

IN THE ISSUE:

В HOMEP:

- Structural and heat-insulating cement-based concrete with complex glyoxal based additive
- Carbon-containing modifier for fluoranhydrite binder
- Development of heavy metal-based nanostructured complex technology for use in building mortar
- Binder properties for sol-silicate paint
- Конструкционно-теплоизоляционный цементный пенобетон с применением комплексной добавки на основе глиоксаля
- Исследование влияния суспензии технического углерода на характеристики фторангидритовой матрицы
- Разработка технологии применения наноструктурированных комплексов на основе тяжелых металлов в строительных растворах
- Свойства связующего для золь-силикатной краски

www.nanobuild.ru

e-mail: info@nanobuild.ru

ISSUED WITH SUPPORT OF



RUSSIAN ACADEMY
OF ENGINEERING



INTERNATIONAL ACADEMY
OF ENGINEERING



WUHAN UNIVERSITY
OF TECHNOLOGY (CHINA)



BEIJING INSTITUTE
OF INTELLECTUAL
PROPERTY (CHINA)

NANOTECHNOLOGIES IN CONSTRUCTION

ISSN 2075-8545 (online)

NANOTEKHNOLOGII V STROITEL'STVE

НАНОТЕХНОЛОГИИ В СТРОИТЕЛЬСТВЕ: НАУЧНЫЙ ИНТЕРНЕТ-ЖУРНАЛ

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

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

The main tasks:

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

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

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

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

The language of publication: English; Russian.

The edition's readers and authors are:

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

EDITORS

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

EDITORIAL BOARD

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Contacts: e-mail: info@nanobuild.ru

Website: <http://nanobuild.ru/>

Release date of № 5 (Vol. 14) is 20.10.2022

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	349
TO THE AUTHORS AND READERS	
The Index Copernicus Value (ICV) of the journal "Nanotechnologies in Construction" for 2021 has increased	352
CONSTRUCTION MATERIAL SCIENCE	
<i>Steshenko A.B., Simakova A.S., Inozemtcev A.S., Inozemtcev S.S.</i>	
Structural and heat insulating cement based concrete with complex glyoxal based additive	353
<i>Sokolova Yu.A., Loganina V.I.</i>	
Binder properties for sol-silicate paint	363
DEVELOPMENT OF NEW POLYMER MATERIALS	
<i>Maskova A.R., Yarmukhametova G.U., Kinzyabulatova D.F., Rolnik L.Z.</i>	
Development of environmentally friendly PVC compositions	373
THE STUDY OF THE PROPERTIES OF NANOMATERIALS	
<i>Gordina A.F., Gumenyuk A.N., Polyanskikh I.S., Zaripova R.I.</i>	
Carbon-containing modifier for fluoranhydrite binder	381
INTERNATIONAL SCIENTIFIC AND TECHNICAL COOPERATION	
Wuhan University of Technology	392
APPLICATION OF NANOMATERIALS AND NANOTECHNOLOGIES IN CONSTRUCTION	
<i>Ilin V.M., Boev E.V., Islamutdinova A.A., Aminova E.K.</i>	
Development of heavy metal-based nanostructured complex technology for use in building mortar	398
THE RESULTS OF THE SPECIALISTS' AND SCIENTISTS' RESEARCHES	
<i>Balykov A.S., Nizina T.A., Kyashkin V.M., Volodin S.V.</i>	
Evaluation of the effectiveness of mineral additives in cement systems in the development of "core – shell" photocatalytic compositions	405
<i>Denisova O.A.</i>	
Liquid-crystal optical shutter for stained glass and windows	419
PUBLISHING ETHICS	430
AUTHOR GUIDELINES	434

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

ISSN 2075-8545 (online)

«Нанотехнологии в строительстве» – рецензируемый научный журнал.

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

Основные задачи:

- Предоставление ученым и специалистам из разных стран возможности публиковать результаты своих исследований и получать информацию о современных технологиях и материалах, высокоэффективном оборудовании в области строительства, жилищно-коммунального хозяйства, смежных отраслей (промышленности, энергетики и др.).
- Информационная поддержка и участие в мероприятиях (форумах, конференциях, симпозиумах, семинарах, выставках, круглых столах и т.д.) по 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. Мигдаль-ха-Эмек, Израиль

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Контакты: e-mail: l.a.ivanov@mail.ru

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

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

Дата выхода в свет № 5, Том 14, 2022: 20.10.2022 г.

