebound” decreases when the additive proportion grows. The 0.3% SCL additive by cement weight added in 1:4 dry mixture shotcrete increases its compression strength by 16%, bending strength by 1% and tension strength by 20%. **Conclusion.** All nanostructured surfactant additives increase the shotcrete shrinkage. The shotcrete with SCL additive shows the smallest increase in the shrinkage, and the largest – with bitumen emulsion. The additives used in shotcrete significantly increase its tension deformability, and in a wide range reduce the values of the shotcrete instantaneous elasticity modulus, i.e. enhance its plastic properties. The surfactants and bitumen emulsion reduce the adhesion strength between shotcrete and reinforcement, however, it remains at a higher level than that of conventional concretes.

KEYWORDS: nanostructured additives, shotcrete, surfactants, bitumen, neutralized air-retaining resin, sulfite-cellulose liquor.

ACKNOWLEDGEMENTS: The study was financially supported by Committee of Science of the Ministry of Education and Science of the Republic of Kazakhstan in the framework of the scientific project № AP13268964.

FOR CITATION: Moldamuratov Zh.N., Iglakov A. A., Sennikov M.N., Madaliyeva E.B., Turalina M.T. Irrigation channel lining using shotcrete with additives. *Nanotechnologies in Construction*. 2022; 14(3): 227–240. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2022-14-3-227-240>. – EDN: BIEVUB.

INTRODUCTION

Most irrigation systems in Kazakhstan do not have anti-filtration lining on the channels. This is one of the main reasons for the very low efficiency of systems, as well as resalinization and waterlogging of suspended land [1].

Further development of agriculture in the Kazakhstan requires radical change in the prevailing views on the irrigation channels lining. The dwindling land reserve for new irrigation and the ever-increasing need

for capital costs of reclaiming old irrigation land will sooner or later require a transition to fully lined systems. Therefore, there is already a very serious need for extensive scientific and industrial research of all kinds of materials and structures, methods of work and design of machines to install linings [2].

The construction practice of hydraulic structures in various countries has already accumulated numerous examples of the use of a wide variety of building materials in the lining- from stone to modern films made of synthetic resins. However, despite the very active efforts to find

more suitable materials, concrete lining will remain the main one for a long time. Accordingly, concrete lining requires further improvement, increasing durability and reducing cost [1–5].

Shotcrete lining is the most economical and quite fully mechanized in production among all the known varieties of concrete linings [6].

In Kazakhstan and Central Asia, there are almost no shotcrete linings, there are only small areas, although in some foreign countries, for example, in the USA and China, they have been used for a long time and are being re-built [7, 8].

Due to the simplicity, construction mechanization and great economy compared to monolithic and prefabricated linings made of ordinary concrete, shotcrete linings will take a proper place in irrigation construction.

METHODS AND MATERIALS

Research [9–12] determined the optimal parameters for the shotcrete work production. In experiments, the angle between material flow direction and the land to be treated was 90 degrees with the distance from the nozzle to the panel 90–110 cm. In the experiments, we used sand taken from the Syrdarya riverbed, with the volume weight of 1.44 kg/l, a specific gravity of 2.7 kg/l and voidness of 46.5%, Portland cement grade 400 of Zhambyl Cement Plant and water from State utility enterprise on the right of economic management "Taraz Su".

By applying shotcrete to special panels at an angle of 90 degrees to their surface, shotcrete plates were made, which were cut into figures of certain sizes at the horizontal position of the panel. This facilitated the samples production and improved their quality.

We took cubes sized 3×3×3 cm to test shotcrete compression strength, and prisms 3×3×24 cm in size were used to test the bending properties. We prepared prisms 3×3×8 cm in size, which were placed in normal-type briquettes and the "rounding-off shoulders" were filled with cement-water paste made of fine-ground cement. During the tension test, there were cases of "rounding-off shoulders" shearing, so we designed special dies from roofing iron with wooden plungers and the workshops machined them.

The proportions of sand and cement to prepare dry mixture were taken by weight. The composition of the shotcrete was determined by the specific method [10, 11]. Experimental samples were tested after storing them in wet sand for 7, 28, 60, 90, 180, 360, 720 days. At least three twin samples were tested at each stage. The strength properties of shotcrete (kg/cm^2) without additives at 28-days are given in Table 1.

At 18-months, shotcrete had the following strength (% of 28-days): by 1:2 composition of the dry mixture – 116, by 1:3 and 1:4 – approximately 100, by 1:5 – 106 (in compression), by 1:4 – 184 and 1:5 – 164 (in bending). In later stages, the strength increases significantly during bending and slightly during compression. At 24-months, the compressed shotcrete has the following strength (% of 28-days): by 1:3 composition of the dry mixture – approximately 100 and by 1:5 – 174 accordingly.

The ratios of bending strengths to compressive strengths, average for various periods of storage, increase with a decrease in the fat content of the dry mixture from 0.32 for a composition of 1:2 to 0.42 for a composition of 1:6. Average ratios of tensile strength to compressive strength increase from 0.13 for 1:2 dry mixture to 0.29 for 1:6 dry mixture.

In addition to sufficient compressive, bending and tensile strength, water permeability is of great importance for the lining material. Shotcrete with an undamaged structure has a high water permeability [15]. When lining was installed at channels K-18, K-20 in the Maktaral district of the Turkestan region, shotcrete with 1:5 dry mixture composition mixed with cement grade 400 and Zhetyssay sand (lining thickness 5–7 cm) at 28-days stage withstood a pressure of 6–8 atm (Fig. 1).

Shrinkage was determined on prism shaped samples sized 5×5×50 cm using a designed and manufactured saddle-type indicator tensometer. The relative shrinkage values ($\epsilon \times 10^{-5}$) for shotcrete at 14 and 28-days are as follows (Table 2).

To determine the effect of water evaporation from the sample on its shrinkage, some samples were coated with paraffin. Dry mixture composition 1:4. Shrinkage was measured on a 5×5×50 cm sample. The paraffined sample shrank for 2 days gradually, due to contraction: then the shrinkage stopped, amounting to 9.4 μ . During

Table 1
The strength properties of shotcrete (kg/cm^2)

Type of test	Dry mix composition				
	1:2	1:3	1:4	1:5	1:6
Compression	281	230	179	150	100
Bending	105	73	72	62	40
Tensile	38	32	27	32	19



Fig. 1. Pilot sites of irrigation channel lining installation using shotcrete in the south of Kazakhstan

Table 2
Relative shrinkage values of shotcrete

Shotcrete composition	14-days	28-days
1:3	36.0	57.0
1:4	35.0	53.5

this time, the non-paraffined sample shrank to 49.6μ , i.e. 5.3 times more, and it continued, reaching 467.2μ by 90 days stage, of which 383.2 or 82%, were in the first 30 days. It is clear from the experiments how important it is to avoid water evaporation from the shotcrete during the setting process in order to reduce shrinkage. To create a vapor-proof film on a shotcrete surface, heavy highly polymerized Kyzylorda and Aktyubinsk oils can be used in this process.

The disadvantages of cement material, from the point of view of its use for channel lining, are 1) excessive stiffness and brittleness, which increase over time, and 2) sufficiently large temperature-shrinkage deformation. The first disadvantage does not allow to built thin concrete lining (5–7 cm), as it would be highly susceptible to destruction even with minor base deformations (subsidence and suffusion process). Therefore, monolithic concrete lining is usually 10–15 cm thick and are often reinforced with iron. The second disadvantage leads to the need to disturb the coating by cutting temperature-shrinkage seams, and this worsens coating operational performance and complicates construction work. In this regard, it is desirable to increase the deformative properties and creep of cement material, in particular shotcrete [11–14].

The influence of nanostructured surfactants on the shotcrete creep was revealed when we add SCL (sulfite-cellulose liquor), NAR (neutralized air-retaining resin) and cotton soap into gauged water. Bitumen substance has high plastic properties under certain conditions. It can transmit these properties to the input materials. Bitumen substance was added into the shotcrete as bitumen solution in kerosene and bitumen emulsion.

The effect of appending organic surfactants should affect the wetting ability of the gauged water and the me-

chanical properties of the shotcrete [16]. The influence of organic surfactants on the wetting ability of gauged water with the additive was determined by measuring the capillary suction of solutions. To determine the capillary suction of distilled water with and without additives, a simple device is made consisting of four tubes with a diameter of 3.2, 1.2, 0.5 and 0.3 mm, fixed on a measuring scale with the ends of the tubes extending beyond the scale by 20 mm. The tubes were immersed in the liquid. To measure the capillary suction, the average of three experiments was taken.

RESULTS

SCL was added in the amount of 0.5, 1 and 1.5%, NAR – 0.05, 0.1 and 0.15, cotton soap – 0.1, 0.3 and 0.5%. As a result, it was found that SCL increases the wetting ability of water, and the more additives the higher wetting ability is. NAR causes a slight increase, and cotton soap significantly reduces it.

To find out the effect of additives on the shotcrete spraying process, a set of experiments was carried out, the results obtained are given below. In experiments, a 1:4 dry mix shotcrete with various amounts of SCL, NAR and cotton soap was used. To make the research, the group of scientists took 10 kg of dry mixture and defined the composition of the shotcrete applied to the panel and its weight. According to the spraying conditions, the optimal amount of SCL additive is 0.5% by the cement weight. With such an amount of additive, shotcrete contains a minimum amount of water, a maximum amount of cement and has the smallest “rebound”.

The optimum addition of NAR is not observed. As it increases from 0.05 to 0.1% of the cement weight, the water content in the cast-in-place shotcrete increases from 12.4 to 13.1%, cement content increases from 29.5 to 30.9, and the shotcrete weight changes from 4.3 to 5.3 kg, i.e. the “rebound” decreases.

When cotton soap mixed with gauged water is added to the shotcrete and as its amount increases, the water content in the shotcrete enhances. It is noted that the optimal amount of cement in shotcrete is by the addition of 0.3% cotton soap by cement weight, or 0.57% by water weight. The weight of the cast-in-place shotcrete increases from

4.38 kg with 0.1% cotton soap from the cement weight to 5.88 kg with 0.5% addition, i.e. the “rebound” decreases.

In order to determine the effect of surfactant additives on strength properties, 5×5×5 cm cubes, 5×5×31 cm prisms, and normal-type briquettes were made. Beams sized 5×5×50 cm were tested for shrinkage. Also beams of the same dimensions with the released reinforcement ends $d = 10$ mm were tested for deformation ability under the condition of a slowly increasing static tensile load. The shotcrete creep was examined under the constant static load. The rings with a diameter of 20 cm and a thickness of 5 cm were tested for water permeability (Fig. 2).

The ideal proportion of additives in concrete and ordinary mortar was established during laboratory and industrial experiments: SCL is about 0.25%, NAR is 0.03 %, and cotton soap is 0.1% by the cement weight.

To try shotcrete strength out, three twin samples were used. The tests were carried out at 28, 90, 180 and 270 days of samples storage in wet sand. 1:4 dry mixture composition. The results are shown in the Table 3.

The SCL in the amount of 0.3% by the cement weight increases the compressive strength on the average of 16%, bending strength by 1%, and tensile strength by 20%. Shotcrete compressive strength increased on the average

of 16%, the bending and tensile strengths decreased in comparison with the shotcrete corresponding strengths without additives when SCL 0.5% by cement weight was added. The average compressive and tensile strengths remained approximately at the same level as the shotcrete corresponding strengths without additives, and the bending strength increased by 20% when SCL 1% by weight of cement was added.

Based on the experiment results, it can be concluded that SCL increases the shotcrete strength properties almost at the same limits as in ordinary cement mortars and concretes, so SCL in the amount of 0.3% by the cement weight can be recommended to use to increase the shotcrete strength in structures.

NAR and cotton soap reduced the shotcrete strength properties, and the more they are added the greater the strength decreases. The proportion of additives used in experiments showed that cotton soap reduces the compressive and tensile strength to a greater extent than NAR. And only shotcrete bending strength was higher with cotton soap added than with added NAR. This is explained by the fact that surface-active additives of hydrophobic type, adsorbed on the surface of concrete components, form films of water-soluble calcium soaps and therefore



Fig. 2. Shotcrete samples

Table 3
Results of the shotcrete strength test

Type of shotcrete	Quantity of additive, % by cement weight	Water/Cement in shotcrete	Strength limits of samples in kg/cm ² at the 24-hour period											
			compression				bending				tensile			
			28	90	180	270	28	90	180	270	28	90	180	270
Without additive	—	0.52	259	218	259	—	94	85	142	—	34	33	37.9	—
With additives	0.3	0.43	317	270	301	—	108	—	125	—	38	38	50.8	—
SCL	0.5	0.28	293	328	247	377	83	83	132.5	136	23	31	35.6	47.9
NAR	1.0	0.47	255	190	301	471	103	128	139	128	31	32	41.3	—
	0.03	0.37	183	260	165	293	74	83	78	131	26	24	36.8	38.5
	0.06	0.58	147	265	273	—	65	85	69	—	22	25	32.4	—
	0.12	0.74	131	142	195	—	55	62	—	—	12	27	25.2	—
Cotton Soap	0.1	0.71	166	156	138	182	65	76	97	55	20	19	31.8	—
	0.2	0.93	176	243	181.5	192.5	92	65	125	45	12	14.7	16.8	18.1
	0.6	0.61	134	163	231	278	75	60	88.5	65	18	14	27.0	—
Bitumen emulsion*	0.25	0.6	137	174	180	263	77	60	87	96	20	—	27.6	—
	0.5	—	91	—	154	—	27	—	57	—	10	—	14.2	—

* The bitumen content is given as a percentage by the shotcrete weight

reduce the rate of hydration and hydrolysis of clinker minerals and, consequently, the increase in the strength over time. The plasticizing effect is based on air entrainment, which occurs in the concrete mixing process, but it does not occur during pneumatic spraying process, so there is no plasticizing effect [17].

The deformability of shotcrete containing various additives of different proportions was determined under the influence of permanent step load.

The experiment shows that the speed of load application is approximately constant, so the task to define the comparative deformability indicators of shotcrete with additives can be considered fully completed.

The prism shaped samples at the 28-days sized 5×5×50 cm were tested during the experiment. Deformation was measured by indicator tensometer. Deformation reports were taken at stress intervals of 2 kg/cm². Three twin samples were tested, and the number of loading and unloading cycles ranged from 4 to 15. Two samples were destroyed and one was left to be tested again at the 3-months. Aside the deformation reliance on the stress, there were also determined the number of plastic deformations at certain stress levels (sometimes close to R_p), maximum extensibility, and tensile strength limits.

The figures show the deformation reliance graph $\Delta l = f(\sigma_p)$, based on the experiment results, where almost all traffic curves of the second loading cycle are taken for the samples that showed most logical change (out of three twin samples) in deformation reliance. Shotcrete creep was determined based on measurements of 28.5 cm.

Fig. 3 shows deformation reliance on the stress for shotcrete with different proportions of SCL and NAR additives, as well as control curves for shotcrete without additives. All kinds of samples were made from cement dry mixtures and sand in a ratio of 1:4. The graphs show that SCL additive greatly increase the shotcrete deformation ability under certain load; the more additive added, the more sharply the deformability increases, and this fact is observed in an overall increase of the shotcrete with SCL additive strength properties. SCL increased the specific deformability, and consequently reduced the value of the instantaneous and long-term deformation modulus and thereby enhanced the plastic deformations as well. This is also indicated by a significant length reduction of the initial straight-line portion on the graphs.

The influence of additives on the maximum tensile strength of 28.5 cm of the prism section is characterized by the following data (1:4 dry mix composition, Table 4).

Graphs of shotcrete deformability with NAR additive show that NAR even more sharply than SCL increased the deformation ability of the shotcrete, however, this is already observed at a time when strength properties decreased substantially. NAR slightly changes the nature of the deformation curves: they approach the straight lines and the curve 8 changes the curvature sign.

Cotton soap increases the deformability of the shotcrete more significantly than SCL and NAR, but it is particularly marked under a higher ultimate tensile strength decrease compared to the shotcrete with the NAR addition (Fig. 4a).

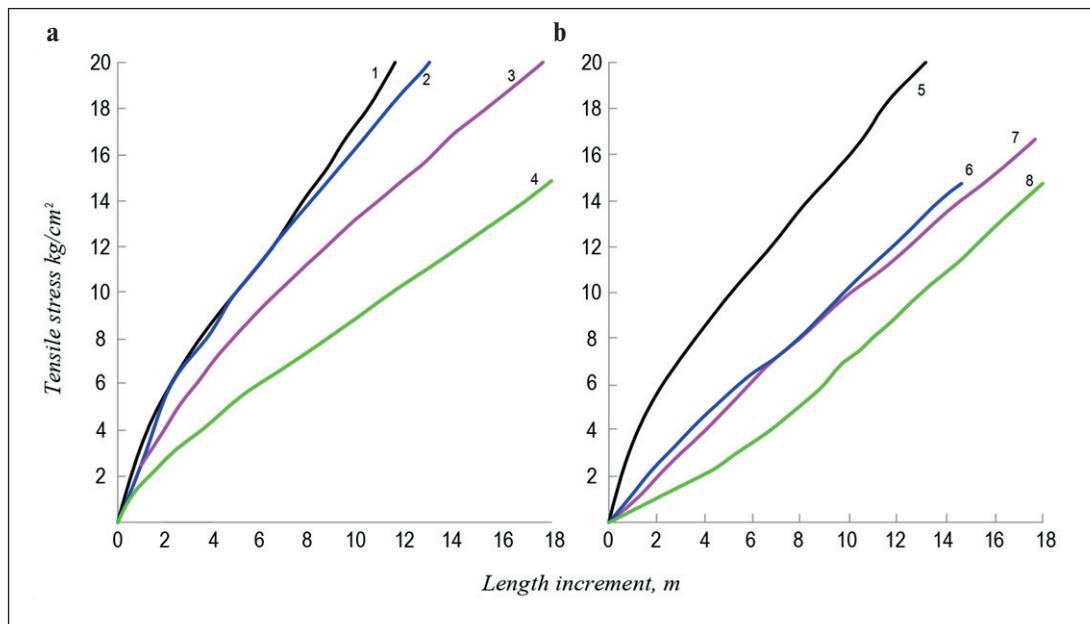


Fig. 3. Graph of shotcrete deformation reliance on load and additive $\Delta l = f(\sigma_p)$: 1 and 5 without additive, $\Delta l = 0.3\text{--}0.86$; 2 – 0, % SCL, $\Delta l = 0.4\text{--}0.62$; 3 – 0.5% SCL, $\Delta l = 0.5\text{--}1.2$; 4 – 1.0% SCL, $\Delta l = 0.6\text{--}1.5$; 6 – 0.03% NAR; 7 – 0.06% NAR; 8 – 0.12% NAR (for NAR $\Delta l = 1.0$)

Table 4
Effect of additives on the ultimate tensile strength value

Quantity of the additive, %	Ultimate tensile strength, kg/cm ²	Maximum elongation, μ
Without additive	28	22
SCL		
0.3	34.6	21
0.5	27.9	26–27
1.0	20	33
NAR		
0.03	20	42
0.06	19	46–47
0.12	14	20
Cotton Soap		
0.1	20.4	35
0.2	16.1	32
0.6	11	22
Bitumen		
0.25	16	8
0.5	11	18

Bitumen was added into the shotcrete with gauged water as an emulsion in 0.25 and 0.5% proportions (Fig. 4b). Curve 2 corresponds to the deformation of the samples added 0.25% additive; with a few additives, the difference in elongation indicators compared to shotcrete without additive is not significant. The 0.5% additive increased significantly the shotcrete deformability, as is the case with NAR additive. Curve 3 has already a

clearer inverse curvature, which logically should indicate the decrease in the plastic component of deformation as the stress increases. Bitumen additive dramatically reduced the tensile strength and even the ultimate tensile strength, although the specific tensile strength remained approximately the same.

For a more prominent comparison of the tensile strength (at 28-days), depending on its composition and additives, the values of the total increment of the samples length μ are given below based on the accepted measurement when the samples reach the tension of 5 and 10 kg/cm² (with additives, the dry mixture composition is 1:4, Table 5).

SCL increases the deformability under static load by 2–2.5 times, NAR – by 2.5–4 times, cotton soap – by 3–5 times, bitumen – by about 2 times.

The shotcrete deformability was determined from 4 to 15 cycles of alternate loading and unloading.

Fig. 5 show the deformation reliance graph of the test of 1:4 dry mix shotcrete without additives at 5 loading cycles. The curves of different cycles are almost parallel (parallelism of tangents at points of equal loads), although, with an increase in the number of cycles, they would have to straighten out due to a process similar to “hardening”. When the load is reset for the next loading cycle, the indicator arrow does not return to its initial position, but always shows a longer length, a sample by a value a' , a'' and etc. As the number of loading cycles increases, the values of a , being as a residual deformation, decrease and are practically reduced to zero. The absolute values of a depend, apparently, on the material of the samples, the stage, and the present tension.

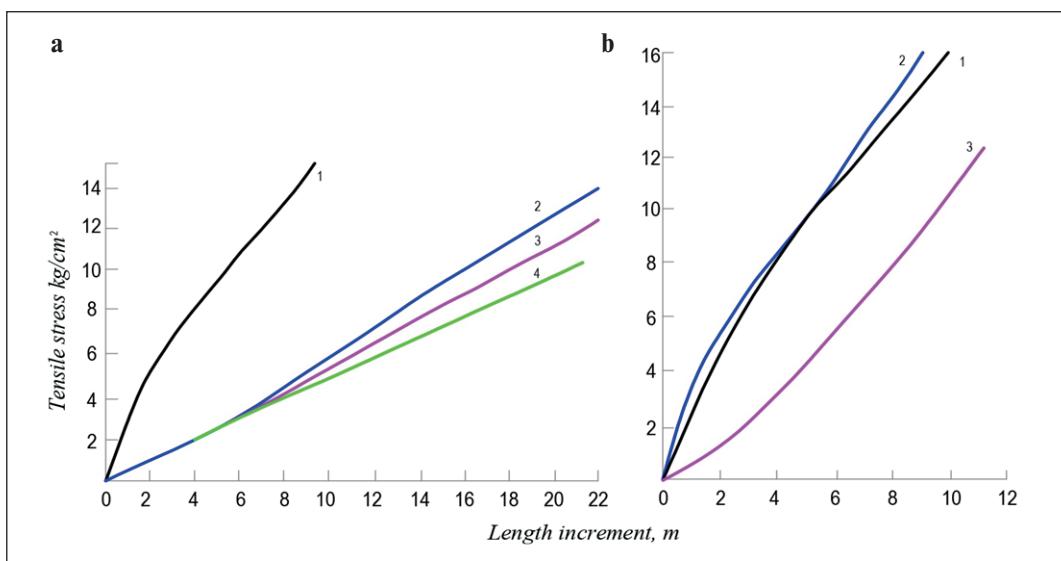


Fig. 4 (a, b). Graph of shotcrete deformation reliance on load and additive $\Delta l = f(\sigma_p D)$: a – cotton soap additive, %; 1 – without additive, $\Delta l = 0.3–0.86$; 2 – 0.1, $\Delta l = 1.5$; 3 – 0.2, $\Delta l = 1.7$; 4 – 0.6, $\Delta l = 2.15$; b – bitumen additive, %; 1 – without additive, $\Delta l = 0.3–0.85$; 2 – 0.25, $\Delta l = 0.3–0.86$; 3 – 0.5, $\Delta l = 0.74$

Table 5
Comparison of shotcrete tensile strength

Dry mix composition and additive percentage	5 kg/cm ²	10 kg/cm ²
Without additive		
1:2	0.2	0.4
1:3	0.7	2.0
1:4	1.8	5.0
SCL		
0.3	2.1	5.0
0.5	2.7	6.7
1.0	5.0	11.5
NAR		
0.03	5.0	10.0
0.06	5.2	10.2
0.12	8.0	13.4
Cotton Soap		
0.1	8.8	16.2
0.2	10.0	18.6
0.6	10.6	21.0
Bitumen		
0.25	2.0	5.3
0.5	5.6	9.5

Thus, the reliance curve $\Delta l = f(\sigma_p)$ sums up the elastic and plastic deformation components during the forward course (tension increase), and the second branch of the curve corresponding to the tension relief, on the contrary,

differentiates them. In experiments, the rate of increase and decrease of the load is quite high; we can assume that the plastic component of deformation is restored. As the number of loading and unloading cycles increases, the angle of the graph inclination (lines 1, 2 and 3) to the abscissa axis decreases, and the value of the elastic modulus decreases along with the integrity violation of the shotcrete structural constructions.