ИЗДАЕТСЯ ПРИ ПОДДЕРЖКЕ



РОССИЙСКОЙ
ИНЖЕНЕРНОЙ АКАДЕМИИ



МЕЖДУНАРОДНОЙ
ИНЖЕНЕРНОЙ АКАДЕМИИ



УХАНЬСКОГО УНИВЕРСИТЕТА
ТЕХНОЛОГИЙ (КИТАЙ)



ПЕКИНСКОГО ИНСТИТУТА
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ
СОБСТВЕННОСТИ (КИТАЙ)

СОДЕРЖАНИЕ

ИЗДАТЕЛЬСКИЕ СВЕДЕНИЯ	349
К АВТОРАМ И ЧИТАТЕЛЯМ	
Значение показателя Index Copernicus Value (ICV) журнала «Нанотехнологии в строительстве» за 2021 год повысилось	352
СТРОИТЕЛЬНОЕ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ	
Стешенко А.Б., Симакова А.С., Иноземцев А.С., Иноземцев С.С. Конструкционно-теплоизоляционный цементный пенобетон с применением комплексной добавки на основе глиоксаля	353
Соколова Ю.А., Логанина В.И. Свойства связующего для золь-силикатной краски.....	363
РАЗРАБОТКА НОВЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ	
Маскова А.Р., Ярмухаметова Г.У., Кинзябулатова Д.Ф., Рольник Л.З. Разработка экологически безопасных поливинилхлоридных композиций	373
ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ НАНОМАТЕРИАЛОВ	
Гордина А.Ф., Гуменюк А.Н., Полянских И.С., Зарипова Р.И. Исследование влияния суспензии технического углерода на характеристики фторангидритовой матрицы	381
МЕЖДУНАРОДНОЕ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЕ СОТРУДНИЧЕСТВО	
Уханьский технологический университет	392
ПРИМЕНЕНИЕ НАНОМАТЕРИАЛОВ И НАНОТЕХНОЛОГИЙ В СТРОИТЕЛЬСТВЕ	
Ильин В.М., Боев Е.В., Исламутдинова А.А., Аминова Э.К. Разработка технологии применения наноструктурированных комплексов на основе тяжелых металлов в строительных растворах	398
РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ УЧЕНЫХ И СПЕЦИАЛИСТОВ	
Балыков А.С., Низина Т.А., Кяшкин В.М., Володин С.В. Оценка эффективности минеральных добавок в цементных системах при разработке фотокаталитических композиций «ядро – оболочка»	405
Денисова О.А. Жидкокристаллический оптический затвор для витражей и окон	419
ПУБЛИКАЦИОННАЯ ЭТИКА	430
ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРОВ	434

The Index Copernicus Value (ICV) of the journal “Nanotechnologies in Construction” for 2021 has increased

JOURNALS MASTER LIST

Dear authors and readers of the journal “Nanotechnologies in Construction.” We inform you that based on the verification of information from the evaluation questionnaire and journals issues analysis for 2021 year, Index Copernicus experts have established the Index Copernicus Value (ICV) of the journal “Nanotechnologies in Construction” (ISSN: 2075-8545) in the ICI Journals Master List Database **ICV 2021: 96.46, which is higher than the value of the ICV index for previous years** (for reference: ICV 2020: 95.79; ICV 2019: 94.02). Available from: <https://journals.indexcopernicus.com/search/details?id=56658>.

The ICI Journals Master List is a prestigious international database of periodicals that have been evaluated every year for more than 20 years.

The prerequisite for indexation is the successive passing of a multidimensional parametric assessment, currently based on more than 100 criteria. Periodicals that meet both formal and pre-conditioning indexing requirements get an ICV index, which reflects the level of development of the journal and its impact on the world of science in a particular field.

Through this process, editors who care about the continuity of indexing are able to follow the long-term path and dynamics of journal development.

Congratulations to the authors and the readers on this event!