This phenomenon is observed in all the tests we have performed with a large number of loading and unloading cycles. During 1:4 dry mixture sample test with the 0.06% NAR additive, the instantaneous elastic modulus found according to the graph of the second cycle was 285 000 kg/cm², and according to the graph of the 15th cycle – 259 000 kg/cm².

During the experiments to identify the shotcrete shrinkage, we were interested, firstly, in its shrinkage deformations, since shotcrete differ significantly from ordinary concretes and mortars in the placing method and water consumption, and, secondly, in the effect of surfactants additives and bitumen on the shotcrete shrinkage.

Shrinkage was determined on prism shaped samples sized 5×5×31 cm and 5×5×50 cm using special devices. A set of control measurements showed that the relative shrinkage obtained on samples of different lengths differ very little. Shrinkage of the samples was observed for 2–3 months. According to the shrinkage graphs of shotcrete samples without additives and with the initial 1:3 and 1:4 dry mixtures compositions as well as with 0.3 and 0.5% SCL additives (by the cement weight), it can be concluded that the first three compositions have

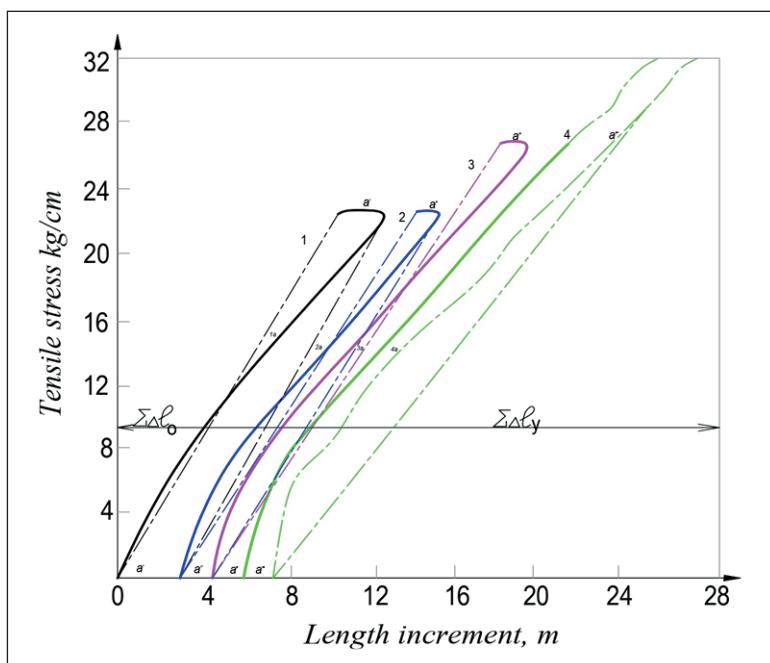


Fig. 5. Curves of shotcrete deformation reliance on load $\Delta l = f(\sigma_p)$ at 5 load cycles

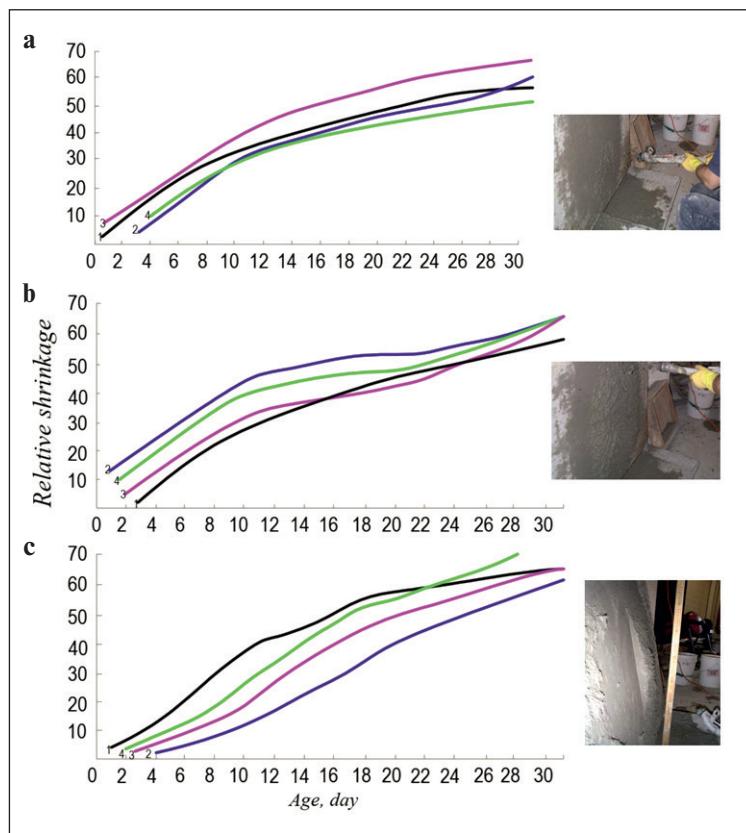


Fig. 6. Graphs of shotcrete shrinkage reliance on time $\epsilon_y = f(t)$: a – SCL additive, %; 1 and 2 – without additive (mixture 1:4); 3 – 0.3, mixture 1:4; 4 – 0.5, mixtures 1:4; b – NAR additive (mixture 1:4), %; 1 – without additive; 2 – 0.03; 3 – 0.06; 4 – 0.12; c – cotton soap additive (1 – 0.1%, 2 – 0.2, 3 – 0.6) and bitumen (4 – 0.25%, 5 – 0.5); mixture 1:4

approximately the same shrinkage rate, and the fourth composition has a slightly higher one (Fig. 6a). This is due to the high cement content in the fourth composition, as well as the acceleration of cement hydration as a result of the SCL peptizing effect and the accelerating processes of diffuse water absorption by cement.

Shotcrete with NAR additive (1:4 dry mixture composition) has higher shrinkage than shotcrete without additive. According to the curves position (Fig. 6b), it can be seen that the cement content has a greater influence on the shrinkage rate than water, so the compositions with higher cement content correspond to curves of greater shrinkage rate.

Shotcrete with soapstock soap additive and bitumen has a slightly lower shrinkage rate in the first 15 days of testing, and in the subsequent days it has a higher one. (Fig. 6c) By the end of the month, the shotcrete with bitumen has the greatest shrinkage. To compare, the relative shrinkage values for all shotcrete compositions are given below (for shotcrete with 1:4 additives) at 14 and 28-days. The additives used in the first month increase the shotcrete shrinkage, the highest indicators were found in shotcrete with bitumen (Table 6).

Table 6
Relative shrinkage rates

Dry mixture composition and additive percentage	Relative shrinkage 14 days	$t_y \times 10^{-5}$ at 28-days
Without additive		
1:4	35.0	53.5
1:3	36.0	57.0
SCL		
0.3	39.0	55.0
0.5	48.0	63.7
NAR		
0.03	49.0	59.5
0.06	44.0	58.5
0.12	36.0	55.0
Cotton Soap		
0.1	44.0	62.5
0.2	23.4	55.0
0.6	35.0	60.3
Bitumen		
0.25	40.0	68.0
0.5	37.0	66.0

The adhesion strength between concrete and reinforcement is the most important factor that ensures their joint and reliable operation in constructions. It is caused by three main causes: friction and shear resistance. Numerical value of adhesion strength is determined empirically, and its shear resistance (R_{ad} and τ_{ad}) is expressed by the adhesion strength (kg/cm^2) assigned to the total outside surface of the reinforcement. Experiments have shown that τ_{ad} for concrete ranges from 25 to 40 kg/cm^2 , and for shotcrete it is slightly higher – 38–62 kg/cm^2 [18].

DISCUSSION

In our experiments, we tried to trace the effect of additives on the shotcrete adhesion strength. Adhesion strength was determined by pulling out 10–12 mm long reinforcing rods from prism shaped samples with the cross-section of 50×50 mm and the length of 15–17 cm. The length of restraint of the reinforcement end was 10–12 cm. The adhesion strength between shotcrete and reinforcement has the same cohesion as the strength properties. SCL additive increased significantly the adhesion strength (almost in twice), and all other additives lowered it (Table 7).

However, by the 3-months, the SCL additive did not increase the shotcrete adhesion strength, while in shotcrete without additives and with hydrophobic additives, adhesion strength increase is observed. In some cases, the adhesion strength between concrete and reinforce-

ment reaches 200% of the 28-days adhesive strength. By the 3-months, all shotcrete compositions got the adhesion strength τ_{ad} close to one τ_{ad} for ordinary concretes or even higher. Thus, it can be noted that the adhesion strength τ_{ad} between shotcrete with additives (SCL, NAR, cotton soap, bitumen in proportions close to ours) and reinforcement is at a very satisfactory level, and therefore the minimum embedment length of the reinforcement can be calculated according to the principles that apply in ordinary concrete, i.e.

$$l \geq \frac{R_a^H \times d}{4\tau_{ad}},$$

where l – is the minimum required embedment length of the reinforcement; R_a^H – is the standard resistance of the reinforcement.

To compensate for shrinkage deformations, the creep of the shotcrete under static load is of great importance [19–27]. Sample shrinkage deformations at 1-month, taken for testing from wet sand, were larger than the creep in a certain period of time: this became clear after testing 9 sets of samples (shotcrete without additives, as well as with SCL and NAR).

Starting from the 10th set, where the samples made from dry mixture of cement and sand 1:4 with 0.6% cotton soap additive (by the cement weight) were used, the deformations shown by the sample under the influence of the tension load were divided into shrinkage and creep by subtracting from them the shrinkage values obtained

Table 7
Adhesion strength between shotcrete and reinforcement indicators

Additive proportions, %	Dry mixture composition	Shear strength (kg/cm^2) at the particular time		
		1 month	3 months	6 months
Without additive	1:2	34	53	52
	1:3	29	48	41
	1:4	26	41	47
SCL	1:3	46	43	41
	1:4	44	—	—
	—	40	37	36
	—	25	—	40
NAR	—	23	46	46
	—	21	34	52
	—	17	22	31
	—	—	—	—
Cotton Soap	—	12	24	—
	—	15	31	23
	—	10	20	26
	—	—	—	—
Bitumen	—	19	25	18
	—	16	—	—
	—	—	—	—

Table 8
Shotcrete creep indicators

σ_p , kg/cm ²	Shortening, μ
16	12–9.5
23	7.8–7.3
25	3.3–3.0
28	2.0–1.4
32	1.9–1.2
33	1.8–0.8
37	1.7–0.6
40	0–0

on an undisturbed twin sample. It has been established that the intensity and measure of shotcrete creep depend on the level of the sample tension state: the closer the acting load is to the ultimate strength, the more intense the creep is.

Due to the shrinkage effect, the shotcrete creep is not observed by direct measurements at low loads – $0.2 \div 0.3 R_p$. As the load increased over $0.5 R_p$, almost all tested shotcrete compositions showed creep deformation, which was recorded directly by tensometer. However, this process was fading; after 4–6 hours, the shrinkage again exceeded the creep and tensometer began to show shortening of the samples.

A sample made from dry mixture 1:4 with 0.5% SCL additive was tested for creep effect. Regardless of the tension acting on it, the total deformations (creep, shrinkage) were permanently negative, i.e. the sample was shortened, and the shortening of 11 cm base fluctuated within the following limits (Table 8).

An increase of the tensile load on the shotcrete reduces its shrinkage deformations: this occurs due to the rise

in the creep intensity and as a result of the creep efforts increase resisting shrinkage deformations. Table 9 shows the nature of the elastic deformation increment of the shotcrete during a stepping, highly dispersed in time load increment.

The experiment, the results of which are summarized in the Table 9, was carried out as follows. When the sample was being effected by a continuous load, up to 6.4 kg/cm^2 , we took the tensometer readings, then after 21 hours the load was completely removed, the tensometer arrow was set to zero point, and after that, the sample was affected by the load again, up to 9 kg/cm^2 . The sample elongation was 15.2 and 14.5μ , respectively. After 48 hours, we repeated the same process again.

Data from tables and graphs (given only for one set of shotcrete samples) showed that in the general case, the reliance $\Delta l = f(\sigma_p)$ is curvilinear, and the curvature of the graphs is of the same direction (sign) as in the tests of shotcrete under continuous static loading.

Water permeability tests were performed on disk samples with a diameter of 200 mm and a height of 50 mm (three samples per point at the 28-days). The pressure increased by 1 atm. after 4 hours. Samples were cut from 50 mm thick shotcrete slabs using a die and plunger. The test results are given below (Table 10).

The effect of appending of nanostructured surfactants does not reduce the shotcrete water permeability, even the samples with 1% SCL additive by cement weight can withstand the 6 atm pressure. If SCL additives increase the shotcrete compression capacity and keep it at the level of its compressive capacity without additives, they also cannot reduce the water permeability.

Electron-microscopic analysis of shotcrete with nanostructured additives of surfactants has shown that the strength properties, shrinkage, tensile deformability and water permeability have significantly improved indicators compared to ordinary concrete and confirm the results of the experimental work. The microstructure of

Table 9
Increment nature of shotcrete elastic deformations

Sample tension strength, kg/cm ²	Number of hours before the load is applied	Sample elongation at the base of 110 mm, μ		
		Right tensometer	Left tensometer	Average
6.4		14.3	13.2	13.75
9.0	21	15.2	14.5	14.85
10.0	48	16.0	15.4	15.70
11.2	48	17.0	16.0	16.50
12.4	48	17.6	16.9	17.25
13.6	240	18.9	17.7	18.30
15.2	120	19.1	18.9	19.00
16.0	144	20.7	20.1	20.40
17.0	24	21.0	22.1	21.55

Table 10
Test results of shotcrete water permeability

Additive proportion, %	Dry mix composition	Pressure sustained by samples, atm
Without additive	1:4	6
	1:2	6
SCL 0.3 0.3 1.0	1:3	6
	1:4	6
	*	6
	*	6
NAR 0.03 0.06	*	6
	*	6
	*	1*
Cotton Soap 0.1 0.2	*	6

* Samples burst when the pressure increased

the samples was examined on the JEOL JSM7500 scanning electron microscope with an X-ray spectral analysis attachment (Fig. 7).

CONCLUSION

Based on the results of the study, the following conclusions can be drawn:

1. Nanostructured additives of surfactants have different effects on the water wetting ability and the shotcrete strength: SCL and NAR additives increase them, while NAR does it slightly. Cotton soap additive significantly reduces the water wetting ability and, probably, therefore reduces the shotcrete strength in case if gauged water is mixed with it.

2. The optimal proportion of SCL additive to the shotcrete gauged water, under the spraying condition, is 0.5% by the cement weight. The optimum of NAR additive is not observed. When cotton soap additive with gauged water are added into the shotcrete, the water content in the placed shotcrete increases as the amount of the additive added increases, the optimal cement content in the shotcrete is observed when 0.3% cotton soap additive by the cement weight is added. The “rebound” decreases when the additive proportion grows.

3. The 0.3% SCL additive by cement weight added in 1:4 dry mixture shotcrete increases its compression strength by 16%, bending strength by 1% and tension strength by 20% (compared to the corresponding shotcrete strengths without additives).

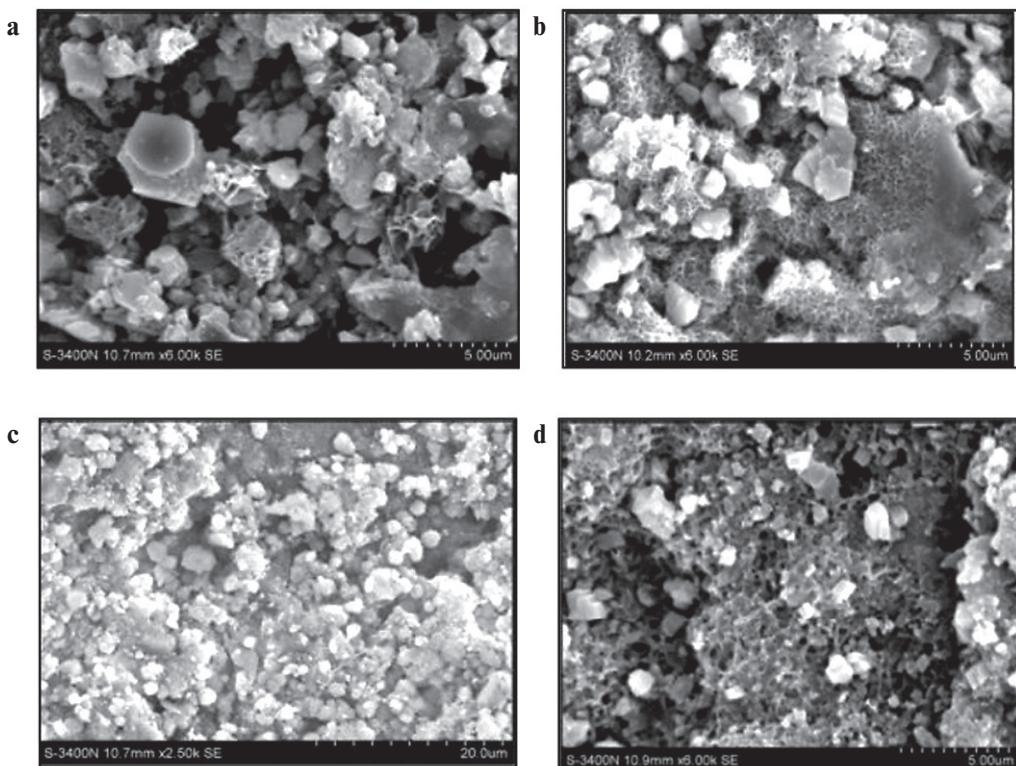


Fig. 7. Microstructure of shotcrete samples: a – with SCL additive; b – with NAR additive; c – with cotton soap additive; d – with bitumen additive

4. The 0.5% and 1% SCL, 0.06 NAR, and 0.12% cotton soap additives taken by 0.1, 0.2 and 0.6% by cement weight, bitumen in the form of an emulsion 0.25 and 0.5% by shotcrete weight (from 1:4 dry mixture) reduce the shotcrete compression, bending and tension strengths compared to the corresponding strengths of it without additives.

5. All nanostructured surfactant additives increase the shotcrete shrinkage. The shotcrete with SCL additive shows the smallest increase in the shrinkage, and the largest – with bitumen emulsion.

6. The nanostructured surfactant additives used in the shotcrete (by the 28-days) significantly increase its tension deformability.

7. The nanostructured surfactant additives in a wide range reduce the values of the shotcrete instantaneous elasticity modulus, i.e. enhance its plastic properties.

8. The surfactants and bitumen emulsion reduce the tension strength between shotcrete and reinforcement (except for SCL), however, it remains at a higher level than that of ordinary concrete.

REFERENCES

1. Jakiyayev B.D., Moldamuratov Z.N., Bayaliyeva G.M., Ussenbayev B.U., Yeskermessov Z.E. Study of local erosion and development of effective structures of transverse bank protection structures. *Periodicals of Engineering and Natural Sciences (PEN)*. 2021. 9(3): 457. Available from: <https://doi.org/10.21533/pen.v9i3.2191>
2. Sennikov M.N., Omarova G.E., Moldamuratov Z.N. Study of the development of soil in the formation of channels hydraulic and static stability of cross-sectional shapes. *World Applied Sciences Journal*. 2014. 30(1): 99–104. Available from: <https://doi.org/10.5829/idosi.wasj.2014.30.01.14008>
3. Hammer A.L., Thewes M., Galler R. Empirical forecasting model to determine the strength development of shotcrete. *Geomechanik Und Tunnelbau*. 2019. 12(6): 730–738. Available from: <https://doi.org/10.1002/geot.201900054>
4. Çakiroğlu M.A., Kaplan A.N., Süzen A.A. Experimental and DBN-Based neural network extraction of radiation attenuation coefficient of dry mixture shotcrete produced using different additives. *Radiation Physics and Chemistry*. 2021. 188. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2021.109636>
5. Kloft H., Krauss H.W., Hack N., Herrmann E., Neudecker S., Varady P.A., Lowke D. Influence of process parameters on the interlayer bond strength of concrete elements additive manufactured by Shotcrete 3D Printing (SC3DP). *Cement and Concrete Research*. 2020. 134. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2020.106078>
6. Armengaud J., Casaux-Ginestet G., Cyr., Husson B., Jolin M. Characterization of fresh dry-mix shotcrete and correlation to rebound. *Construction and Building Materials*. 2017. 135: 225–232. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.12.220>
7. Bekbasarov I., Nikitenko M., Shanshabayev N., Atenov Y., Moldamuratov Z. Tapered-prismatic pile: driving energy consumption and bearing capacity. *News of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan, Series of Geology and Technical Sciences*. 2021. 6(450): 53–63. Available from: <https://doi.org/10.32014/2021.2518-170X.119>
8. Wang J., Niu D., Wang Y., Wang B. Durability performance of brine-exposed shotcrete in salt lake environment. *Construction and Building Materials*. 2018. 188: 520–536. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.08.139>
9. Shen Y., Wang Y., Yang Y., Sun Q., Luo T., Zhang H. Influence of surface roughness and hydrophilicity on bonding strength of concrete-rock interface. *Construction and Building Materials*. 2019. 213: 156–166. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.04.078>
10. Watanabe T., Hosomi M., Yuno K., Hashimoto C. Quality evaluation of shotcrete by acoustic emission. *Construction and Building Materials*. 2010. 24(12): 2358–2362. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2010.05.007>
11. Wang J., Niu D., He H. Frost durability and stress-strain relationship of lining shotcrete in cold environment. *Construction and Building Materials*. 2019. 198: 58–69. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.11.264>
12. Chen L., Ma G., Liu G., Liu Z. Effect of pumping and spraying processes on the rheological properties and air content of wet-mix shotcrete with various admixtures. *Construction and Building Materials*. 2019. 225: 311–323. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.07.104>
13. Armengaud J., Cyr M., Casaux-Ginestet G., Husson B. Durability of dry-mix shotcrete using supplementary cementitious materials. *Construction and Building Materials*. 2018. 190: 1–12. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.09.107>
14. Cui S., Liu P., Cui E., Su J., Huang B. Experimental study on mechanical property and pore structure of concrete for shotcrete use in a hot-dry environment of high geothermal tunnels. *Construction and Building Materials*. 2018. 173: 124–135. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.03.191>

15. Khooshechin M., Tanzadeh J. Experimental and mechanical performance of shotcrete made with nanomaterials and fiber reinforcement. *Construction and Building Materials*. 2018. 165: 199–205. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.12.199>
16. Trujillo P.B., Jolin M., Massicotte B., Bissonnette B. Bond strength of reinforcing bars encased with shotcrete. *Construction and Building Materials*. 2018. 169: 678–688. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.02.218>
17. Liu P., Cui S., Li Z., Xu X., Guo C. Influence of surrounding rock temperature on mechanical property and pore structure of concrete for shotcrete use in a hot-dry environment of high-temperature geothermal tunnel. *Construction and Building Materials*. 2019. 207: 329–337. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.02.125>
18. Kaufmann J., Loser R., Winnefeld F., Leemann A. Sulfate resistance testing of shotcrete – Sample preparation in the field and under laboratory conditions. *Construction and Building Materials*. 2021. 276. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.122233>
19. Pan G., Li P., Chen L., Liu G. A study of the effect of rheological properties of fresh concrete on shotcrete-rebound based on different additive components. *Construction and Building Materials*. 2019. 224: 1069–1080. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.07.060>
20. Duarte G., Bravo M., de Brito J., Nobre J. Mechanical performance of shotcrete produced with recycled coarse aggregates from concrete. *Construction and Building Materials*. 2019. 210: 696–708. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.03.156>
21. Liu G., Zhao J., Zhang Z., Wang C., & Xu Q. Mechanical properties and microstructure of shotcrete under high temperature. *Applied Sciences (Switzerland)*. MDPI. 2021. Available from: <https://doi.org/10.3390/app11199043>
22. Zhu C., Zhou N., Guo Y., Li M., & Cheng Q. Effect of doped glass fibers on tensile and shear strengths and microstructure of the modified shotcrete material: An experimental study and a simplified 2D model. *Minerals*. 2021. 11(10). Available from: <https://doi.org/10.3390/min11101053>
23. Liu M., Liu D., Qiao P., & Sun L. Characterization of microstructural damage evolution of freeze-thawed shotcrete by an integrative micro-CT and nanoindentation statistical approach. *Cement and Concrete Composites*. 2021. 117. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2020.103909>
24. Wang Y., Shi C., Ma Y., Xiao Y., & Liu Y. Accelerators for shotcrete – Chemical composition and their effects on hydration, microstructure and properties of cement-based materials. *Construction and Building Materials*. Elsevier Ltd. 2021. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.122557>
25. Xu Y., He T., Ma X., & Yang R. The research on mechanism of C–S–H nanocrystal improving early properties of shotcrete at low temperature by thermodynamic modeling. *Construction and Building Materials*. 2022. 325. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.126738>
26. Shang Y., Guo Y., Zhang W., Zhao W., & Tan Y. Influence of new compound admixture on shotcrete performance. *Journal Wuhan University of Technology, Materials Science Edition*. 2017. 32(6): 1392–1396. Available from: <https://doi.org/10.1007/s11595-017-1758-8>
27. Zaki Saaid I. Application of ultra cellulose fiber for the enhancement of the durability and shrinkage of cement pastes exposed to normal and aggressive curing conditions. *Nanotechnologies in Construction*. 2015. (7)4: 121–142. Available from: <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2015-7-4-121-142>

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Zhangazy N. Moldamuratov – PhD, Associate Professor, Head of Construction and Production of Materials Department, M.Kh. Dulaty Taraz Regional University, Taraz, Kazakhstan, zhanga_m_n@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4573-1179>

Altaiy A. Iglikov – Master's degree, senior lecturer of Construction and Production of Materials Department, M.Kh. Dulaty Taraz Regional University, Taraz, Kazakhstan, altaiy_1976@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-0134-6989>

Mikhail N. Sennikov – Dr. Sci (Eng.), Professor of Water Resources Department, M.Kh. Dulaty Taraz Regional University, Taraz, Kazakhstan, sennikov_50@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-4944-2128>

Elmira B. Madaliyeva – PhD, Associate Professor of Department of Ecology, M.Kh. Dulaty Taraz Regional University, Taraz, Kazakhstan, elmirabegali@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-4053-8801>

Maira T. Turalina – PhD, Associate Professor of Department of Ecology, M.Kh. Dulaty Taraz Regional University, Taraz, Kazakhstan, turalina.maira@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1613-4770>

CONTRIBUTION OF THE AUTHORS

Moldamuratov Zh.N. – scientific leadership; research concept; methodology development; scientific text editing; final results.

Iglikov A.A. – preparation of prototypes, writing an article, scientific editing of the text.

Sennikov M.N. – writing an article, scientific editing of text, identifying dependencies.

Madaliyeva E.B. – experimental work carrying out; experimental data processing; material accumulation.

Turalina M.T. – experimental work carrying out; experimental data processing; material accumulation.

The authors declare no conflicts of interests.

The article was submitted 28.05.2022; approved after reviewing 10.06.2022; accepted for publication 14.06.2022.

Научная статья

УДК 691.58.691.587

<https://doi.org/10.15828/2075-8545-2022-14-3-227-240>

CC BY 4.0

Торкрет-бетон с добавками для облицовки оросительных каналов

Жангазы Нуржанович Молдамуратов* , Алтайы Аманкулович Игликов , Михаил Николаевич Сенников , Эльмира Бегалиевна Мадалиева , Майра Туралиевна Туралина 

НАО «Таразский региональный университет имени М.Х. Дулати», Тараз, Казахстан

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

АННОТАЦИЯ: Введение. Из всех известных разновидностей бетонных облицовок наиболее экономичной и достаточно полно механизированной в изготовлении является торкретная облицовка. Строительная практика гидротехнических сооружений накопила многочисленные примеры использования в облицовках самые различные строительные материалы – от камня до современных пленок из синтетических смол. Несмотря на очень активные поиски более подходящих материалов, бетонные облицовки еще надолго останутся основными. Это требует дальнейших усовершенствований их, повышения долговечности и снижения стоимости. **Методы и материалы.** Исследования проводились методом сравнения лабораторных испытаний торкрет-бетона сnanoструктурированными добавками поверхностно-активных веществ. В виде nanoструктурированных добавок использовались ССБ (сульфитно-спиртовая барда), СНВ (смола нейтрализованная воздухововлекающая), хлопковое мыло и битум в различных консистенциях. Испытания проводились на прочностные свойства, усадку, деформируемость при растяжении, силу сцепления с арматурой и водонепроницаемость. Структурные изменения свойств изучались методом электронно-микроскопического анализа. **Результаты и обсуждение.** Установлено, что оптимальной добавкой ССБ в торкрет с водой затворения при условии набрызгивания является 0,5% от веса цемента. Оптимума добавки СНВ не наблюдается. При введении в торкрет хлопкового мыла с водой затворения содержание воды в уложенном торкрете по мере увеличения количества вводимой добавки увеличивается, оптимальное содержание цемента в торкрете наблюдается при введении 0,3% хлопкового мыла от веса цемента, «отскок» уменьшается при увеличении количества вводимой добавки. При введении 0,3% ССБ от веса цемента в торкрет-состав сухой смеси 1:4 повышается прочность его при сжатии на 16%, при изгибе на 1% и при разрыве на 20%. **Заключение и выводы.** Все nanoструктурированные добавки поверхностно-активных веществ повышают усадку торкрета. Наименьшее повышение ее дает торкрет с ССБ, а наибольшее – с битумной эмульсией. Добавки в торкрет значительно повышают его деформируемость при растяжении, а также в широких пределах понижают значения модулей мгновенной упругости торкрета, т.е. повышают его пластические свойства. Поверхностно-активные вещества и битумные эмульсии понижают силу сцепления арматуры с торкретом, однако она остается на более высоком уровне, чем у обычных бетонов.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: nanoструктурированные добавки, торкрет-бетон, поверхностно-активные вещества, битум, смола нейтрализованная воздухововлекающая, сульфитно-спиртовая барда.

БЛАГОДАРНОСТИ: Исследование выполнено при финансовой поддержке Комитета науки Министерства образования и науки Республики Казахстан в рамках научного проекта № АР13268964.

ДЛЯ ЦИТИРОВАНИЯ: Молдамуратов Ж.Н., Игликов А.А., Сенников М.Н., Мадалиева Э.Б., Туралина М.Т. Торкрет-бетон с добавками для облицовки оросительных каналов // Нанотехнологии в строительстве. 2022. Т. 14, № 3. С. 227–240. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2022-14-3-227-240>. – EDN: BIEVUB.

ВВЕДЕНИЕ

Большинство оросительных систем Казахстана не имеет антифильтрационных одежд на каналах. Это одна из основных причин очень низких КПД систем, а также вторичного засоления и заболачивания подвешенных к ним земель [1].

Задачи дальнейшего подъема сельского хозяйства в Казахстане обуславливают коренное изменение сложившихся взглядов на облицовку оросительных каналов. Сокращающиеся резервы земель для нового орошения и все возрастающие нужды в капитальных затратах на мелиорацию земель старого орошения рано или поздно потребуют перехода к полностью

© Молдамуратов Ж.Н., Игликов А.А., Сенников М.Н., Мадалиева Э.Б., Туралина М.Т., 2022

ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ И ИЗДЕЛИЙ

облицованным системам. Поэтому уже сейчас настала самая серьезная необходимость в широкой постановке научных и производственных исследований всевозможных материалов и конструкций, методов производства работ и проектирования машин для создания облицовок [2].

Строительная практика гидротехнических сооружений различных стран уже накопила многочисленные примеры использования в облицовках самых различных строительных материалов – от камня до современных пленок из синтетических смол. Однако, несмотря на очень активные поиски более подходящих материалов, бетонные облицовки еще надолго останутся основными. Это требует дальнейших усовершенствований их, повышения долговечности и снижения стоимости [1–5].

Из всех известных разновидностей бетонных облицовок наиболее экономичной и достаточно полно механизированной в изготовлении является торкретная облицовка [6].

В Казахстане и Центральной Азии облицовок из торкрета практически нет, есть только небольшие участки, хотя в некоторых зарубежных странах, например, в США и Китае, они уже давно эксплуатируются и вновь возводятся [7, 8].

В связи с простотой, механизированностью возведения и большей экономичностью по сравнению с монолитными и сборными облицовками из обычного бетона торкретные облицовки найдут законное место в ирригационном строительстве.

МЕТОДЫ И МАТЕРИАЛЫ

Исследованиями [9–12] определены оптимальные параметры производства торкретных работ. В опытах угол между направлением материального потока и обрабатываемой поверхностью равнялся 90 градусам с расстоянием от сопла до щита 90–110 см. В опытах использовали песок, взятый на реке Сырдарья, объемным весом 1,44 кг/л, удельным весом 2,7 кг/л и пустотностью 46,5%, портландцемент марки 400 Жамбылского цементного завода и воду из «Тараз-Су».

Нанесением торкрета на специальные щиты под углом 90 градусов к их поверхности изготавливали

торкретные плиты, которые разрезали при горизонтальном положении щита на фигуры определенных размеров. Этим облегчалось изготовление образцов и повышалось их качество.

Для прочностных испытаний торкрета на сжатие брали кубики с гранями 3×3×3 см, на изгиб – балочки размером 3×3×24 см. Готовили балочки размерами 3×3×8 см, которые укладывали в формы для восьмерок нормального типа и «заплечики» заливали цементным тестом на тонкопомольном цементе. При испытании на разрыв бывали случаи среза «заплечиков», поэтому мы запроектировали, а мастерские изготовили специальные штампы из кровельного железа с деревянными плунжерами.

Дозировку песка и цемента для приготовления сухой смеси брали по весу. Состав торкрета определяли по методике [10, 11]. Испытания опытных образцов производили после хранения их во влажном песке на протяжении 7, 28, 60, 90, 180, 360, 720 дней. В каждом возрасте испытывали не менее трех образцов-близнецов. Прочностные свойства торкрета ($\text{кг}/\text{см}^2$) без добавок в возрасте 28 дней приводятся в табл. 1.

В возрасте 18 месяцев торкрет имел следующую прочность (% от 28-дневной): состав сухой смеси 1:2 – 116, 1:3 и 1:4 – примерно 100, 1:5 – 106 (при сжатии), 1:4 – 184 и 1:5 – 164 (при изгибе). С возрастом прочность значительно увеличивается при изгибе и незначительно – при сжатии. В возрасте 24 месяца при сжатии у торкрета отмечена такая прочность (% от 28-дневной): для состава сухой смеси 1:3 – примерно 100 и 1:5 – 174.

Средние для различных сроков хранения отношения прочностей при изгибе к прочностям при сжатии возрастают при снижении жирности сухой смеси от 0,32 (для состава 1:2) до 0,42 (для состава 1:6). Средние отношения прочностей при разрыве к прочностям при сжатии возрастают от 0,13 (для состава сухой смеси 1:2) до 0,29 (для состава 1:6).

Для облицовочного материала, кроме достаточной прочности при сжатии, изгибе и разрыве, большое значение имеет водонепроницаемость. Торкрет с ненарушенной структурой обладает высокой водонепроницаемостью [15]. При облицовке каналов

Таблица 1
Прочностные свойства торкрета ($\text{кг}/\text{см}^2$)

Вид испытания	Состав сухой смеси				
	1:2	1:3	1:4	1:5	1:6
Сжатие	281	230	179	150	100
Изгиб	105	73	72	62	40
Разрыв	38	32	27	32	19



Рис. 1. Опытные участки торкретной облицовки оросительных каналов на юге Казахстана

К-18, К-20 в Мактаральском районе Туркестанской области торкрет-состава сухой смеси 1:5 на цементе марки 400 и жетысайском песке (толщина облицовки 5–7 см) в 28-суточном возрасте выдержал давление 6–8 атм. (рис. 1).

Усадку определяли на образцах в виде призм размерами $5 \times 5 \times 50$ см с помощью спроектированного и изготовленного индикаторного тензометра седельного типа. Относительные показатели усадки ($\varepsilon \times 10^{-5}$) для торкрета в возрасте 14 и 28 дней следующие (табл. 2).

Таблица 2
Относительные показатели усадки торкрета

Состав торкрета	14 суток	28 суток
1:3	36,0	57,0
1:4	35,0	53,5

Для выяснения влияния испарения воды из образца на его усадку часть образцов покрывали парафином. Состав сухой смеси 1:4. Усадку замеряли на образце размерами $5 \times 5 \times 50$ см. Парафинированный образец усаживался в течение 2 суток, очевидно, вследствие контракции, затем усадка прекратилась, составив $9,4 \mu$. Непарафинированный образец дал за это время усадку $49,6 \mu$, т.е. в 5,3 раза больше, и она продолжалась, достигнув к 90-дневному возрасту $467,2 \mu$, причем 383,2 из них или 82% приходились на первые 30 дней. Из опытов ясно, как важно для уменьшения усадки исключить испарение воды из торкрета в процессе твердения. Для создания пароводонепроницаемой пленки на торкретной облицовке можно использовать тяжелые высокополимеризующиеся кызылординские и актюбинские нефти.

К недостаткам цементных материалов с точки зрения применения их для облицовок каналов относятся их чрезмерная жесткость и хрупкость, растущие со временем, и достаточно большие температурно-усадочные деформации. Первый из этих недостатков не допускает возведения тонких (5–7 см) облицовок из бетона, так как они даже при незначительных де-

формациях оснований (просадок и суффозионных процессов) оказались бы в сильной степени подверженными разрушению. Поэтому облицовки из монолитного бетона имеют обычно толщину 10–15 см и часто армируются железом. Второй недостаток приводит к необходимости нарушать сплошность покрытий разрезом температурно-усадочными швами, а это ухудшает их эксплуатационные показатели и усложняет строительные работы. В связи с этим желательно было бы увеличить деформативные свойства и ползучесть цементных материалов, в частности, торкрета [11–14].

Влияние наноструктурированных поверхностно-активных добавок на ползучесть торкрета выяснялось введением в воду затворения ССБ (сульфитно-спиртовой барды), СНВ (смолы нейтрализованной воздуховолекающей) и хлопкового мыла. Высокими пластическими свойствами в определенных условиях обладают битумные вещества. Они могут передавать эти свойства материалам, получаемым при их введении. В торкрет битумные вещества вводились в виде раствора битума в керосине и битумной эмульсии.

Введение органических поверхностно-активных веществ должно как-то отражаться на смачивающей способности воды затворения и влиять на механические свойства торкрета [16]. Влияние органических поверхностно-активных веществ на смачивающую способность воды с добавкой определялось измерением капиллярного подсоса растворов. Для определения капиллярного подсоса дистиллированной воды без добавок и с разным количеством добавок изготовлен простой прибор, состоящий из четырех трубочек диаметром 3,2; 1,2; 0,5 и 0,3 мм, закрепленных на мерной шкале с выходом концов трубочек за шкалу на 20 мм. Трубочки погружались в жидкость. При определении капиллярного подсоса брали среднее трех опытов.

РЕЗУЛЬТАТЫ

ССБ вводили в количестве 0,5, 1 и 1,5%, СНВ – 0,05, 0,1 и 0,15, хлопковое мыло – 0,1, 0,3 и 0,5%. В результате выявлено, что ССБ увеличивает смачивающую способность воды, и тем больше, чем боль-

ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ И ИЗДЕЛИЙ

ше добавка, СНВ вызывает небольшое увеличение, а хлопковое мыло значительно снижает ее.

Для выяснения влияния добавок на процесс набрызгивания торкрета осуществлена серия опытов, результаты которых приведены ниже. В опытах использовали торкрет-состав сухой смеси 1:4 с различной дозировкой добавок ССБ, СНВ и хлопкового мыла. Для исследований брали по 10 кг сухой смеси и определяли состав нанесенного на щит торкрета и его вес. Из условий набрызгивания оптимальная добавка ССБ – 0,5% от веса цемента. При такой добавке торкрет содержит минимальное количество воды, максимальное – цемента и имеет наименьший «отскок».

Оптимума добавки СНВ не наблюдается. По мере увеличения ее от 0,05 до 0,1% от веса цемента содержание воды в уложенном торкрете повышается от 12,4 до 13,1%, цемента – от 29,5 до 30,9 и вес торкрета – с 4,3 до 5,3 кг, т.е. «отскок» уменьшается.

При введении в торкрет добавки хлопкового мыла с водой затворения по мере увеличения ее количества содержание воды в торкрете увеличивается. Оптимальное количество цемента в нем отмечается при добавке 0,3% хлопкового мыла от веса цемента, или 0,57% от веса воды. Содержание уложенного торкре-

та возрастает с 4,38 кг при добавке 0,1% хлопкового мыла от веса цемента до 5,88 кг при добавке 0,5%, т.е. «отскок» уменьшается.

С целью определения влияния добавок поверхностно-активных веществ на прочностные свойства изготавливали кубики 5×5×5 см, балочки 5×5×31 см, восьмерки нормального типа. Балочки 5×5×50 см испытывали на усадку, балочки таких же размеров с выпущенными концами арматуры d = 10 мм – на деформируемость под действием медленно возрастающей статической растягивающей нагрузки и ползучесть торкрета при растяжении под постоянной статической нагрузкой, кольца диаметром 20 см, толщиной 5 см – на водопроницаемость (рис. 2).

Оптимальные дозировки добавок в бетоны и обычные растворы установлены в лабораторных и производственных опытах: для ССБ – примерно 0,25, СНВ – 0,03 и для мыла – 0,1% от веса цемента.

При испытании торкрета на прочность использовали по три образца-близнеца. Испытания проводили в 28, 90, 180 и 270-суточном возрасте хранения образцов во влажном песке. Состав сухой смеси 1:4. Результаты приведены в табл. 3.

Добавка ССБ в количестве 0,3% от веса цемента повышает прочность при сжатии в среднем на 16,



Рис. 2. Образцы торкрет-бетона

Таблица 3
Результаты испытания торкрета на прочность

Вид торкрета	Кол-во добавки, % от веса цемента	В/Ц в торкрете	Пределы прочности образцов в кг/см ² в возрасте суток											
			сжатие				изгиб				разрыв			
			28	90	180	270	28	90	180	270	28	90	180	270
Без добавки	–	0,52	259	218	259	–	94	85	142	–	34	33	37,9	–
С добавками	0,3	0,43	317	270	301	–	108	–	125	–	38	38	50,8	–
ССБ	0,5	0,28	293	328	247	377	83	83	132,5	136	23	31	35,6	47,9
СНВ	1,0	0,47	255	190	301	471	103	128	139	128	31	32	41,3	–
	0,03	0,37	183	260	165	293	74	83	78	131	26	24	36,8	38,5
	0,06	0,58	147	265	273	–	65	85	69	–	22	25	32,4	–
	0,12	0,74	131	142	195	–	55	62	–	–	12	27	25,2	–
Хлопкового мыла	0,1	0,71	166	156	138	182	65	76	97	55	20	19	31,8	–
	0,2	0,93	176	243	181,5	192,5	92	65	125	45	12	14,7	16,8	18,1
	0,6	0,61	134	163	231	278	75	60	88,5	65	18	14	27,0	–
Битумной эмульсии*	0,25	0,6	137	174	180	263	77	60	87	96	20	–	27,6	–
	0,5	–	91	–	154	–	27	–	57	–	10	–	14,2	–

* Содержание битума дано в процентах от веса торкрета

при изгибе – на 1 и при разрыве – на 20%. При введении в торкрем 0,5% ССБ от веса цемента прочность при сжатии увеличилась в среднем на 16%, при изгибе и разрыве снизилась по сравнению с соответствующими прочностями торкрема без добавки. При введении 1% ССБ от веса цемента средние показатели прочности при сжатии и разрыве остались примерно на уровне соответствующих прочностей торкрема без добавки, а при изгибе прочность повысилась на 20%.