This result has been achieved thanks to the active work and assistance of the editorial board members, high-quality materials of the authors and their fulfillment of the requirements of the editorial board, 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 via e-mail: info@nanobuild.ru

Publishing House of the journal “Nanotechnologies in Construction”

Значение показателя Index Copernicus Value (ICV) журнала «Нанотехнологии в строительстве» за 2021 год повысилось



Уважаемые авторы и читатели журнала «Нанотехнологии в строительстве», сообщаем Вам, что на основе проверки информации из оценочной анкеты и анализа выпусков за 2021 год эксперты Index Copernicus установили значение показателя Index Copernicus Value (ICV) журнала «Нанотехнологии в строительстве» (ISSN: 2075-8545) в базе ICI Journals Master List за 2021 год: **ICV 2021 = 96,46, что выше, чем значение показателя ICV за предыдущие годы** (для сравнения: ICV 2020 = 95.79; ICV 2019 = 94.02). Ссылка – <https://journals.indexcopernicus.com/search/details?id=56658>.

ICI Journals Master List – это престижная международная база, в которой каждый год оцениваются периодические издания на протяжении более 20 лет. Условием индексации является положительное прохождение многомерной параметрической оценки, основанной в настоящее время на более чем 100 критериях. Периодические издания, которые соответствуют как формальным, так и предварительным условиям индексации, получают индекс ICV, который отражает уровень развития журнала и его влияние на мир науки в определенной области. Благодаря этому редакции, которые заботятся о непрерывности индексации, имеют возможность следовать многолетнему пути и динамике развития журнала.

Поздравляем авторов и читателей журнала с этим 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 ГИГА успех», 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!

Приглашаем ведущих ученых и специалистов к публикации материалов о своих исследованиях.

Надеемся на дальнейшее плодотворное сотрудничество.

По всем вопросам просим обращаться по e-mail: info@nanobuild.ru

Издательство журнала «Нанотехнологии в строительстве»

Structural and heat-insulating cement-based concrete with complex glyoxal based additive

Aleksei B. Steshenko^{1*} , Anna S. Simakova¹ , Alexandr S. Inozemtcev² , Sergei S. Inozemtcev² 

¹ Tomsk State University of Architecture and Building (TSUAB), Tomsk, Russia

² National Research Moscow State University of Civil Engineering (NRU MGSU), Moscow, Russia

* Corresponding author: e-mail: steshenko.alexey@gmail.com

ABSTRACT: Introduction. The article presents the results of studies of the effect of complex additive based on glyoxal on the properties of cement-based foam concrete mix and foam concrete of natural hardening. The relevance of the study is determined by the necessity to provide the required process parameters of mixture for transportation and laying the formwork, as well as providing strength and thermal and physical characteristics of wall structures for the development of the northern regions of Russia, including the Arctic zone. It has been proposed to decrease the shrinkage deformations of the concrete mix and increase compressive strength of hardened foam concrete by affecting the cement matrix with complex modifier based on glyoxal. **Materials and methods.** The effect of modifying additives on the properties of the foam concrete mixture and foam concrete was studied at a W/S mixture ratio of 0.45. Research has been carried out using test methods set out in national standards. The results of the study of the effect of complex modifying additives (CMA) based on an aqueous solution of glyoxal and organic acids on the rheological and strength properties of foam concrete are presented, the regularities of the processes and the mechanism of structure formation of the modified foam concrete are determined. **Results.** The use of modifying additives leads to increase result in increasing the aggregative stability and reducing the plastic shrinkage of the foam concrete mix by 22–70%. In foam concrete with the complex additive LA 0.5% + GI 0.55% the compressive strength rises from 1.96 to 2.43 MPa at the age of 28 days while maintaining the average density of D600. The thermal conductivity coefficient of foam concrete modified with various additives decreased by 5–30% compared to references. **Conclusions.** The obtained results of the study create in the construction industry the basis for the import substitution of modifying additives on the domestic mineral resource base and the production of effective structural and heat-insulating concretes for the development of the northern regions of Russia.

KEYWORDS: glyoxal, structure formation, modifying additives, foam concrete, porous structure, plastic shrinkage, compressive strength, average density, thermal conductivity.

ACKNOWLEDGMENTS: The research was carried out with the financial support of the Moscow State University of Civil Engineering within the framework of the 2022 competition for fundamental and applied research (R&D) by scientific collectives of the member organizations of the Industry Consortiums “Construction and Architecture”. (contract No. 8/K of 27.05.2022) in order to implement the Development Program of the Moscow State University of Civil Engineering for 2021–2030 during the implementation of the Strategic Academic Leadership Program “Priority-2030”.

FOR CITATION: Steshenko A.B., Simakova A.S., Inozemtcev A.S., Inozemtcev S.S. Structural and heat insulating cement based concrete with complex glyoxal based additive. *Nanotechnologies in Construction*. 2022; 14(5): 353–362. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2022-14-5-353-362>. – EDN: LTNLIO.