По результатам опытов можно сделать вывод, что ССБ повышает прочностные свойства торкрема примерно в тех же пределах, что и в обычных цементных растворах и бетонах, поэтому добавки его в количестве 0,3% от веса цемента могут быть рекомендованы к применению с целью повышения прочности торкрема в конструкциях.

Добавки СНВ и хлопкового мыла снижают прочностные свойства торкрема, причем с увеличением процента добавки закономерно снижалась прочность. Принятые в опытах дозировки добавок показали, что мыло понижает прочность при сжатии и растяжении в большей степени, чем СНВ, и только при испытании на изгиб у торкрема с добавкой мыла прочность была выше, чем у торкрема с СНВ. Это объясняется тем, что поверхностно-активные добавки гидрофобизующего типа, адсорбируясь на поверхностях составляющих бетона, образуют пленки водонерастворимых кальциевых мыл и потому понижают скорость гидратации и гидролиза клинкерных минералов и, следовательно, приращение прочности во времени. Основа их пластифицирующего действия состоит в воздухововлекании, появляющемся при перемешивании бетонных смесей, но при пневматическом набрызгивании этот процесс не происходит, поэтому нет и пластифицирующего эффекта [17].

Деформируемость торкрема с различными добавками при разных их дозировках определялась под действием непрерывной и ступенчатой статической нагрузок.

В проведенных опытах скорость приложения нагрузки примерно постоянна, поэтому задача определения сравнительных показателей деформируемости торкрема с добавками может считаться полностью выполненной.

Испытания проводились на призмах $5 \times 5 \times 50$ см в возрасте 28 суток. Деформацию замеряли индикаторными тензометрами. Отчеты деформаций брали через интервалы напряжений в $2 \text{ кг}/\text{см}^2$. Испытывали по три образца-близнеца, причем количество циклов загрузки и разгрузки колебалось от 4 до 15. Два образца доводили до разрушения, а один оставляли для повторных испытаний в трехмесячном возрасте. Кроме зависимости деформаций от напряжений

определяли и накопление пластических деформаций при определенных уровнях напряжений (иногда близких к R_p), предельную растяжимость и пределы прочности при растяжении.

На рисунках приводятся графические зависимости $\Delta l = f(\sigma_p)$, построенные по результатам опытов, причем почти во всех трафиках взяты кривые второго цикла загружения, для образцов, показавших наиболее закономерное (из трех образцов-близнецов) изменение этой зависимости. Определение ползучести производили на базе замеров 28,5 см.

На рис. 3 приводятся зависимости деформируемости от напряжений для торкрема с различным содержанием добавки ССБ и СНВ, а также помещены контрольные кривые для торкрема без добавок. Все серии образцов приготовлены из сухих смесей цемента и песка в соотношении 1:4. Графики показывают, что добавки ССБ в большой степени повышают деформируемость торкрема под нагрузкой; чем больше добавки, тем резче повышается деформируемость, и этот факт наблюдается при общем повышении прочностных свойств торкрема с добавками ССБ. ССБ повысила удельную деформируемость и, следовательно, снизила значение модулей мгновенной и длительной деформаций, т.е. повысила и пластические деформации. Об этом свидетельствует также значительное уменьшение длины начальных прямолинейных участков на графиках.

Влияние добавок на значение предельной растяжимости 28,5 см участка призмы характеризует следующие данные (состав сухой смеси 1:4, табл. 4).

Графики деформируемости торкрема с добавками СНВ показывают, что СНВ еще резче, чем ССБ повысило деформативные способности торкрема, однако это наблюдается уже на фоне довольно заметного понижения прочностных свойств. СНВ несколько меняет характер кривых деформаций: они приближаются к прямым, и кривая 8 меняет знак кривизны.

Мыло более значительно, чем ССБ и СНВ, повышает деформируемость торкрема, но это проявляется при более высоком снижении прочности и предельной растяжимости по сравнению с торкремом при добавке СНВ (рис. 4а).

Битум вводился в торкрем с водой затворения в виде эмульсии в количестве 0,25 и 0,5 % (рис. 4б). Кривая 2 соответствует деформации образцов с 0,25% добавкой; при малой добавке разница в показателях удлинения по сравнению с торкремом без добавок мало существенна. Добавка 0,5% значительно повысила деформируемость торкрема (как и в случае добавки СНВ), кривая 3 имеет уже более четкую обратную кривизну, что логически должно свидетельствовать о снижении пластической составляющей деформации по мере повышения напряжений. Добавки битума резко снизили прочность при

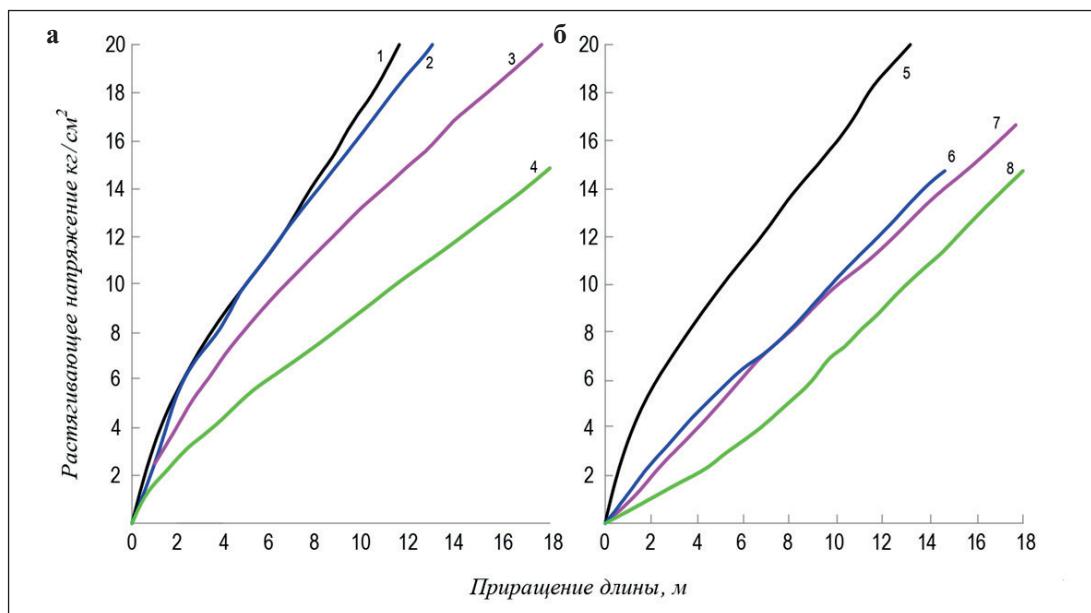


Рис. 3. График зависимости деформаций торкрета от нагрузки и добавки $\Delta l = f(\sigma_p, \Delta)$: 1 и 5 без добавки, $\Delta l = 0,3\text{--}0,86$; 2 – 0, % ССБ, $\Delta l = 0,4\text{--}0,62$; 3 – 0,5% ССБ, $\Delta l = 0,5\text{--}1,2$; 4 – 1,0% ССБ, $\Delta l = 0,6\text{--}1,5$; 6 – 0,03% CHB; 7 – 0,06% CHB; 8 – 0,12% CHB (для CHB $\Delta l = 1,0$)

Таблица 4
Влияние добавок на значение предельной растяжимости

Количество добавки, %	Предел прочности, кг/см ²	Предельное удлинение, μ
Без добавки	28	22
ССБ		
0,3	34,6	21
0,5	27,9	26–27
1,0	20	33
CHB		
0,03	20	42
0,06	19	46–47
0,12	14	20
Мыло		
0,1	20,4	35
0,2	16,1	32
0,6	11	22
Битум		
0,25	16	8
0,5	11	18

растяжении и даже предельную растяжимость, хотя удельная растяжимость осталась примерно на том же уровне.

Для более рельефного сравнения растяжимости торкрета (в 28-суточном возрасте) в зависимости от его состава и добавок ниже приводятся значения суммарных приращений длины образцов μ на при-

нятой базе замеров при достижении образцами напряжений в 5 и 10 кг/см² (при добавках состав сухой смеси 1:4, табл. 5).

ССБ увеличивает деформируемость при статическом приложении нагрузки в 2–2,5 раза, CHB – в 2,5–4, хлопковое мыло – в 3–5, битум – примерно в 2 раза.

Определение деформируемости торкрета осуществлялось от 4 до 15 циклов попеременного загружения и снятия нагрузки.

На рис. 5 даются графические зависимости испытания торкрета из сухой смеси состава 1:4 без добавок при 5 циклах загружения. Кривые разных циклов почти параллельны (параллельность касательных в точках равных нагрузений), хотя принципиально с увеличением числа циклов они должны были бы выпрямляться вследствие протекания процесса, аналогичного «наклепу». При сбросе нагрузки очередного цикла загружения стрелка индикатора не возвращается в начальную позицию, а показывает всегда большую длину образца на величину a' , a'' и т.д. По мере увеличения количества циклов загружения значения a , являющегося остаточной деформацией, уменьшаются и практически сводятся к нулю. Абсолютные значения a зависят, видимо, от материалов образцов, возраста и действующих напряжений.

Таким образом, кривая зависимости $\Delta l = f(\sigma_p)$ при прямом ходе (возрастании напряжений) суммирует упругую и пластическую составляющие деформации, а вторая ветвь кривой, соответствующая сбросу на-

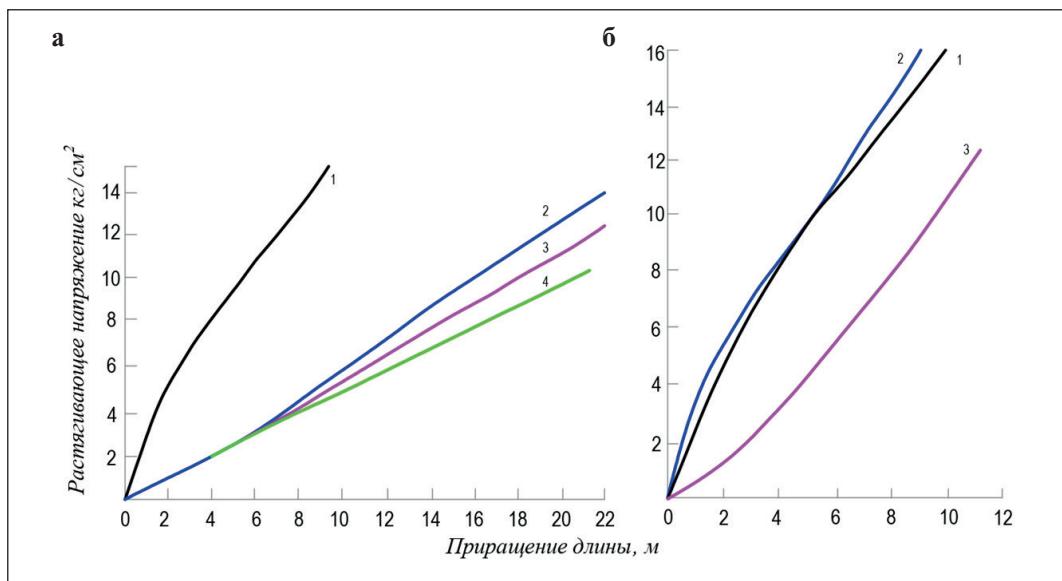


Рис. 4. График зависимости деформаций торкрета от нагрузки и добавки $\Delta l = f(\sigma, \Delta)$: а – добавка мыло, %; 1 – без добавки, $\Delta l = 0,3\text{--}0,86$; 2 – 0,1, $\Delta l = 1,5$; 3 – 0,2, $\Delta l = 1,7$; 4 – 0,6, $\Delta l = 2,15$; б – добавка битума, %; 1 – без добавки, $\Delta l = 0,3\text{--}0,85$; 2 – 0,25, $\Delta l = 0,3\text{--}0,86$; 3 – 0,5, $\Delta l = 0,74$

Таблица 5
Сравнение растяжимости торкрета

Состав сухой смеси и процент добавки	5 кг/см ²	10 кг/см ²
Без добавки		
1:2	0,2	0,4
1:3	0,7	2,0
1:4	1,8	5,0
ССБ		
0,3	2,1	5,0
0,5	2,7	6,7
1,0	5,0	11,5
СНВ		
0,03	5,0	10,0
0,06	5,2	10,2
0,12	8,0	13,4
Мыло		
0,1	8,8	16,2
0,2	10,0	18,6
0,6	10,6	21,0
Битум		
0,25	2,0	5,3
0,5	5,6	9,5

прежений, наоборот, дифференцирует их. В опытах скорости возрастания и сброса нагрузки достаточно велики, можно считать, что пластическая составляющая деформации восстанавливается. По мере увеличения количества циклов загрузки и разгрузки угол наклона графика (линии 1, 2 и 3) к оси абсцисс

уменьшается, а значение модуля упругости падает вместе с нарушением целостности структурных построений торкрета.

Это явление наблюдается при всех испытаниях, проделанных нами при большом количестве циклов загрузки и разгрузки. Испытание образца из сухой смеси 1:4 при добавке 0,06% СНВ модуль мгновенной упругости, найденный по графику второго цикла, равнялся 285 000 кг/см², а по графику 15-го – 259 000.

При постановке опытов по выявлению усадки торкрета нас интересовали, во-первых, его усадочные деформации, так как торкрет сильно отличается от обычных бетонов и растворов по методу укладки и расходам воды, и, во-вторых, влияние на усадку торкрета добавок поверхностно-активных веществ и битума.

Усадку определяли на образцах в виде призм размерами 5×5×31 см и 5×5×50 см с помощью специальных приспособлений. Серия контрольных замеров показала, что относительные усадки, получаемые на образцах разной длины, практически мало различаются. За усадкой образцов наблюдали в течение 2–3 месяцев. По графикам усадки образцов из торкрета без добавок при составе исходных сухих смесей 1:3 и 1:4, а также с добавками ССБ в количестве 0,3 и 0,5% (от веса цемента) можно судить, что первые три состава обладают примерно одинаковой, а четвертый – несколько более высокой интенсивностью усадки (рис. 6а). Это объясняется большим содержанием цемента в четвертом составе, а также ускорением гидратации цемента в результате пепти-

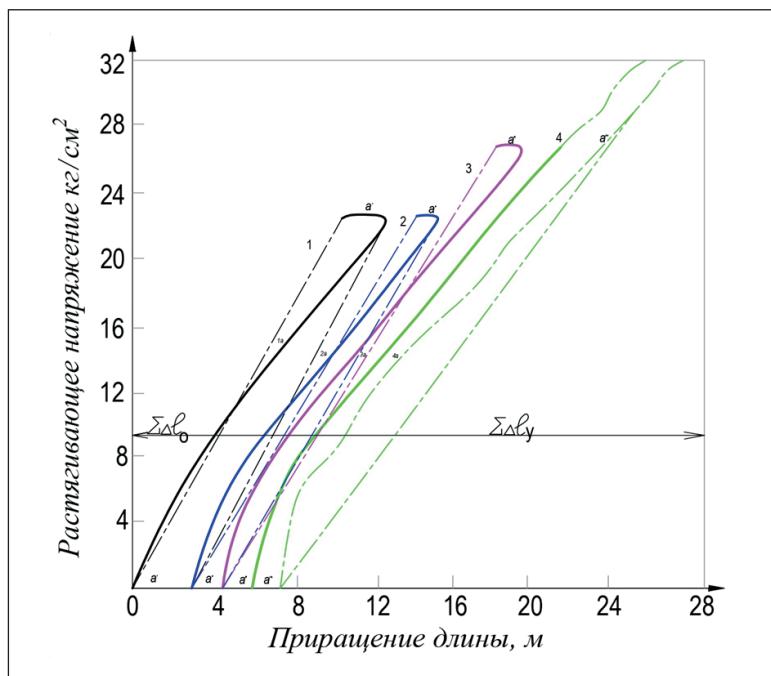


Рис. 5. Кривые зависимости деформации торкрета от нагрузки $\Delta l = f(\sigma_p)$ при 5 циклах нагрузки

зирующего действия ССБ и ускоряющихся процессов диффузного поглощения воды цементом.

Торкрет с добавками СНВ (состав сухой смеси 1:4) обладает большей усадкой, чем торкрет без добавки. По расположению кривых (рис. 6б) можно судить о том, что на интенсивность усадки количество цемента оказывает большее влияние, чем вода, поэтому составам с большими содержаниями цемента соответствуют кривые большей интенсивности усадки.

Торкрет с добавками соапсточного мыла и битума в первые 15 суток испытаний обладает несколько меньшей интенсивностью усадки, а в последующие – большей (рис. 6в). К концу месяца торкрет с битумом имеет наибольшую усадку. Для сравнения ниже приводятся относительные показатели усадки для всех составов торкрета (для торкрета с добавками 1:4) в возрасте 14 и 28 дней. Все примененные добавки в первый месяц увеличивают усадку торкрета, наибольшие показатели выявились у торкрета с битумом (табл. 6).

Сила сцепления арматуры с бетоном – важнейший фактор, обеспечивающий их совместную и надежную работу в конструкциях. Она обусловливается тремя основными причинами: трением, сопротивлением срезу и скальванием. Численная величина ее определяется опытным путем, а сопротивление сдвигу (R_{cu} и τ_{cu}) выражается через силу сцепления ($\text{кг}/\text{см}^2$), отнесенную к суммарной наружной поверхности арматуры. Опытами установлено, что τ_{cu} для обычных бетонов колеблется от 25 до 40 $\text{кг}/\text{см}^2$, а для торкрета она несколько выше – 38–62 $\text{кг}/\text{см}^2$ [18].

ОБСУЖДЕНИЕ

В опытах мы преследовали цель проследить влияние добавок, вводимых в торкрет, на его сцепление с арматурой. Сцепление определяли выдергиванием 10–12 миллиметровых арматурных стержней из призм сечением 50×50 мм и длиной 15–17 см. Длина защемления арматурного конца составляла 10–12 см. Сцепление торкрета с арматурой находится в той же связи, что и прочностные свойства. ССБ сильно повысила сцепление (почти в два раза), а все остальные добавки понизили его (табл. 7).

Однако к 3-месячному сроку ССБ не дала приращения силы сцепления, в то время как у торкрета без добавок и с добавками гидрофобных веществ наблюдается приращение ее. В отдельных случаях сила сцепления торкрета с арматурой достигает 200% силы сцепления в возрасте 28 суток. К 3-месячному возрасту все составы торкрета получили τ_{cu} , близкое к τ_{cu} для обычных бетонов, или более высокое. Таким образом, можно отметить, что τ_{cu} арматуры с торкретом с добавками (ССБ, СНВ, мыла, битума в пропорциях, близких к нашим) находится на вполне удовлетворительном уровне, а поэтому минимальная длина заделки арматурных концов может приниматься согласно принципам, действующим в обычном бетоне, т.е.

$$l \geq \frac{R_a^H \cdot d}{4\tau_{cu}},$$

где l – наименьшая необходимая длина заделки; R_a^H – нормативное сопротивление арматуры.

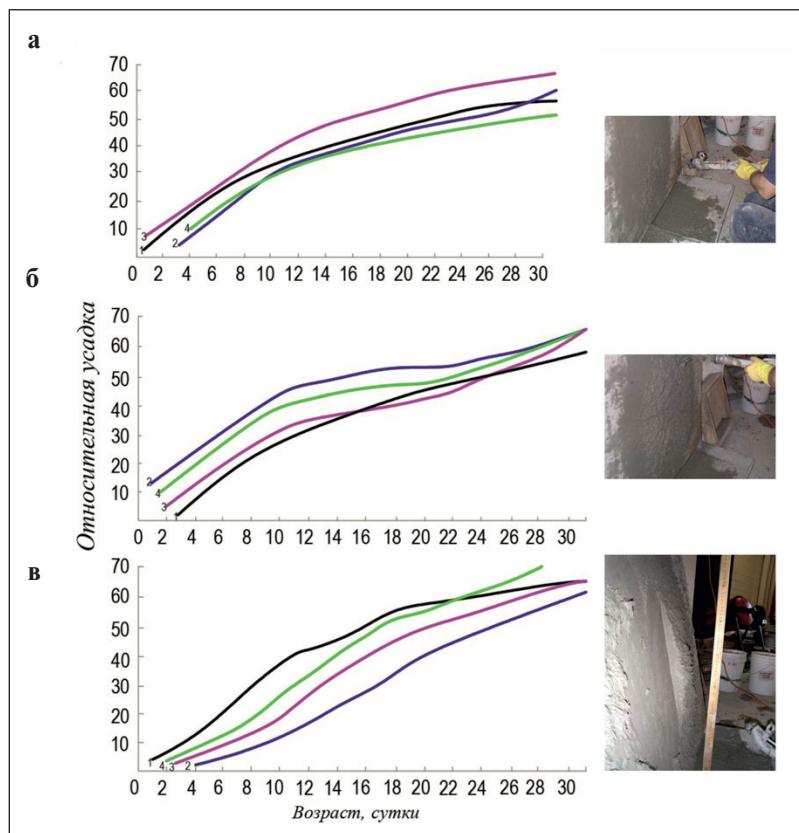


Рис. 6. Графики зависимости усадочных деформаций торкрета от времени $\varepsilon_y = f(t)$: а – добавка ССБ, %; 1 и 2 – без добавки (смеси 1:4); 3 – 0,3, смесь 1:4; 4 – 0,5, смесь 1:4; б – добавка ЧНВ (смесь 1:4), %; 1 – без добавки; 2 – 0,03; 3 – 0,06; 4 – 0,12; в – добавка мыла (1 – 0,1%, 2 – 0,2, 3 – 0,6) и битума (4 – 0,25%, 5 – 0,5); смесь 1:4.

Таблица 6
Относительные показатели усадки

Состав сухой смеси и процент добавки	Относительная усадка 14 суток	$t_y \times 10^{-5}$ в возрасте 28 суток
Без добавки		
1:4	35,0	53,5
1:3	36,0	57,0
ССБ		
0,3	39,0	55,0
0,5	48,0	63,7
ЧНВ		
0,03	49,0	59,5
0,06	44,0	58,5
0,12	36,0	55,0
Мыло		
0,1	44,0	62,5
0,2	23,4	55,0
0,6	35,0	60,3
Битум		
0,25	40,0	68,0
0,5	37,0	66,0

Для компенсации усадочных деформаций большое значение имеет ползучесть торкрета под действием статической нагрузки [19–27]. Усадочные деформации образцов в месячном возрасте, взятых для испытаний из влажного песка, за определенный промежуток времени оказались большими, чем ползучесть: это стало ясным после испытания 9 серий образцов (торкрет без добавок, а также с ССБ и ЧНВ).

Начиная с 10-й серии, т.е. с образцов, изготовленных из сухой смеси цемента с песком 1:4 при добавке 0,6% хлопкового мыла (от веса цемента), деформации, показываемые образцом под действием растягивающей нагрузки, разделялись на усадочные и ползучесть вычитанием из них показаний усадки, получаемых на ненарушенном образце-близнеце. Установлено, что интенсивность и мера ползучести торкрета зависят от уровня напряженного состояния образца: чем ближе действующая нагрузка к пределу прочности, тем интенсивнее ползучесть.

При невысоких нагрузках – $0,2 \div 0,3 R_p$ – в следствие проявления усадки ползучесть торкрета не-посредственными замерами не отмечается. С увели-

Таблица 7
Показатели сцепления торкрета с арматурой

Количество добавки, %	Состав сухой смеси	Сопротивление сдвигу ($\text{кг}/\text{см}^2$) в возрасте		
		1 месяц	3 месяца	6 месяцев
Без добавки	1:2	34	53	52
	1:3	29	48	41
	1:4	26	41	47
ССБ 0,3 0,3 0,5 1,0	1:3	46	43	41
	1:4	44	—	—
	—	40	37	36
	—	25	—	40
	—	—	—	—
СНВ 0,03 0,06 0,12	—	23	46	46
	—	21	34	52
	—	17	22	31
	—	—	—	—
Мыло 0,1 0,2 0,6	—	12	24	—
	—	15	31	23
	—	10	20	26
	—	—	—	—
Битум 0,25 0,5	—	19	25	18
	—	16	—	—
	—	—	—	—

чением нагрузки за $0,5R_p$ почти у всех испытанных составов торкрета наблюдалась деформация ползучести, фиксируемая непосредственно тензометрами. Однако этот процесс носил затухающий характер; через 4–6 часов усадка вновь превышала ползучесть, и тензометры начинали показывать укорочение образцов.

Образец, приготовленный из сухой смеси состава 1:4 с 0,5% добавкой ССБ, испытан на ползучесть. Независимо от напряжений, действующих в нем, суммарные деформации (ползучесть, усадка) были постоянно отрицательными, т.е. образец укорачивался, причем укорочение на базе 11 см колебалось в следующих пределах (табл. 8).

Повышение растягивающей нагрузки на торкрет снижает его усадочные деформации: это происходит вследствие повышения интенсивности ползучести и в результате возрастания усилий, сопротивляющихся деформациям усадки. В табл. 9 показан характер приращения упругих деформаций торкрета при ступенчатом сильно рассредоточенном во времени приращении нагрузок.

Опыт, результаты которого сведены в табл. 9, проводился следующим образом. Образец получал нервную ступень нагрузки, до $6,4 \text{ кг}/\text{см}^2$, при этом брали отсчет по тензометрам, затем через 21 час нагрузка снималась полностью, стрелку тензометра переводили на нулевое деление, и после этого образец получал новую ступень загрузки, до $9 \text{ кг}/\text{см}^2$.

Удлинение образца равнялось соответственно 15,2 и 14,5 μ . Через 48 часов все повторялось.

Данные таблиц и графиков (приведены только для одной серии торкрета) показали, что в общем случае зависимость $\Delta l = f(\sigma_p)$ криволинейна, причем кривизна графиков того же направления (знака), что и в испытаниях торкрета при непрерывном статическом загружении.

Испытания водопроницаемости проводили на образцах-дисках диаметром 200 мм, высотой 50 мм (по три образца на точку в возрасте 28 дней). Давление повышалось на 1 атм. через 4 часа. Образцы нареза-

Таблица 8
Показатели ползучести торкрета

$\sigma_p, \text{кг}/\text{см}^2$	Укорочение, μ
16	12–9,5
23	7,8–7,3
25	3,3–3,0
28	2,0–1,4
32	1,9–1,2
33	1,8–0,8
37	1,7–0,6
40	0–0

Таблица 9

Характер приращения упругих деформаций торкрета

Растягивающее напряжение в образце, кг/см ²	Количество часов до приложения нагрузки	Удлинение образца на базе 110 мм, μ		
		Правый тензометр	Левый тензометр	Среднее
6,4		14,3	13,2	13,75
9,0	21	15,2	14,5	14,85
10,0	48	16,0	15,4	15,70
11,2	48	17,0	16,0	16,50
12,4	48	17,6	16,9	17,25
13,6	240	18,9	17,7	18,30
15,2	120	19,1	18,9	19,00
16,0	144	20,7	20,1	20,40
17,0	24	21,0	22,1	21,55

ли из плит торкрета толщиной 50 мм при помощи штампа и плунжера. Ниже даются результаты испытаний (табл. 10).

Введениеnanoструктурированных поверхностно-активных добавок не снижает водонепроницаемости торкрета, даже образцы с добавкой 1% ССБ от веса цемента выдерживают давление 6 атм. Если добавки ССБ повышают прочность торкрета на сжатие или сохраняют ее на уровне прочности на сжатие его без добавок, снизить водонепроницаемость они также не могут.

Электронно-микроскопический анализ торкрет-бетона с nanoструктурированными добавками поверхностно-активных веществ показал, что прочностные свойства, усадка, деформируемость при растяжении и водонепроницаемость имеют значительно улучшенные показатели по сравнению с обычным бетоном и подтверждают результаты экспериментальных работ. Исследования микроструктуры образцов были проведены на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM7500 с приставкой рентгеноспектрального анализа (рис. 7).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам выполненного исследования можно сделать следующие выводы:

1. Наноструктурированные добавки поверхностно-активных веществ по-разному влияют на смачивающую способность воды и прочность торкрета: ССБ и СНВ увеличивают их, причем СНВ – незначительно, хлопковое мыло значительно уменьшает смачивающую способность воды и, вероятно, поэтому снижает прочность торкрета при введении в него с водой затворения.

2. Оптимальной добавкой ССБ в торкрет с водой затворения при условии набрызгивания является 0,5% от веса цемента. Оптимума добавки СНВ не на-

Таблица 10
Результаты испытания торкрета на водонепроницаемость

Количество добавки, %	Состав сухой смеси	Давление, выдержанное образцами, атм
Без добавки	1:4 1:2	6 6
ССБ		
0,3	1:3	6
0,3	1:4	6
1,0		6
СНВ		
0,03	*	6
0,06	*	6
Мыло		
0,1	*	1*
0,2	*	6

* При повышении давления лопнули образцы

блодается. При введении в торкрет хлопкового мыла с водой затворения содержание воды в уложенном торкрете по мере увеличения количества вводимой добавки увеличивается, оптимальное содержание цемента в торкрете наблюдается при введении 0,3% хлопкового мыла от веса цемента, «отскок» уменьшается при увеличении количества вводимой добавки.

3. При введении 0,3% ССБ от веса цемента в торкрет-состав сухой смеси 1:4 повышается прочность его при сжатии на 16%, при изгибе на 1% и при разрыве на 20% (по сравнению с соответствующими прочностями торкрета без добавки).

4. Добавки ССБ в количестве 0,5 и 1%, СНВ 0,06 и 0,12%, хлопкового мыла 0,1, 0,2 и 0,6% от веса це-

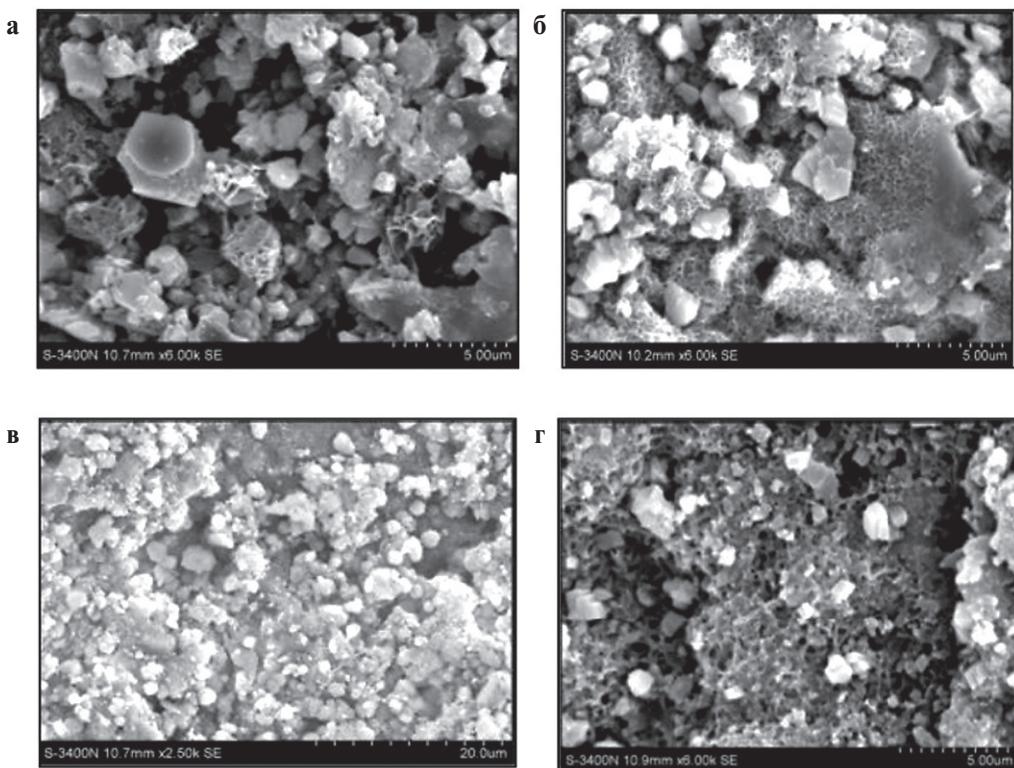


Рис. 7. Микроструктура образцов торкрет-бетона: а – с добавкой ССБ; б – с добавкой СНВ; в – с добавкой хлопкового мыла; г – с добавкой битума

мента, битума в виде эмульсии 0,25 и 0,5% от веса торкрета (из сухой смеси 1:4) снижают прочность при сжатии, изгибе и разрыве по сравнению с соответствующими прочностями его без добавок.

5. Все наноструктурированные добавки поверхностно-активных веществ повышают усадку торкрета. Наименьшее повышение ее дает торкрет с ССБ, а наибольшее – с битумной эмульсией.

6. Наноструктурированные поверхностно-активные добавки в торкрет (к 28-дневному возрасту)

значительно повышают его деформируемость при растяжении.

7. Наноструктурированные добавки поверхностно-активных веществ в широких пределах понижают значения модулей мгновенной упругости торкрета, т.е. повышают его пластические свойства.

8. Поверхностно-активные вещества и битумные эмульсии понижают силу сцепления арматуры с торкретом (за исключением ССБ), однако она остается на более высоком уровне, чем у обычных бетонов.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Jakiyayev B.D., Moldamuratov Z.N., Bayaliyeva G.M., Ussenbayev B.U., Yeskermessov Z.E. Study of local erosion and development of effective structures of transverse bank protection structures. *Periodicals of Engineering and Natural Sciences (PEN)*. 2021. 9(3): 457. Available from: <https://doi.org/10.21533/pen.v9i3.2191>
2. Sennikov M.N., Omarova G.E., Moldamuratov Z.N. Study of the development of soil in the formation of channels hydraulic and static stability of cross-sectional shapes. *World Applied Sciences Journal*. 2014. 30(1): 99–104. Available from: <https://doi.org/10.5829/idosi.wasj.2014.30.01.14008>
3. Hammer A.L., Thewes M., Galler R. Empirical forecasting model to determine the strength development of shotcrete. *Geomechanik Und Tunnelbau*. 2019. 12(6): 730–738. Available from: <https://doi.org/10.1002/geot.201900054>
4. Çakiroğlu M.A., Kaplan A.N., Süzen A.A. Experimental and DBN-Based neural network extraction of radiation attenuation coefficient of dry mixture shotcrete produced using different additives. *Radiation Physics and Chemistry*. 2021. 188. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2021.109636>

5. Kloft H., Krauss H.W., Hack N., Herrmann E., Neudecker S., Varady P.A., Lowke D. Influence of process parameters on the interlayer bond strength of concrete elements additive manufactured by Shotcrete 3D Printing (SC3DP). *Cement and Concrete Research*. 2020. 134. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2020.106078>
6. Armengaud J., Casaux-Ginestet G., Cyr., Husson B., Jolin M. Characterization of fresh dry-mix shotcrete and correlation to rebound. *Construction and Building Materials*. 2017. 135: 225–232. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.12.220>
7. Bekbasarov I., Nikitenko M., Shanshabayev N., Atenov Y., Moldamuratov Z. Tapered-prismatic pile: driving energy consumption and bearing capacity. *News of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan, Series of Geology and Technical Sciences*. 2021. 6(450): 53–63. Available from: <https://doi.org/10.32014/2021.2518-170X.119>
8. Wang J., Niu D., Wang Y., Wang B. Durability performance of brine-exposed shotcrete in salt lake environment. *Construction and Building Materials*. 2018. 188: 520–536. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.08.139>
9. Shen Y., Wang Y., Yang Y., Sun Q., Luo T., Zhang H. Influence of surface roughness and hydrophilicity on bonding strength of concrete-rock interface. *Construction and Building Materials*. 2019. 213: 156–166. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.04.078>
10. Watanabe T., Hosomi M., Yuno K., Hashimoto C. Quality evaluation of shotcrete by acoustic emission. *Construction and Building Materials*. 2010. 24(12): 2358–2362. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2010.05.007>
11. Wang J., Niu D., He H. Frost durability and stress-strain relationship of lining shotcrete in cold environment. *Construction and Building Materials*. 2019. 198: 58–69. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.11.264>
12. Chen L., Ma G., Liu G., Liu Z. Effect of pumping and spraying processes on the rheological properties and air content of wet-mix shotcrete with various admixtures. *Construction and Building Materials*. 2019. 225: 311–323. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.07.104>
13. Armengaud J., Cyr M., Casaux-Ginestet G., Husson B. Durability of dry-mix shotcrete using supplementary cementitious materials. *Construction and Building Materials*. 2018. 190: 1–12. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.09.107>
14. Cui S., Liu P., Cui E., Su J., Huang B. Experimental study on mechanical property and pore structure of concrete for shotcrete use in a hot-dry environment of high geothermal tunnels. *Construction and Building Materials*. 2018. 173: 124–135. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.03.191>
15. Khooshechin M., Tanzadeh J. Experimental and mechanical performance of shotcrete made with nanomaterials and fiber reinforcement. *Construction and Building Materials*. 2018. 165: 199–205. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.12.199>
16. Trujillo P.B., Jolin M., Massicotte B., Bissonnette B. Bond strength of reinforcing bars encased with shotcrete. *Construction and Building Materials*. 2018. 169: 678–688. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.02.218>
17. Liu P., Cui S., Li Z., Xu X., Guo C. Influence of surrounding rock temperature on mechanical property and pore structure of concrete for shotcrete use in a hot-dry environment of high-temperature geothermal tunnel. *Construction and Building Materials*. 2019. 207: 329–337. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.02.125>
18. Kaufmann J., Loser R., Winnefeld F., Leemann A. Sulfate resistance testing of shotcrete – Sample preparation in the field and under laboratory conditions. *Construction and Building Materials*. 2021. 276. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.122233>
19. Pan G., Li P., Chen L., Liu G. A study of the effect of rheological properties of fresh concrete on shotcrete-rebound based on different additive components. *Construction and Building Materials*. 2019. 224: 1069–1080. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.07.060>
20. Duarte G., Bravo M., de Brito J., Nobre J. Mechanical performance of shotcrete produced with recycled coarse aggregates from concrete. *Construction and Building Materials*. 2019. 210: 696–708. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.03.156>
21. Liu G., Zhao J., Zhang Z., Wang C., & Xu Q. Mechanical properties and microstructure of shotcrete under high temperature. *Applied Sciences (Switzerland)*. MDPI. 2021. Available from: <https://doi.org/10.3390/app11199043>
22. Zhu C., Zhou N., Guo Y., Li M., & Cheng Q. Effect of doped glass fibers on tensile and shear strengths and microstructure of the modified shotcrete material: An experimental study and a simplified 2D model. *Minerals*. 2021. 11(10). Available from: <https://doi.org/10.3390/min1110105>
23. Liu M., Liu D., Qiao P., & Sun L. Characterization of microstructural damage evolution of freeze-thawed shotcrete by an integrative micro-CT and nanoindentation statistical approach. *Cement and Concrete Composites*. 2021. 117. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2020.103909>

ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ И ИЗДЕЛИЙ

24. Wang Y., Shi C., Ma Y., Xiao Y., & Liu Y. Accelerators for shotcrete – Chemical composition and their effects on hydration, microstructure and properties of cement-based materials. *Construction and Building Materials*. Elsevier Ltd. 2021. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.122557>
25. Xu Y., He T., Ma X., & Yang R. The research on mechanism of C–S–H nanocrystal improving early properties of shotcrete at low temperature by thermodynamic modeling. *Construction and Building Materials*. 2022. 325. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.126738>
26. Shang Y., Guo Y., Zhang W., Zhao W., & Tan Y. Influence of new compound admixture on shotcrete performance. *Journal Wuhan University of Technology, Materials Science Edition*. 2017. 32(6): 1392–1396. Available from: <https://doi.org/10.1007/s11595-017-1758-8>
27. Zaki Saaid I. Application of ultra cellulose fiber for the enhancement of the durability and shrinkage of cement pastes exposed to normal and aggressive curing conditions. *Nanotechnologies in Construction*. 2015. (7)4: 121–142. Available from: <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2015-7-4-121-142>

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Молдамуратов Жангазы Нуржанович – доктор PhD, доцент, заведующий кафедрой «Строительство и производство материалов», Таразский региональный университет имени М.Х. Дулати, Тараз, Казахстан, zhanga_m_n@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4573-1179>

Игликов Алтайы Аманкулович – магистр, старший преподаватель кафедры «Строительство и производство материалов», Таразский региональный университет имени М.Х. Дулати, Тараз, Казахстан, altaiy_1976@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-0134-6989>

Сенников Михаил Николаевич – доктор технических наук, профессор кафедры «Водные ресурсы», Таразский региональный университет имени М.Х. Дулати, Тараз, Казахстан, sennikov_50@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-4944-2128>

Мадалиева Эльмира Бегалиевна – PhD, доцент кафедры «Экология», Таразский региональный университет имени М.Х. Дулати, Тараз, Казахстан, elmirabegali@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-4053-8801>

Туралина Майра Туралиевна – PhD, доцент кафедры «Экология», Таразский региональный университет имени М.Х. Дулати, Тараз, Казахстан, turalina.maira@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1613-4770>

ВКЛАД АВТОРОВ

Молдамуратов Ж.Н. – научное руководство, концепция исследования, развитие методологии, научное редактирование текста; итоговые выводы.

Игликов А.А. – подготовка образцов, написание статьи, научное редактирование текста.

Сенников М.Н. – написание статьи, научное редактирование текста, выявление зависимостей.

Мадалиева Э.Б. – проведение экспериментальных работ, обработка экспериментальных данных, накопление материала.

Туралина М.Т. – проведение экспериментальных работ, обработка экспериментальных данных, накопление материала.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Статья поступила в редакцию 28.05.2022; одобрена после рецензирования 10.06.2022; принятая к публикации 14.06.2022.

Obtaining new additives for polyvinyl chloride compositions

Albina R. Maskova^{1*} , Gulnara U. Yarmukhametova¹ , Rezida G. Rakhmatullina² , Ildar N. Sabitov¹ ,
Guliya K. Aminova¹ 

¹ Ufa State Petroleum Technological University, Ufa, Bashkortostan Republic, Russia

² Kazan State Agrarian University, Kazan, Tatarstan Republic, Russia

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

ABSTRACT: Introduction. Polyvinyl chloride (PVC) is the world's leading synthetic polymer in industrial use. Products based on PVC have firmly taken on the world market, and currently there is no highly developed country that is able to avoid its production and consumption. The high demand for thermoplastics is primarily due to its unique properties such as durability, resistance to climatic conditions, low flammability, good barrier properties, economy, environmental friendliness and versatility. The complex of technological and service properties of soft PVC, in addition to other additives, is mainly provided by plasticizers, the content of which can reach 50% or more. It is the efficiency of the plasticizing that has a decisive impact on the characteristics in the resulting materials and products. One of the most widely used classes of compounds in the plasticization of PVC are phthalic acid esters, in particular, dibutyl phthalate (DBP), di-(2-ethylhexyl)-phthalate (dioctyl phthalate, DOP), diisononyl phthalate (DINP) and diisodecyl phthalate (DIDP). Phthalates have found the greatest use as plasticizers due to their properties: good compatibility with PVC, low migration from plastic compound, minimal interaction with the polymer at room temperature, good frost resistance, high electrical insulating properties, availability, manufacturability and low cost. **Methods and materials.** The paper presents methods for the obtaining of novel symmetrical and asymmetric phthalate plasticizers: dibenzoxyethyl phthalates, benzylbenzoxyethyl phthalates, phenoxyethylbenzoxyethyl phthalates, ethoxyoctylbenzoxyethyl phthalates – by catalytic esterification of phthalic anhydride with oxyethylated phenylcarbinols, phenols and 2-ethylhexanols. The conditions for the synthesis of target products with the maximum yield were selected. The physicochemical properties of the obtained compounds were studied. The obtained experimental data were used to identify promising novel plasticizers of the phthalate type by cluster analysis. Cluster analysis for decision making is the most effective, as it is designed to combine some samples into classes (clusters) in such a way that the most similar in properties get into one cluster, but at the same time, samples of different clusters differ from each other as much as possible. Clustering carried out in the program Statistica 10. **Results and discussion.** According to the data obtained, it is found that benzylbenzoxyethyl phthalates and ethoxyoctylbenzoxyethyl phthalates have the best characteristics in terms of plasticizing ability. We study the influence of the selected plasticizers on the physical and mechanical characteristics of PVC compositions. The effectiveness of compounds in the PVC composition is evaluated in terms of "elongation stress" and "breaking stress". The test results of the samples are compared with the indicators of PVC compounds containing DBP. **Conclusion.** The use of the developed additives contributes to the production of PVC compounds with improved physical and mechanical characteristics.

KEYWORDS: cluster analysis, full bond method, elongation stress, ethoxylated alcohols, phthalic acid, PVC compound, polyvinyl chloride plasticizer, breaking stress, degree of oxyethylation, ethoxylated alcohol phthalates, esterification.

FOR CITATION: Maskova A.R., Yarmukhametova G.U., Rakhmatullina R.G., Sabitov I.N., Aminova G.K. Obtaining new additives for polyvinyl chloride compositions. *Nanotechnologies in Construction*. 2022; 14(3): 241–249. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2022-14-3-241-249>. – EDN: BWZONW.