INTRODUCTION

The development of the northern regions of Russia, including the Arctic zone, has a state development priority and is increasingly relevant in the domestic economy [1]. One of the key points of growth is the construction industry. Providing resources for the construction of modern buildings and structures, especially in the north-

ern regions of Russia, special attention must be paid to the quality of building materials and, above all, products based on cement compositions [2]. Taking into account the specifics of these territories, the demanded result for the production of building materials on a cement binder is a composite with specified performance properties. Therefore, research on the development of scientific approaches to control structure formation in the technology

of manufacturing modern multifunctional concretes with high performance indicators, which include structural and heat-insulating concretes, is one of the promising areas [3].

Foam concrete produced at present does not always meet the increased requirements in the design of building envelopes and modern building technologies [4]. As a rule an increase in the bearing capacity of enclosing structures is achieved by increasing the strength and average density of foam concrete, which simultaneously leads to an increase in the thermal conductivity coefficient and a decrease in the thermal protection of the building [3].

The structure of foam concrete is represented by macropores formed by foam (volume 50–92%, size $0.25 \div 10^{-4}$ cm), and interpore partitions, consisting of hydration products and non-hydrated cement, silica component, capillary ($10^{-6} \div 10^{-4}$ cm) gel pores. The strength of the interpore partitions increases with a decrease in the number of capillary pores in it and the thermal conductivity and the average density grade of foam concrete decrease with an increase in the content of macropores [5]. It is necessary to manage the processes of structure formation of foam concrete, taking into account the factors affecting its pore structure:

- degree of deformation of spherical pores and their dimensions (pore shape);
- the character of the inner surface of the pores. The strength of foam concrete increases with an increase of pores with a dense and smooth inner surface;
- closed porous structure. A decrease in water absorption and high frost resistance of foam concrete are provided with an increase in the content of closed pores with a hydrophobized inner surface;
- uniform distribution of pores in the volume of the material, which lead to increase the uniformity of quality parameters (strength and thermal conductivity) of foam concrete;
- thickness and density of interpore partitions. This indicator depends on the water-solid ratio, the composition of the solid components, as well as the rheological characteristics of the mixture. Initially, part of the water is adsorbed at the air-solution interface, and most of it is located in a structured interpore wall. Part of the water is used to hydrate the cement, and the rest is removed during drying, forming a network of capillary pores of various sizes, directions and closures [6].

One of the effective ways to control the porous structure and strength of the interpore partitions of foam concrete is the introduction of modifying additives into the mixture during mixing, which reduce the water content while maintaining the necessary mobility of the concrete mixture and increase the strength of the cement matrix in the interpore partitions [5, 7–10]. Developing the composition of foam concrete, it must be taken into account that one part of the water is spent on foam formation, and the

other part is used for cement hydration. The use of such additives, both mineral and chemical (synthetic) nature, is one of the tools that provides the ability to control the processes of structure formation at the recipe level. At the same time, a significant role is given to the formation of the structure of hardened cement paste at the micro level [11], because it predetermines the potential for the development of complex modifying additives that implement versatile mechanisms for controlling structure formation [12, 13]. Mainly imported additives are used in the domestic construction industry. Therefore, the development and use of import-substituting modifying additives is relevant. This becomes possible with the development of chemical industry technologies.

In the Tomsk region (Russia) has been developed a technology for the synthesis of oxalic acid dialdehyde – glyoxal, which has a number of unique properties, which makes it very popular in various industries (pharmaceuticals, oil refining, textile, leather, paint and varnish, adhesive, metallurgical industries, etc.). Based on the existing experience of using glyoxal in the construction industry [14–17] it is relevant to review studies on the use of glyoxal-containing additives in building materials manufacturing technologies in order to develop promising areas for further study and creation of new materials with using Russian-made glyoxal.

The creation of an effective complex concrete mix modifier based on glyoxal is possible by combining glyoxal and organic compounds suitable for it according to the “retarder-accelerator” principle [18, 19]. The available scientific groundwork shows the possibility of forming a denser and more durable structure of hardened cement paste in the composition of concrete due to the combined control of structure formation, which consists in the simultaneous control of both the number of crystallization centers and their growth [11, 13, 14]. This is realized by a combination in the composition of the modifying additive of components that perform the function of an accelerator and retarder of the hardening of the binder, respectively [19]. That is, the implementation of complementary crystallization processes is ensured, which optimize the process of structure formation and composite strength gain [20].