INTRODUCTION

Polyvinyl chloride (PVC) is of great economic and strategic importance and occupies one of the leading positions in terms of production and consumption among synthetic polymers produced by the world industry. On

its basis, both rigidly filled and plasticized materials and products are obtained, which are widely used in various branches of agriculture, in the cable, construction, light and food industries, in mechanical engineering, automotive, medicine and in everyday life. The prevalence and general use of this particular polymer is explained by its

reasonable cost, good physical, mechanical, technological and service properties, and wide processing possibilities. Due to the unprecedented ability of PVC to modify, there is a wide range of possibilities for introducing additives of various functional purposes into the polymer: plasticizers, stabilizers, fillers, etc., with the help of which the properties and characteristics of the resulting PVC products are regulated according to the requirements of manufacturers. The choice of the type and dosage of chemical additives is determined by the conditions for processing the polymer composition and the necessary set of properties of polymeric materials, depending on their area of application [1–9].

Among a wide range of products that convert PVC compositions, plasticizers are dominant. Esters of phthalic, sebacic, adipic, maleic and other organic acids are mainly used as PVC plasticizers. Phthalates (orthophthalic acid esters) are the largest chemical group of PVC plasticizers, most of which are general purpose. The use of phthalic acid esters as PVC plasticizers in the production of materials for wire and cable insulation, sticky tape, artificial leather, upholstery, linoleum, injection molded shoes, wallpaper, toys, general purpose films, etc. due to their availability, manufacturability, high compatibility with PVC, low migration from plastic compound and low cost. In addition, they have good electrical insulating properties, frost, heat and light resistance [10–14]. However, the ever-increasing competition in the market of polymeric materials and the expanding fields of application of PVC composites, the growing requirements for the quality of PVC products and the stringent conditions for their certification are the reason for the search for new highly effective plasticizers, including those that impart specific properties to PVC products. Thus, expanding the range of plasticizers is an urgent task.

In connection with the foregoing, we have carried out the synthesis and studied the properties of new symmetrical and asymmetric phthalate plasticizers: dibenzoxyethyl phthalates, benzylbenzoxyethyl phthalates, phenoxyethylbenzoxyethyl phthalates, ethoxyoctylbenzoxyethyl phthalates – carried out a cluster analysis of the obtained

experimental data in order to identify samples with high physical and chemical parameters, and also investigated the effect of plasticizers on physical and mechanical properties of PVC compounds.

METHODS AND MATERIALS

Synthesis and study of the properties of ethoxylated alcohols

In order to study the possibility of using compounds of phenols, phenylcarbinols and 2-ethylhexanols to obtain new plasticizers of the ester type, we synthesized ethoxylated alcohols (Fig. 1). The reaction of hydroxyethylation of alcohols is well studied and carried out on an industrial scale [15–17]. The oxyethylation of alcohols was carried out according to well-known methods by their reaction with ethylene oxide at a temperature of (110–180)°C, passing gaseous ethylene oxide through the reaction mass. The reaction of alcohols with ethylene oxide begins almost immediately and is accompanied by the release of heat. The ethylene oxide feed rate was controlled so that the unreacted oxide condensed in the reflux condenser and flowed back into the reactor without flooding. After the addition of ethylene oxide, the reaction mixture was heated for another (1–1.5) h and then cooled to room temperature. Sodium hydroxide was used as a catalyst [18].

The characteristics of the obtained products are given in Table 1.

In appearance, ethoxylated alcohols are colorless oily liquids soluble in water. The composition of the products obtained in the process of oxyethylation depends on the molar ratio of alcohol and ethylene oxide taken for the reaction: with an increase in the content of ethylene oxide in the reaction mass, the density, refractive index and molecular weight of ethoxylated alcohols increase.

The synthesized ethoxylated alcohols were subsequently used to obtain new phthalates of ethoxylated alcohols proposed as ester plasticizers for polyvinyl chloride.

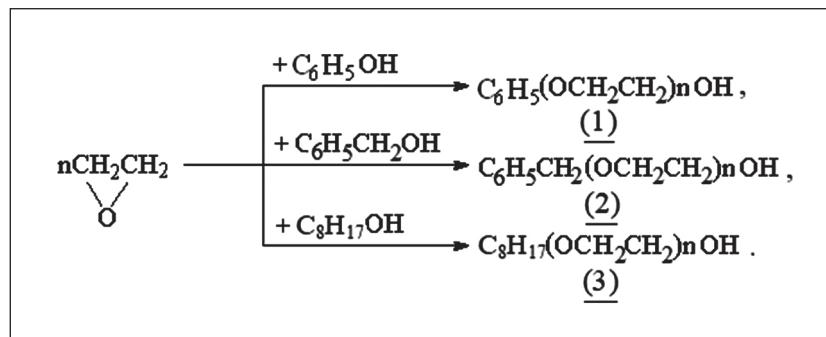


Fig. 1. Scheme for the synthesis of ethoxylated alcohols

Table 1
Physico-chemical properties of ethoxylated alcohols

n	d ₄ ²⁰	n _D ²⁰	Ester number, mgKOH/g	Molecular mass found	Molecular mass calculated	Yield, %
<i>Ethoxylated phenols (1)</i>						
1.0	1.1007	1.5314	789	142	138	89.0
1.5	1.1071	1.5387	683	164	160	86.6
1.9	1.1111	1.5434	619	181	178	90.1
2.4	1.1158	1.5501	552	203	200	87.4
3.2	1.1251	1.5599	469	239	235	88.9
<i>Ethoxylated phenylcarbinols (2)</i>						
1.0	1.0717	1.5195	727	154	152	89.2
1.5	1.0739	1.5235	633	177	174	89.5
1.9	1.0755	1.5264	577	194	192	88.9
2.3	1.0771	1.5290	528	212	210	90.2
3.0	1.0797	1.5329	459	244	240	89.3
<i>Ethoxylated 2-ethylhexanols (3)</i>						
1.5	0.9141	1.4325	568	197	196	93.2
2.0	0.9240	1.4490	510	220	218	92.8
2.2	0.9278	1.4538	488	230	227	91.3
2.4	0.9309	1.4580	471	238	236	93.4
3.0	0.9382	1.4696	422	265	262	91.4

Synthesis and study of the properties of symmetrical and asymmetric phthalate plasticizers

Ester plasticizers are obtained by the reaction of esterification of carboxylic acids or their anhydrides with alcohols in the presence of catalysts at an elevated temperature with simultaneous distillation of reaction water in the form of an azeotrope to shift the reaction equilibrium towards the formation of an ester. It should be noted that sulfuric acid, benzene- and p-toluene-sulfonic acids serve as traditional industrial catalysts for the esterification reaction, but they have a number of significant drawbacks inherent in acid catalysts: low selectivity due to the acceleration of side reactions; the need to neutralize the catalyst; the need to wash the ether – raw; the need to treat a significant amount of wastewater [19–24]. These shortcomings are devoid of more environmentally friendly amphoteric catalysts based on organic compounds of elements of variable valency. These include compounds of aluminum, titanium and tin [16, 17, 24–26].

Therefore, the process of obtaining new symmetrical and asymmetric phthalate plasticizers: dibenzoxyethyl phthalates, benzylbenzoxyethyl phthalates, phenoxyethylbenzoxyethyl phthalates, ethoxyoctylbenzoxyethyl

phthalates – was carried out by esterification of phthalic anhydride using the obtained ethoxylated alcohols using tetrabutoxytitanium as a catalyst, since it makes it possible to exclude the stages of catalyst neutralization and ester washing (Fig. 2). The reaction was carried out until complete isolation of the reaction water. At the end of the reaction, tetrabutoxytitanium was hydrolyzed with water, and the esterified product was filtered off to remove the resulting titanium dioxide.

The synthesized esters, which are transparent or slightly colored oily liquids soluble in organic solvents, were obtained with a yield of over 80%. The main properties of the products are given in Table 2.

The physicochemical parameters of the proposed plasticizers (Table 2) were analyzed according to GOST 8728-88 “Plasticizers. Specifications”.

RESULTS AND DISCUSSION

The data obtained (Table 2) confirmed the compliance of the main indicators of ester plasticizers with the requirements of the current State standards, as well as the good quality of the synthesized products. An analysis of the experimental data showed that for all the plasticizers presented, the same trend is observed – with an increase

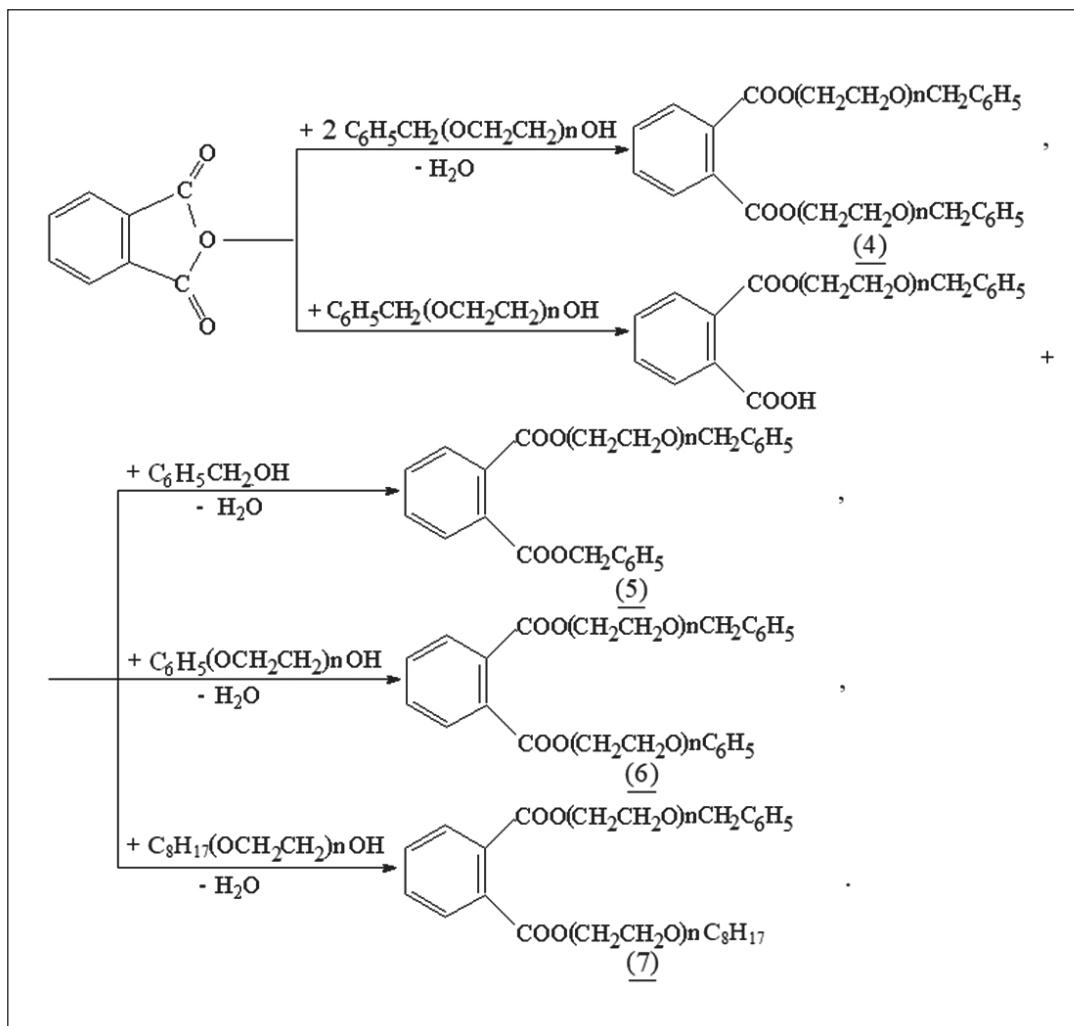


Fig. 2. The process of obtaining ester plasticizers

in the degree of hydroxyethylation, the density of esters increases, and the refractive index decreases.

At the next stage, it was decided to pay special attention to the issues of clustering ester plasticizers and identifying those that have optimal characteristics that are not inferior to industrial plasticizers.

The first step towards the implementation of the cluster analysis algorithm is the formalization of the values of Table. 2. As a formalization tool, the mathematical expectation was used as the main numerical characteristic of statistical data, the calculated indicators are presented in Table 3.

At the second step of processing the experimental data, the full coupling method was used to directly distribute the samples into clusters. The full connection method consists in using the concept of "metrics" or the distance between the formalized comparative characteristics of plasticizers in n-dimensional space, which makes it possible to assess the distance of objects relative to each other and at the same time determine which of

them form groups that are similar in their properties [27–29].

The software package Statistica 10 was used as the software for performing the calculations of the second stage of the analysis. A graphic image of the union obtained using the cluster union tree – dendrogram, is shown in Fig. 3.

As can be seen, two clusters of plasticizers are formed from the dendrogram: sample No. 5 and No. 7 belongs to the cluster with high properties, and samples No. 6 and No. 4 belong to the cluster with average properties. Thus, cluster analysis made it possible to form a breakdown into homogeneous groups (clusters) from n objects characterized by k features. The analysis of the obtained results showed the following ranking of the proposed plasticizers according to their quality characteristics: ether containing aromatic radical and ether containing alkylated and aromatic radicals > ethoxylated esters containing two aromatic radicals. Thus, the most pronounced effects on the above indicators are manifested when using benzyl-

Table 2
Comparative characteristics of the proposed and industrial plasticizers

n	d ₄ ²⁰	n _D ²⁰	Acid number, mgKOH/g	Ester number, mgKOH/g	Molecular mass found	Molecular mass calculated	Mass fraction of volatile substances (100°C, 6 hours), %	Flash point, °C	Yield, %
<i>Dibenzoxoylethyl phthalates (4)</i>									
1.0	1.1423	1.5152	0.20	256	437	434	0.115	202	84.1
1.5	1.1447	1.5128	0.15	233	480	478	0.130	204	85.1
1.9	1.1454	1.5123	0.20	217	516	514	0.151	207	85.6
2.3	1.1474	1.5108	0.15	203	553	550	0.150	210	85.3
3.0	1.1489	1.5093	0.10	183	612	610	0.200	210	84.7
<i>Benzylbenzoxoylethyl phthalates (5)</i>									
1.0	1.1330	1.5195	0.10	286	392	390	0.112	195	83.8
1.5	1.1339	1.5169	0.10	270	415	412	0.114	197	84.7
1.9	1.1361	1.5161	0.10	259	432	430	0.122	196	85.3
2.3	1.1382	1.5156	0.11	249	450	447	0.120	197	85.0
3.0	1.1396	1.5136	0.12	233	480	478	0.130	199	84.9
<i>Phenoxyethylbenzoxoylethyl phthalates* (6)</i>									
1.0	1.1279	1.5157	0.10	265	422	420	0.112	199	87.0
1.5	1.1304	1.5153	0.10	252	445	442	0.120	200	85.6
1.9	1.1339	1.5138	0.20	242	463	460	0.115	203	86.4
2.3	1.1346	1.5127	0.20	234	479	477	0.120	202	89.1
3.0	1.1372	1.5120	0.10	219	511	508	0.170	203	87.1
<i>Ethoxyoctylbenzoxoylethyl phthalates** (7)</i>									
1.0	1.1291	1.5102	0.10	233	481	478	0.130	202	87.7
1.5	1.1320	1.5093	0.10	223	503	500	0.150	202	86.3
1.9	1.1349	1.5088	0.18	215	520	518	0.142	204	87.1
2.3	1.1358	1.5081	0.20	208	538	535	0.135	209	89.8
3.0	1.1384	1.5065	0.20	197	569	566	0.160	208	87.9
<i>Dibutyl phthalate</i>									
0.0	1.0450–1.0490	1.4920–1.4940	0.07	401	279	278	0.300	163	–
<i>Diocetyl phthalate</i>									
0.0	0.9820–0.9860	1.4880–1.4870	0.07	287	397	390	0.100	205	–

Note: * degree of oxyethylation of phenol = 1.0; ** degree of hydroxyethylation of 2-ethylhexanol = 1.5

benzoxoylethyl phthalates and ethoxyoctylbenzoxoylethyl phthalates.

In order to study the effect of the selected plasticizers (II, III) on the properties of the polymer composition, PVC compounds were obtained at the next stage. An industrial composition was used as a control sample (I). The composition of PVC samples is given in Table 4.

Comparison of indicators of physical and mechanical properties of the obtained composites based on PVC with the addition of plasticizers are shown in Fig. 4.

The study of the physical and mechanical characteristics of plasticized PVC compositions showed an improvement in the following indicators: elongation stress and breaking stress.

Table 3
Formalized comparative characteristics of the proposed plasticizers

Name of indicator	Plasticizer			
	(4)	(5)	(6) *	(7) **
d ₄ ²⁰	1.14566	1.13616	1.13280	1.13404
n _D ²⁰	1.51208	1.15634	1.51390	1.50858
Acid number, mgKOH/g	0.160	0.106	0.140	0.156
Ester number, mgKOH/g	218.4	259.4	242.4	215.2
Molecular weight, found	519.6	433.8	464.0	522.2
Molecular weight, calculated	517.2	431.4	461.4	519.4
Mass fraction of volatile substances (100°C, 6 hours), %	0.1492	0.1196	0.1274	0.1380
Flash point, °C	206.6	196.8	201.4	205.0
Yield, %	84.96	84.74	87.04	87.76

Note: * degree of oxyethylation of phenol = 1.0; ** degree of hydroxyethylation of 2-ethylhexanol = 1.5

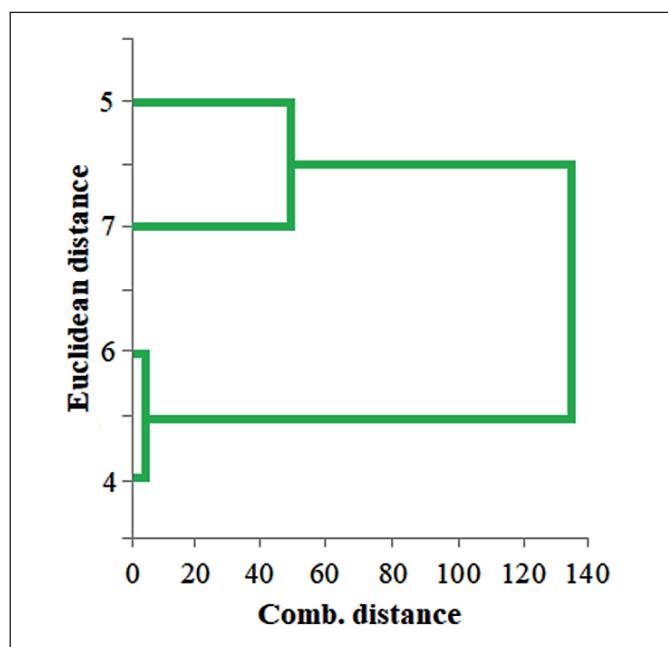


Fig. 3. Results of cluster analysis of the comparative characteristics of the proposed plasticizers:
 4 – dibenzoxoylethyl phthalates, 5 – benzylbenzoxoylethyl phthalates, 6 – phenoxyethylbenzoxyethyl phthalates, 7 – ethoxyoctylbenzoxyethyl phthalates

Table 4
Data on the composition of PVC compositions

Component	Structure of composition, mass parts		
	I	II	III
PVC	100	100	100
Dibutyl phthalate	50	–	–
Benzylbenzoxoylethyl phthalates	–	50	–
Ethoxyoctylbenzoxyethyl phthalates	–	–	50
Barium stearate	1.5	1.5	1.5
Calcium stearate	1.5	1.5	1.5

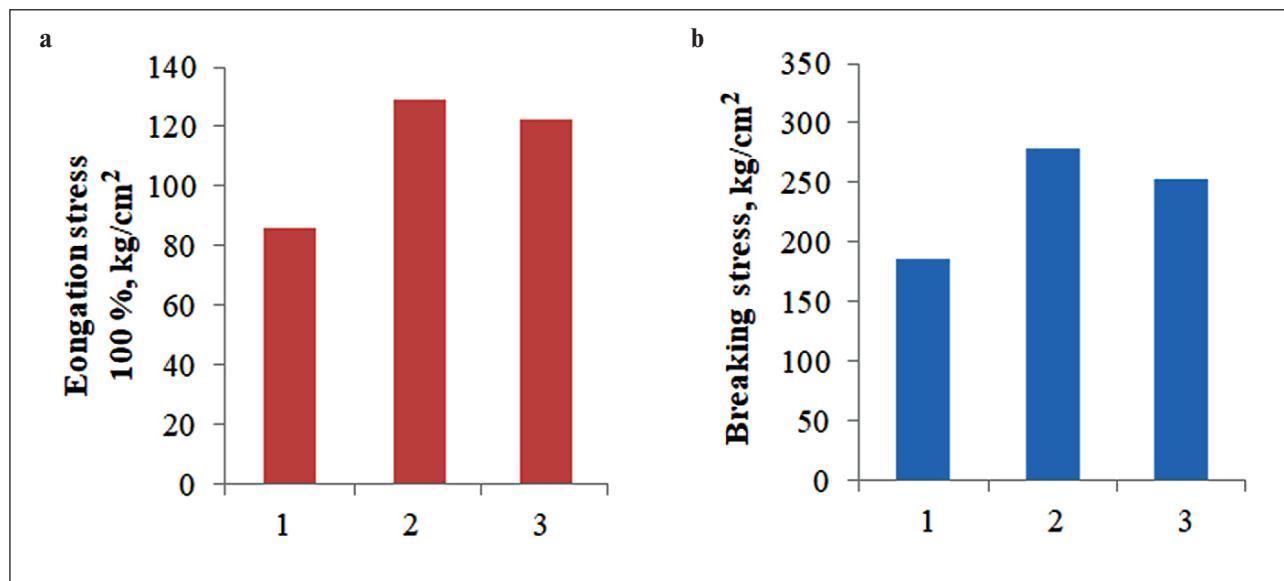


Fig. 4. The effect of plasticizers on the stress during elongation (a) and breaking stress (b) of PVC-based compositions:
1 – PVC + I; 2 – PVC + II; 3 – PVC + III

CONCLUSION

As a result of the conducted research, the following conclusions can be drawn:

- new additives proposed as plasticizers for polyvinyl chloride were obtained and their properties were studied;
- based on the analysis of physical and chemical characteristics, a comparative evaluation of the properties of the proposed new plasticizers by cluster analysis methods was carried out and it was found that sample No. 5 and No. 7 has high characteristics comparable to those of an industrial plasticizer;
- physical and mechanical properties of PVC compositions (elongation stress and breaking stress) depend on

the nature of phthalate plasticizers: when using the proposed plasticizers, the studied indicators of the PVC composition exceed the base composition;

- the nature of the alcohol part of the radical in the plasticizer and the physico-mechanical properties of plastic compounds are linked by a functional relationship, which makes it possible to predict the properties of PVC compositions depending on the structure of the phthalates used.

Thus, according to the test results, the compounds obtained have a sufficiently high efficiency as PVC plasticizers and are recommended for extensive testing.

REFERENCES

1. Nikolaev A.F., Kryzhanovsky V.K., Burlov V.V., Shulgina E.S., Lavrov N.A., Dvorko I.M., Sivtsov E.V., Kryzhanovskaya Yu.V., Semenova A.D. *Technology of polymeric materials*: textbook. SPb.: Professiya, 2011: 544.
2. *Guidelines for the development of compositions based on PVC* / EdF Grossman, translat. from English. ed. VV Guzeev. SPb.: Scientific foundations and technologies, 2009: 608.
3. Wilkie Ch., Summers J., Daniels Ch. *Polyvinylchloride*. SPb.: Professiya, 2007: 728.
4. Ulyanov V.M., Rybkin E.P., Gudkovich A.D., Pishin G.A. *Polyvinylchloride*. M.: Chemistry, 1992: 288.
5. Zilberman E.N. *Obtaining and polyvinylchloride properties*. M.: Chemistry, 1968; 418.
6. Mazitova A.K., Aminova G.K., Nafikova R.F., Deberdeev R.Ya. *Basic polyvinylchloride compositions for construction purposes*. Ufa, 2013: 130.
7. Schiller M. *PVC Additives. Composition, properties, application* / Tr. from English lang. ed. NN Tikhonova. SPb.: CEE "Professiya", 2017: 400.
8. *Additives to polymers. Directory*. Zweifel H., Maer R.D., Schiller M. Translated from English 6th ed. (Plastic Additives Handbook), under ed. V.B. Uzdensky, A.O. Grigorov. Profi-Inform, 2010: 1144.

9. Maslova I.P. *Chemical additives to polymers. Directory.* M.: Chemistry, 1981; 264.
10. Barshtein R.S., Kirillovich V.I., Nosovsky Yu.E. *Plasticizers for polymers.* M.: Chemistry, 1982: 196.
11. Shtarkman B.P. *PVC plasticization.* M.: Chemistry, 1975: 248.
12. Kozlov P.V., Popkov S.P. *Physic-chemical bases of plasticization of polymers.* M.: Chemistry, 1982: 224.
13. Mazitova A.K., Nafikova R.F., Aminova G.K. *Polyvinylchloride plasticizers.* Science and the era: monograph; under the general ed. prof. O.I. Kirikov. Voronezh, 2011: 277–297.
14. Shah B.L., Shertukde V.V. Effect of Plasticizers on Mechanical, Electrical, Permanence, and Thermal Properties of Poly(vinylchloride). *Journal of Applied Polymer Science.* 2003; Vol. 90: 3278–3284.
15. Khamaev V.Kh. *Synthesis and study of the properties of ester compounds and the development of plasticizers and components of synthetic oils on their basis:* Dis. doct. tech. sciences. Ufa, 1982: 486.
16. Eidus Ya.T., Pirozhkov S.D., Puzitsky K.V. On the synthesis of carboxylic acids under conditions of acid catalysis from carbon monoxide, olefins and acylating compounds. *Journal of Organic Chemistry.* 1968; 4: 7: 1214–1219.
17. Kapustin A.E. *Heterogeneous catalysts for oxyethylation reactions:* Abstract of the dis. of cand. chem. sciences. M., 1984: 16.
18. Baranov Yu.I. *Investigation of the reaction of ethylene oxide with alcohols under basic catalysis:* Abstract of the dis. of cand. chem. sciences. M., 1965: 15.
19. Maskova A.R., Aminova G.K., Rolnik L.Z., Faizullina G.F., Mazitova A.K. Oxyalkylated alcohols phthalates. *Nanotekhnologii v stroitel'stve = Nanotechnologies in Construction.* 2019; Vol. 11, no. 1: 52–71. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2019-11-1-52-71>.
20. Aminova G.K., Maskova A.R., Yarmukhametova G.U., Gareeva N.B., Mazitova A.K. Obtaining new phthalate plasticizers. *Nanotechnologies in Construction.* 2021; 13(6): 379–385. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2021-13-6-379-385>.
21. Certificate of authorship 732243, IPC C01C 69/44, C10M 3/20. *A method for obtaining unsymmetrical esters of dicarboxylic acids as the basis of ester lubricating oil /* P.S. Belov, V.A. Zavorotny, K.D. Korenev, E.N. Zharova, N.N. Komarova, O.N. Tsvetkov; applicant and patent holder: Moscow Order of the Red Banner of Labor Institute of the Petrochemical and Gas Industry named after I.M. Gubkin; dec. 04/15/77; publ. 05.05.80.
22. Certificate of authorship SU 956459, IPC C07C 69/80; From 07 67/08. *The method of obtaining a plasticizer /* V.Kh. Khamaev, A.Z. Bikkulov, N.N. Pustovit, A.G. Svinukhov, V.T. Safarov, V.I. Romanov; applicant and patent holder: Ufa Oil Institute; dec. 03/21/78; publ. 7.92.82.
23. Pustovit N.N. *Development and research of new plasticizers and synthetic oils based on ethylene and propylene oxides:* Abstract of the dis. of cand. eng. sciences. Ufa, 1979: 26.
24. Lakeev S.N., Maidanova I.O., Mullakhmetov R.F., Davydova O.V. Ester plasticizers of polyvinyl chloride (review). *Journal of Applied Chemistry.* 2016; V. 89. Issue. 1: 3–18.
25. Siling M.I., Laricheva T.N. Titanium compounds as catalysts for esterification and transesterification reactions. *Advances in Chemistry.* 65(3). 1996: 279–304.
26. Junzo Otera, Toru Yanu, Atsua Kuvaluta, Hitosi Worani. Nowel distannoxane-catalyzed transesterification and a new entry to α , β -unsaturated carboxilid acids. *Tetrahedron Let. Oxford.* 1986; № 21(27): 2383–2386
27. Yarmukhametova G.U., Kulagin I.O. *Use of a cluster model in construction /* Materials of the 69th Scientific and Technical Conference of Students, Postgraduates and Young Scientists of USPTU. In vol. 2. ed.-in-chief R.A. Ismakov. Ufa: Publishing house of USPTU, 2018: 362–363.
28. Yarmukhametova G.U. *Math modeling. Theoretical basis. Materials for practical exercises and independent work of students. Methodical instructions. Educational-methodical complex [Electronic resource].* Ufa: USPTU, 2018.
29. Dolomatov M.Yu., Yarmukhametova G.U., Dolomatova M.M. Identification of oil in terms of the parameters of its electron absorption spectrum. *Journal of Applied Spectroscopy.* 2017; Vol. 84, No. 1, March: 114–119.

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Albina R. Maskova – Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor, Applied and Natural Sciences Department, Ufa State Petroleum Technological University, Ufa, Russia, asunasf@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-8171-8027>

Gulnara U. Yarmukhametova – Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor, Applied and Natural Sciences Department, Ufa State Petroleum Technological University, Ufa, Russia, gulnara.ulfatovna@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7443-837X>

Rezida G. Rakhatullina – Cand. Sci. (Physics and Mathematics), Associate Professor, Physics and Mathematics Department, Kazan State Agrarian University, Kazan, Russia, rachmatrg@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9658-3631>

Ildar N. Sabitov – Cand. Sci. (Architecture), Prof., Head of Department Architecture, Ufa State Petroleum Technological University, Ufa, Russia, ufasabitov@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0001-5123-1050>

Gulya K. Aminova – Dr. Sci. (Eng.), Prof., Applied and Natural Sciences Department, Ufa State Petroleum Technological University, Ufa, Russia, aminovagk@inbox.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7830-9954>

CONTRIBUTION OF THE AUTHORS

The authors contributed equally to this article.

The authors declare no conflicts of interests.

The article was submitted 04.05.2022; approved after reviewing 24.05.2022; accepted for publication 27.05.2022.

Получение новых добавок для поливинилхлоридных композиций

Альбина Рафитовна Маскова^{1*} , Гульнара Ульфатовна Ярмухаметова¹ ,
Резида Гайфулловна Рахматуллина² , Ильдар Нариманович Сабитов¹ , Гулия Карамовна Аминова¹ 

¹ Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа, Республика Башкортостан, Россия

² Казанский государственный аграрный университет, Казань, Республика Татарстан, Россия

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

АННОТАЦИЯ: Введение. Поливинилхлорид (ПВХ) лидирует в мировом потреблении среди синтетических полимеров, выпускаемых промышленностью. Изделия на его основе прочно завоевали мировой рынок, и сегодня ни одна высокоразвитая страна не может позволить себе отказаться от его производства и потребления. Высокая востребованность термопласта, прежде всего, объясняется его уникальными свойствами, такими как: долговечность, стойкость к климатическим условиям, низкая воспламеняемость, хорошие барьерные свойства, экономичность, экологичность и универсальность. Комплекс технологических и эксплуатационных свойств мягкому ПВХ, помимо прочих добавок, в основном обеспечивают пластификаторы, содержание которых может достигать 50% и выше. Именно эффективность пластифицирующего действия оказывает решающее влияние на характеристики получаемых материалов и изделий. Один из наиболее широко применяемых классов соединений при пластификации ПВХ – сложные эфиры фталевой кислоты, в частности, дибутилфталат (ДБФ), ди-(2-этилгексил)-фталат (диоктилфталат, ДОФ), дизононилфталат (ДИНФ) и дизодецилфталат (ДИДФ). Фталаты нашли наибольшее применение в качестве пластификаторов благодаря своим свойствам: хорошей совместимости с ПВХ, низкой миграции из пластика, минимальному взаимодействию с полимером при комнатной температуре, хорошей морозостойкости, высоким электроизолирующими свойствам, доступности, технологичности и низкой стоимости. **Методы и материалы.** В работе приведены методы получения новых симметричных и несимметричных фталатных пластификаторов: дibenзоксиэтилфталатов, бензилбензоксиэтилфталатов, феноксиэтилбензоксиэтилфталатов, этоксиоктилбензоксиэтилфталатов – каталитической этирификацией фталевого ангидрида оксиэтилированными фенилкарбинолами, фенолами и 2-этилгексанолами. Подобраны условия синтеза целевых продуктов с максимальным выходом. Изучены физико-химические свойства полученных соединений. Полученные экспериментальные данные использованы для выявления перспективных новых пластификаторов фталатного типа методом кластерного анализа. Кластерный анализ для решения данной задачи наиболее эффективен, т.к. предназначен для объединения некоторых образцов в классы (кластеры) таким образом, чтобы в один кластер попали максимально схожие по свойствам, но при этом образцы разных кластеров максимально отличались друг от друга. Кластеризация проведена в программе Statistica 10. **Результаты и обсуждение.** По полученным данным установлено, что бензилбензоксиэтилфталаты и этоксиоктилбензоксиэтилфталаты обладают наилучшими характеристиками по пластифицирующей способности. Изучено влияние выбранных пластификаторов на физико-механические характеристики ПВХ-композиций. Эффективность соединений в ПВХ-композиции оценена по показателям «напряжение при удлинении» и «разрушающее напряжение». Результаты испытаний образцов сравнены с показателями ПВХ-пластикатов, содержащих ДБФ. **Заключение.** Использование разработанных добавок способствует получению ПВХ-компаундов с улучшенными физико-механическими характеристиками.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: кластерный анализ, метод полной связи, напряжение при удлинении, оксиэтилированные спирты, фталевая кислота, ПВХ-пластикат, пластификатор поливинилхлорида, разрушающее напряжение, степень оксиэтилирования, фталаты оксиэтилированных спиртов, этирификация.

ДЛЯ ЦИТИРОВАНИЯ: Маскова А.Р., Ярмухаметова Г.У., Рахматуллина Р.Г., Сабитов И.Н., Аминова Г.К. Получение новых добавок для поливинилхлоридных композиций // Нанотехнологии в строительстве. 2022. Т. 14, № 3. С. 241–249. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2022-14-3-241-249>. – EDN: BWZONW.

ВВЕДЕНИЕ

Поливинилхлорид (ПВХ) имеет важное народно-хозяйственное и стратегическое значение и занимает одно из лидирующих мест по объемам производства и потребления среди синтетических полимеров, выпускаемых мировой промышленностью. На его основе получают как жестко наполненные, так и пластифицированные материалы и изделия, имеющие широкое применение в различных отраслях сельского хозяйства, в кабельной, строительной, легкой и пищевой промышленности, в машиностроении, автомобилестроении, медицине и в быту. Распространенность и всеобщее использование именно этого полимера объясняется его приемлемой стоимостью, хорошими физико-механическими, технологическими и эксплуатационными характеристиками и широкими возможностями переработки. В связи с беспрецедентными способностями ПВХ к модифицированию имеется широкий спектр возможностей для внедрения в полимер добавок различного функционального назначения: пластификаторов, стабилизаторов, наполнителей и др., с помощью которых осуществляется регулирование свойств и характеристик получаемых ПВХ-изделий по требованиям производителей. Выбор вида и дозировки химикатов-добавок определяется условиями переработки полимерной композиции и необходимым комплексом свойств полимерных материалов в зависимости от области их применения [1–9].

Среди широкого ассортимента продуктов, преобразующих ПВХ-композиции, пластификаторы являются доминирующими. В качестве пластификаторов ПВХ в основном используются сложные эфиры фталевой, себациновой, адипиновой, малениновой и других органических кислот. Фталаты (эфиры ортофталевой кислоты) являются самой крупной химической группой пластификаторов поливинилхлорида, большинство из которых общего назначения. Применение сложных эфиров фталевой кислоты в качестве пластификаторов ПВХ при получении

материалов для изоляции проводов и кабелей, ленты липкой, искусственной кожи, обивочных материалов, линолеума, литья под давлением обуви, обоев, игрушек, пленок общего назначения и т.д. объясняется их доступностью, технологичностью, высокой совместимостью с ПВХ, низкой миграцией из пластика и низкой стоимостью. К тому же они обладают хорошими электроизоляционными свойствами, морозо-, тепло- и светостойкостью [10–14]. Однако все более увеличивающаяся конкуренция рынка полимерных материалов и расширяющиеся области применения ПВХ-композитов, растущие требования к качеству ПВХ-изделий и жесткие условия их сертификации являются причиной поиска новых высокоэффективных пластификаторов, в том числе и придающих изделиям из ПВХ специфические свойства. Таким образом, расширение ассортимента пластификаторов является актуальной задачей.

В связи с вышеизложенным, нами осуществлен синтез и изучены свойства новых симметричных и несимметричных фталатных пластификаторов: дibenзоксиэтилфталатов, бензилбензоксиэтилфталатов, феноксиэтилбензоксиэтилфталатов, этоксиоктилбензоксиэтилфталатов – проведен кластерный анализ полученных экспериментальных данных с целью выявления образцов с высокими физико-химическими показателями, а также исследовано влияние пластификаторов на физико-механические свойства ПВХ-компаундов.

МЕТОДЫ И МАТЕРИАЛЫ

Синтез и исследование свойств оксиэтилированных спиртов

С целью исследования возможности использования соединений фенолов, фенилкарбинолов и 2-этилгексанолов для получения новых пластификаторов сложноэфирного типа нами синтезированы оксиэтилованные спирты (рис. 1). Реакция оксиэтилирования спиртов хорошо изучена и осу-

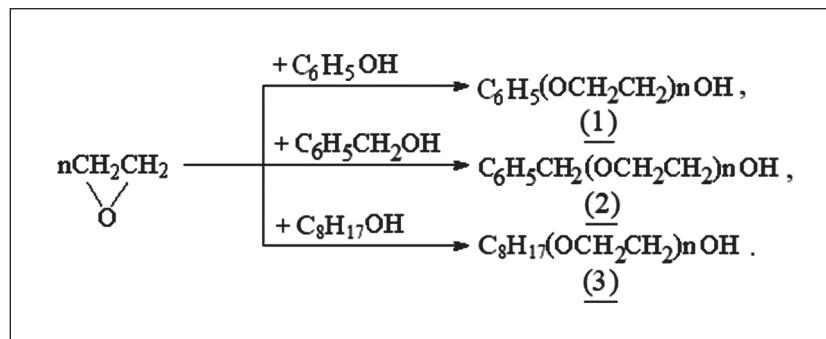


Рис. 1. Схема синтеза оксиэтилированных спиртов

ществлена в промышленном масштабе [15–17]. Оксигетилирование спиртов проводили по общизвестным методикам реакцией их с оксидом этилена при температуре (110–180)°С, пропуская газообразный оксид этилена через реакционную массу. Реакция спиртов с окисью этилена начинается практически сразу и сопровождается выделением тепла. Скорость подачи оксида этилена регулировали таким образом, чтобы не вступивший в реакцию оксид конденсировался в обратном холодильнике и стекал обратно в реактор без захлебывания. После подачи оксида этилена реакционную смесь нагревали еще (1–1,5) ч и затем охлаждали до комнатной температуры. В качестве катализатора применяли гидроксид натрия [18].

Характеристика полученных продуктов приведена в табл. 1.

По внешнему виду оксигетилированные спирты представляют собой бесцветные маслянистые жидкости, растворимые в воде. Состав полученных в процессе оксигетилирования продуктов зависит от мольного соотношения взятых для реакции спирта и оксида этилена: с увеличением содержания в реакционной массе оксида этилена плотность, показатель преломления и молекулярная масса оксигетилированных спиртов возрастают.

Синтезированные оксигетилированные спирты в дальнейшем были использованы для получения новых фталатов оксигетилированных спиртов, предложенных в качестве сложноэфирных пластификаторов поливинилхлорида.

Синтез и исследование свойств симметричных и несимметричных фталатных пластификаторов

Сложноэфирные пластификаторы получают реакцией этерификации карбоновых кислот или их ангидридов спиртами в присутствии катализаторов при повышенной температуре с одновременной отгонкой реакционной воды в виде азеотропа для смещения равновесия реакции в сторону образования сложного эфира. Необходимо отметить, что традиционными промышленными катализаторами реакции этерификации служат серная кислота, бензол- и *n*-толуолсульфокислоты, но они имеют ряд существенных недостатков, присущих кислотным катализаторам: невысокую селективность, обусловленную ускорением побочных реакций; необходимость нейтрализации катализатора; необходимость отмычки эфира – сырца; необходимость очистки значительного количества сточных вод [19–24]. Этих

Таблица 1
Физико-химические свойства оксигетилированных спиртов

n	d ₄ ²⁰	n _D ²⁰	Э. ч., мг КОН/г	М. м., найдено	М. м., вычислено	Выход, %
<i>Оксигетилированные фенолы (1)</i>						
1,0	1,1007	1,5314	789	142	138	89,0
1,5	1,1071	1,5387	683	164	160	86,6
1,9	1,1111	1,5434	619	181	178	90,1
2,4	1,1158	1,5501	552	203	200	87,4
3,2	1,1251	1,5599	469	239	235	88,9
<i>Оксигетилированные фенилкарбинолы (2)</i>						
1,0	1,0717	1,5195	727	154	152	89,2
1,5	1,0739	1,5235	633	177	174	89,5
1,9	1,0755	1,5264	577	194	192	88,9
2,3	1,0771	1,5290	528	212	210	90,2
3,0	1,0797	1,5329	459	244	240	89,3
<i>Оксигетилированные 2-этилгексанолы (3)</i>						
1,5	0,9141	1,4325	568	197	196	93,2
2,0	0,9240	1,4490	510	220	218	92,8
2,2	0,9278	1,4538	488	230	227	91,3
2,4	0,9309	1,4580	471	238	236	93,4
3,0	0,9382	1,4696	422	265	262	91,4

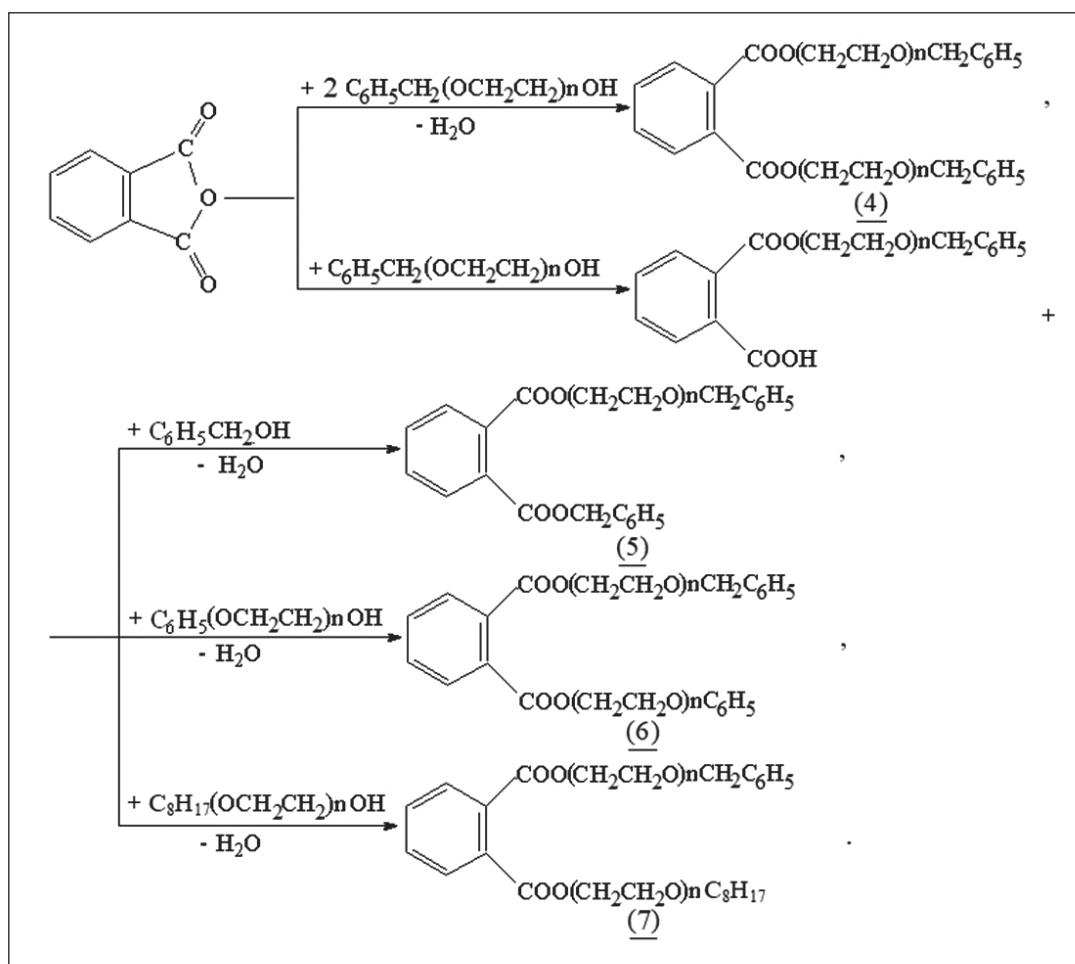


Рис. 2. Процесс получения сложноэфирных пластификаторов

недостатков лишены более экологичные амфотерные катализаторы на основе органических соединений элементов переменной валентности. К ним относятся соединения алюминия, титана и олова [16, 17, 24–26].

Поэтому процесс получения новых симметричных и несимметричных фталатных пластификаторов: дibenзоксиэтилфталатов, бензилбензоксиэтилфталатов, феноксиэтилбензоксиэтилфталатов, этоксиоктилбензоксиэтилфталатов – осуществляли этерификацией фталевого ангидрида с использованием полученных оксиэтилированных спиртов с применением в качестве катализатора тетрабутоксититана, поскольку он позволяет исключить стадии нейтрализации катализатора и отмычки эфиров (рис. 2). Реакцию вели до полного выделения реакционной воды. По окончании реакции тетрабутоксититан гидролизовали водой и этиерификат отфильтровывали для удаления образовавшегося диоксида титана.

Синтезированные эфиры, представляющие собой прозрачные или слегка окрашенные маслянистые жидкости, растворимые в органических раствори-

телях, получены с выходом выше 80%. Основные свойства продуктов приведены в табл. 2.

Физико-химические показатели предложенных пластификаторов (табл. 2) анализировали согласно ГОСТ 8728-88 «Пластификаторы. Технические условия».

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Полученные данные (табл. 2) подтвердили соответствие основных показателей сложноэфирных пластификаторов требованиям действующих государственных стандартов, а также хорошее качество синтезированных продуктов. Анализ экспериментальных данных показал, что для всех представленных пластификаторов наблюдается одинаковая тенденция: с возрастанием степени оксиэтилирования плотность сложных эфиров увеличивается, а показатель преломления снижается.

На следующем этапе решено уделить особое внимание вопросам кластеризации сложноэфирных пластификаторов и выявлению из них тех, что

Таблица 2

Сравнительные характеристики предложенных и промышленных пластификаторов

n	d ₄ ²⁰	n _D ²⁰	К. ч., мгKOH/г	Э. ч., мгKOH/г	М. м., найдено	М. м., вычислено	М. д. лет-х в-в (100°C, 6 час), %	T _{всп} , °C	Выход, %
<i>Дибензоксиэтилфталаты (4)</i>									
1,0	1,1423	1,5152	0,20	256	437	434	0,115	202	84,1
1,5	1,1447	1,5128	0,15	233	480	478	0,130	204	85,1
1,9	1,1454	1,5123	0,20	217	516	514	0,151	207	85,6
2,3	1,1474	1,5108	0,15	203	553	550	0,150	210	85,3
3,0	1,1489	1,5093	0,10	183	612	610	0,200	210	84,7
<i>Бензилбензоксиэтилфталаты (5)</i>									
1,0	1,1330	1,5195	0,10	286	392	390	0,112	195	83,8
1,5	1,1339	1,5169	0,10	270	415	412	0,114	197	84,7
1,9	1,1361	1,5161	0,10	259	432	430	0,122	196	85,3
2,3	1,1382	1,5156	0,11	249	450	447	0,120	197	85,0
3,0	1,1396	1,5136	0,12	233	480	478	0,130	199	84,9
<i>Феноксиэтилбензоксиэтилфталаты* (6)</i>									
1,0	1,1279	1,5157	0,10	265	422	420	0,112	199	87,0
1,5	1,1304	1,5153	0,10	252	445	442	0,120	200	85,6
1,9	1,1339	1,5138	0,20	242	463	460	0,115	203	86,4
2,3	1,1346	1,5127	0,20	234	479	477	0,120	202	89,1
3,0	1,1372	1,5120	0,10	219	511	508	0,170	203	87,1
<i>Этоксиоктилбензоксиэтилфталаты** (7)</i>									
1,0	1,1291	1,5102	0,10	233	481	478	0,130	202	87,7
1,5	1,1320	1,5093	0,10	223	503	500	0,150	202	86,3
1,9	1,1349	1,5088	0,18	215	520	518	0,142	204	87,1
2,3	1,1358	1,5081	0,20	208	538	535	0,135	209	89,8
3,0	1,1384	1,5065	0,20	197	569	566	0,160	208	87,9
<i>Дибутилфталат</i>									
0,0	1,0450– 1,0490	1,4920– 1,4940	0,07	401	279	278	0,300	163	–
<i>Диоктилфталат</i>									
0,0	0,9820– 0,9860	1,4880– 1,4870	0,07	287	397	390	0,100	205	–

Примечание: * степень оксиэтилирования фенола = 1,0; ** степень оксиэтилирования 2-этилгексанола = 1,5

имеют оптимальные характеристики, не уступающие промышленным пластификаторам.

Первым шагом к реализации алгоритма кластерного анализа является формализация значений (табл. 2). В качестве инструмента формализации применили математическое ожидание как основную числовую характеристику статистических данных, рассчитанные показатели представлены в табл. 3.

На втором шаге обработки экспериментальных данных применили метод полной связи для непосредственного распределения образцов на кластеры. Метод полной связи заключается в использовании понятия «метрики» или расстояния между formalизованными сравнительными характеристиками пластификаторов в n-мерном пространстве, что дает возможность оценить удаленность объектов друг относительно друга

Таблица 3

Формализованные сравнительные характеристики предложенных пластификаторов

Наименование показателя	Пластификатор			
	(4)	(5)	(6)*	(7)**
d_{4}^{20}	1,14566	1,13616	1,13280	1,13404
n_{D}^{20}	1,51208	1,15634	1,51390	1,50858
К. ч., мг КОН/г	0,160	0,106	0,140	0,156
Э. ч., мг КОН/г	218,4	259,4	242,4	215,2
М. м., найдено	519,6	433,8	464,0	522,2
М. м., вычислено	517,2	431,4	461,4	519,4
М. д. лет-х в-в (100°C, 6 час), %	0,1492	0,1196	0,1274	0,1380
$T_{\text{всп}}$, °C	206,6	196,8	201,4	205,0
Выход, %	84,96	84,74	87,04	87,76

Примечание: * степень оксиэтилирования фенола = 1,0; ** степень оксиэтилирования 2-этилгексанола = 1,5

и в то же время установить, какие из них образуют группы, схожие по своим свойствам [27–29].

В качестве программного обеспечения для выполнения расчетов второго этапа анализа использован программный пакет Statistica 10. Графическое изображение объединения, полученное с помощью

дерева объединения кластеров – дендрограммы, представлено на рис. 3.

Как видно, из дендрограммы образованы два кластера пластификаторов: к кластеру с высокими показателями свойств относятся образцы № 5 и № 7, а к кластеру со средними показателями свойств – образцы № 6 и № 4. Таким образом, кластерный анализ позволил из n объектов, характеризуемых k признаками, сформировать разбивку на однородные группы (кластеры). Анализ полученных результатов показал следующее ранжирование предлагаемых пластификаторов по качественным характеристикам: оксиэтилированный эфир, содержащий ароматический радикал, и оксиэтилированный эфир, содержащий алкилированный и ароматический радикалы, > оксиэтилованные эфиры, содержащие два ароматических радикала. Таким образом, наиболее выраженные действия по вышеуказанным показателям проявляются при использовании бензилбензоксиэтилфталатов и этоксиоктилбензоксиэтилфталатов.

С целью изучения влияния выбранных пластификаторов (II, III) на свойства полимерной композиции на следующем этапе были получены ПВХ-пластикаты. В качестве контрольного образца (I) использована промышленная композиция. Состав образцов ПВХ-пластикатов приведен в табл. 4.

Сравнение показателей физико-механических свойств полученных композитов на основе ПВХ с добавлением пластификаторов представлено на рис. 4.

Исследование физико-механических характеристик пластифицированных ПВХ-композиций показало улучшение следующих показателей: напряжение при удлинении и разрушающее напряжение.

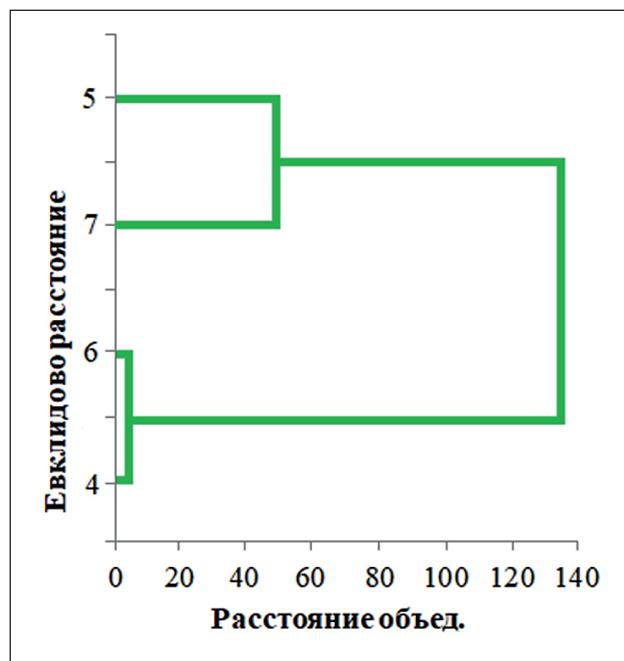


Рис. 3. Результаты кластерного анализа сравнительных характеристик предложенных пластификаторов: 4 – дибензоксиэтилфталаты, 5 – бензилбензоксиэтилфталаты, 6 – феноксиэтилбензоксиэтилфталаты, 7 – этоксиоктилбензоксиэтилфталаты

Таблица 4
Данные по составу ПВХ-композиций

Компонент	Состав композиции, мас.ч.		
	I	II	III
ПВХ	100	100	100
Дибутилфталат	50	—	—
Бензилбензоксиэтилфталаты	—	50	—
Этоксиоктилбензоксиэтилфталаты	—	—	50
Стеарат бария	1,5	1,5	1,5
Стеарат кальция	1,5	1,5	1,5

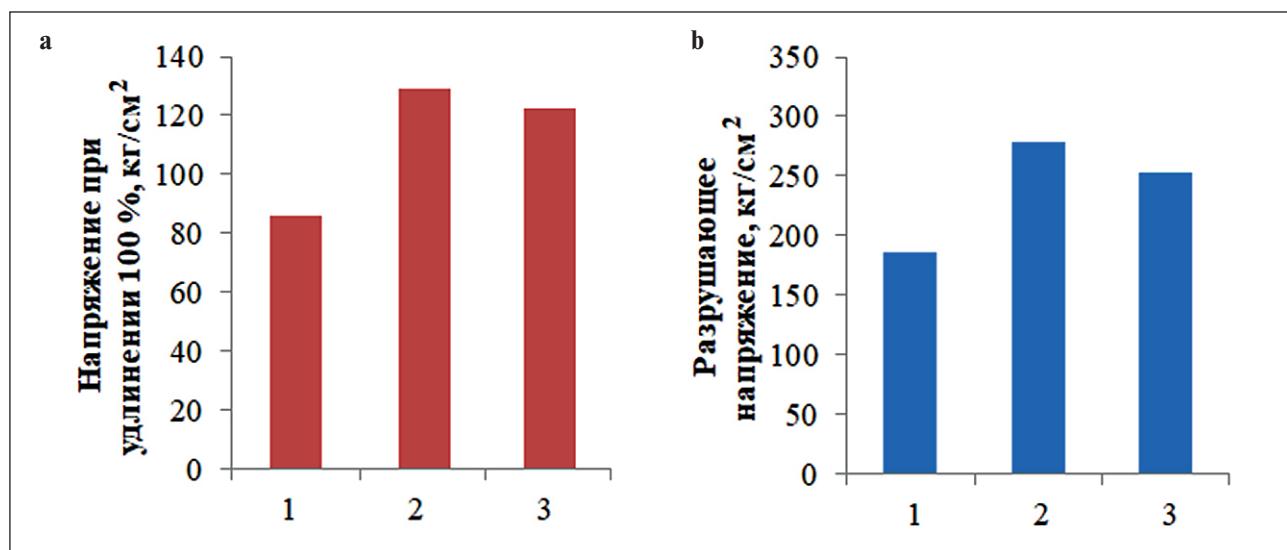


Рис. 4. Влияние пластификаторов на напряжение при удлинении (а) и разрушающее напряжение (б) композиций на основе ПВХ: 1 – ПВХ + I; 2 – ПВХ + II; 3 – ПВХ + III

ЗАКЛЮЧЕНИЕ (ВЫВОДЫ)

В результате проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

- получены новые добавки, предложенные в качестве пластификаторов поливинилхlorида, и изучены их свойства;
- на основании анализа физико-химических характеристик проведена сравнительная оценка свойств предложенных новых пластификаторов методами кластерного анализа и установлено, что образцы № 5 и № 7 обладают высокими характеристиками, сопоставимыми с показателями промышленного пластификатора;
- физико-механические свойства ПВХ-композиций (напряжение при удлинении и разрушающее на-

пряжение) зависят от природы фталатных пластификаторов: при использовании предложенных пластификаторов исследуемые показатели ПВХ-композиции превосходят базовую композицию;

- природа спиртовой части радикала в пластификаторе и физико-механические свойства пластификаторов связаны функциональной взаимосвязью, что позволяет спрогнозировать свойства ПВХ-композиций в зависимости от строения применяемых фталатов.

Таким образом, по результатам испытаний полученные соединения обладают достаточно высокой эффективностью как пластификаторы поливинилхlorида и рекомендуются для широких испытаний.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Николаев А.Ф., Крыжановский В.К., Бурлов В.В., Шульгина Э.С., Лавров Н.А., Дворко И.М., Сивцов Е.В., Крыжановская Ю.В., Семенова А.Д. Технология полимерных материалов: учеб. пособие. СПб.: Профессия, 2011. 544 с.
2. Руководство по разработке композиций на основе ПВХ / Под ред. Ф. Гроссмана, пер. с англ. под ред. В.В. Гузеева. СПб.: Научные основы и технологии, 2009. 608 с.
3. Уилки Ч., Саммерс Дж., Даниэлс Ч. Поливинилхлорид. СПб.: Профессия, 2007. 728 с.
4. Ульянов В.М., Рыбкин Э.П., Гудкович А.Д., Пишин Г.А. Поливинилхлорид. М.: Химия, 1992. 288 с.
5. Зильберман Е.Н. Получение и свойства поливинилхлорида. М.: Химия, 1968. 418 с.
6. Мазитова А.К., Аминова Г.К., Нафиков Р.Ф., Дебердеев Р.Я. Основные поливинилхлоридные композиции строительного назначения. Уфа. 2013. 130 с.
7. Шиллер М. Добавки к ПВХ. Состав, свойства, применение / Пер. с англ. яз. под ред. Н.Н. Тихонова. СПб.: ЦОП «Профессия», 2017. 400 с.
8. Добавки к полимерам. Справочник / Х. Цвайфель, Р.Д. Маэр, М. Шиллер. Пер. с англ. 6-го изд. (Plastic Additives Handbook), под. ред. В.Б. Узденского, А.О. Григорова. Профи-Информ, 2010. 1144 с.
9. Маслова И.П. Химические добавки к полимерам. Справочник. М.: Химия, 1981. 264 с.
10. Барштейн Р.С., Кириллович В.И., Носовский Ю.Е. Пластификаторы для полимеров. М.: Химия, 1982. 196 с.
11. Штаркман Б.П. Пластификация ПВХ. М.: Химия, 1975. 248 с.
12. Козлов П.В., Попков С.П. Физико-химические основы пластификации полимеров. М.: Химия, 1982. 224 с.
13. Мазитова А.К., Нафиков Р.Ф., Аминова Г.К. Пластификаторы поливинилхлорида / Наука и эпоха: монография; под общей ред. проф. О.И. Кирикова. Воронеж. 2011. С. 277–297.
14. Shah B.L., Sherkutde V.V. Effect of Plasticizers on Mechanical, Electrical, Permanence, and Thermal Properties of Poly(vinylchloride). *Journal of Applied Polymer Science*. 2003; Vol. 90: 3278–3284.
15. Хамаев В.Х. Синтез и исследование свойств сложноэфирных соединений и разработка на их основе пластификаторов и компонентов синтетических масел: Дис.... докт. техн. наук. Уфа. 1982. 486 с.
16. Эйдус Я.Т., Пирожков С.Д., Пузицкий К.В. О синтезе карбоновых кислот в условиях кислотного катализа из окиси углерода, олефинов и ацилирующих соединений // Журнал органической химии. 1968. Т. 4, № 7. С. 1214–1219.
17. Капустин А.Е. Гетерогенные катализаторы реакций оксиэтилирования: Автореф. дис...канд. хим. наук. М. 1984. 16 с.
18. Баранов Ю.И. Исследование реакции окиси этилена со спиртами при основном катализе: Автореф. дис...канд. хим. наук. М. 1965. 15 с.
19. Маскова А.Р., Аминова Г.К., Рольник Л.З., Файзуллина Г.Ф., Мазитова А.К. Фталаты оксиалкированных спиртов // Нанотехнологии в строительстве. 2019. Том 11, № 1. С. 52-71. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2019-11-1-52-71>.
20. Аминова Г.К. Маскова А.Р., Ярмухаметова Г.У., Гареева Н.Б., Мазитова А.К. Получение новых фталатных пластификаторов // Нанотехнологии в строительстве. 2021. Т. 13, № 6. С. 379–385. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2021-13-6-379-385>.
21. А.с. 732243, МПК C01C 69/44, C10M 3/20. Способ получения несимметричных эфиров дикарбоновых кислот как основы сложноэфирного смазочного масла / П.С. Белов, В.А. Заворотный, К.Д. Коренев, Э.Н. Жарова, Н.Н. Комарова, О.Н. Цветков; заявитель и патентообладатель: Московский ордена Трудового Красного Знамени институт нефтехимической и газовой промышленности им. И.М. Губкина; заявл. 15.04.77; опубл. 05.05.80.
22. А.с. SU 956459, МПК C07C 69/80; С 07 67/08. Способ получения пластификатора / В.Х. Хамаев, А.З. Биккулов, Н.Н. Пустовит, А.Г. Свинухов, В.Т. Сафаров, В.И. Романов; заявитель и патентообладатель: Уфимский нефтяной институт; заявл. 21.03.78; опубл. 7.92.82.
23. Пустовит Н.Н. Разработка и исследование новых пластификаторов и синтетических масел на основе окисей этилена и пропилена: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. Уфа. 1979. 26 с.
24. Лакеев С.Н., Майданова И.О., Муллахметов Р.Ф., Давыдова О.В. Сложноэфирные пластификаторы поливинилхлорида (обзор) // Журнал прикладной химии. 2016. Т. 89. Вып. 1. С. 3–18.
25. Силинг М.И., Ларичева Т.Н. Соединения титана как катализаторы реакций этерификации и переэтерификации // Успехи химии. 65(3). 1996. С. 279–304.

РАЗРАБОТКА НОВЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

26. Junzo Otera, Toru Yanu, Atsua Kuvaluta, Hitosi Worani. Nowel distannoxane catalyzed transesterification and a new entry to α , β -unsaturated carboxilid acids. *Tetrahedron Let. Oxford.* 1986; № 21(27): 2383–2386.
27. Ярмухаметова Г.У., Кулагин И.О. Использование в строительстве кластерной модели / Материалы 69-й научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых УГНТУ. В 2 т. / отв. ред. Р.А. Исмаков. Уфа: Изд-во УГНТУ, 2018. С. 362–363.
28. Ярмухаметова Г.У. Математическое моделирование. Теоретические основы. Материалы для практических занятий и самостоятельной работы обучающихся. Методические указания. Учебно-методический комплекс [Электронный ресурс]. Уфа: УГНТУ, 2018.
29. Dolomatov M.Yu., Yarmuhamedova G.U., Dolomatova M.M. Identification of oil in terms of the parameters of its electron absorption spectrum. *Journal of Applied Spectroscopy.* 2017; Vol. 84, No. 1, March: 114–119.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Маскова Альбина Рафитовна – канд. техн. наук, доцент, доцент кафедры «Прикладные и естественнонаучные дисциплины», Уфимский государственный нефтяной технический университет, Республика Башкортостан, Уфа, Россия, asunASF@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-8171-8027>

Ярмухаметова Гульнара Ульфатовна – канд. техн. наук, доцент кафедры «Прикладные и естественнонаучные дисциплины», Уфимский государственный нефтяной технический университет, Республика Башкортостан, Уфа, Россия, gulnara.ulfatovna@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7443-837X>

Рахматуллина Резида Гайфулловна – канд. физ.-мат. наук, доцент кафедры «Физика и математика», Казанский государственный аграрный университет, Республика Татарстан, Казань, Россия, rachmatrg@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9658-3631>

Сабитов Ильдар Нариманович – канд. архитектуры, профессор, заведующий кафедрой «Архитектура», Уфимский государственный нефтяной технический университет, Республика Башкортостан, Уфа, Россия, ufasabitov@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0001-5123-1050>

Аминова Гулия Карамовна – д-р техн. наук, профессор кафедры «Прикладные и естественнонаучные дисциплины», Уфимский государственный нефтяной технический университет, Республика Башкортостан, Уфа, Россия, aminovagk@inbox.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7830-9954>

ВКЛАД АВТОРОВ

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Статья поступила в редакцию 04.05.2022; одобрена после рецензирования 24.05.2022; принятая к публикации 27.05.2022.

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-plagiarism 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 future 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 actives, 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](#)), Великобритания, [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 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 самолично 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 Авторов.
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 редколлегией 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, редколлегии, 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 редколлегии 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 редколлегии 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 воспроизведимости

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 воспроизведимости 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 редакколлегии, организуя немедленное уведомление автора о необходимости внесения поправок или отзыва публикации, в зависимости от ситуации.

Замещивания и плагиат

Редакция журнала «Нанотехнологии в строительстве» при рассмотрении статьи может произвести проверку материала с помощью системы [Антиплагиат](#). В случае обнаружения многочисленных замещений 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, путем 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 у 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;
- 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: xxxxxxxxxxxx

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: Sinitzin 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 blurred 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 высыпает 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) сммотрите 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 наноиндустрии
- разработка новых материалов;
- рациональное использование природных ресурсов;
- эффективное использование вторичного сырья;
- применение нанотехнологий и наноматериалов;
- системные решения технологических проблем;
- в смежных отраслях;
- форумы, выставки, конференции, мероприятия строительной отрасли и наноиндустрии.

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 нанопокрытием; 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):

фамилия и 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.

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: xxxxxxxxxxxx

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 – укладываются 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 ссылка 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 (ссылка 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, публикующие 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 большему 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 представлены другим лицам и организациям.