The authors propose to use organic bifunctional acids, their salts and oligomers in the form of a combined additive based on glyoxal and a selective effect on the processes of foam concrete structure formation [21].

The aim of this work is to study the effect of a complex modifier based on glyoxal on the processes of structure formation, the features of changes in the technological and mechanical properties of foam concrete. Achieving this goal will make it possible to establish the optimal formulation solutions for obtaining the additive and the concentration of its use to obtain structural-heat-insulating concretes with improved performance properties.

METHODS AND MATERIALS

The raw materials used in the experimental studies were Portland cement without additives CEM I 42.5H of Topki Cement Factory (Russian State Standard GOST 30515-2013), fine aggregate, foaming agents, complex modifying additives and tap water (Russian State Standard GOST 23732-2011).

Characteristics of Portland cement are given in Table 1.

Quartz-feldspar sand of the Kudrovskoe deposit of the Tomsk region (Russia) with a fineness modulus of 1.8 (Russian State Standards GOST 8736-2014 and GOST 26633-2012) was used as a fine aggregate for the manufacture of porous structural and heat-insulating concretes.

The following materials were used as foaming agents: foaming agent PBS and BLAIZER PB (Russian State Standards GOST 24211-2008). Technical characteristics of foam agents are presented in Table 2.

We used a 40% aqueous solution of glyoxal (oxalaldehyde, ethandial) manufactured by Novokhim Trade House, Tomsk (Russia). It obtained by oxidative dehydrogenation of ethylene glycol. It is presented in the form of glyoxal hydrate in aqueous solution. Chemical formula: $C_2H_2O_2$. Crystalline glyoxal is made from a 40% aqueous solution of glyoxal. It belongs to the third hazard class (moderately dangerous) (Russian State Standards GOST 12.1.007-76). Technical characteristics of glyoxal-containing additives are presented in Table 3.

Two series of complex modifying additives were used in the work. The basis of which is a 40% solution of gly-

Table 3

Technical properties of glyoxal

Parameter	Glyoxal
Mass fraction of glyoxal	40±1
Density (20°C), g/cm ³	1.20-1.35
Molecular weight (in amu)	58.04
Melting point, °C	15
Boiling point, °C	51
pH	2-3.5

oxal in an amount of 0.01% by weight of the binder in terms of dry matter, hydroxy acids act as the second component: lactic acid and its oligomer – polylactic. It has been established that the preliminary preparation of the glyoxal solution makes it possible to convert the glyoxal molecule into the aldehyde form, which increases the efficiency of the modifier by 10% [22–27].

Lactic acid (LA) is an aqueous solution of 80% concentration in the form of a transparent, yellowish liquid, with the smell of whey, “Purac” (Amsterdam, The Netherlands).

Glycolic acid (GA) is a clear yellow liquid. Aqueous solution 67%, “Purac” (Amsterdam, The Netherlands).

Oligomers were obtained from lactic and glycolic acids obtained by polycondensation in the laboratory of polymers and composite materials of National Research Tomsk State University [28, 29].

Table 1

Cement characteristics

Bulk density, kg/m ³	Residue on the sieve 0.08, %	Normal density, %	Setting time, h-min		Tensile strength, MPa, at the age of 28 days	
			start of setting	end of setting	bending	compression
1010	2.5	26.4	2–20	3–20	6.3	50.4

Table 2

Technical characteristics of foaming agents

Parameter	PBS	BLAIZER PB
Appearance	clear to brown liquid	yellowish liquid
Foam density at, g/cm ³	1.020 – 1.120	1.080 ± 0.004
Foam concentrate consumption per 1 m ³ of foam concrete, l	0.25 – 0.9	0.1 – 1.5
pH	7.0 – 11.0	7.0 – 10.5
Foam ratio of 4% foam concentrate solution, not less than	7	7
Foam stability, s, not less	250	250
Warranty period of storage	1 year	1 year

The determination of the physical and mechanical properties of the obtained cement based compositions were carried out using standard methods for testing building materials in accordance with national standards. It includes the determination of compressive strength (Russian State Standard GOST 10180-2012), water absorption (Russian State Standards GOST 12730.3-2020), thermal conductivity coefficient (Russian State Standards GOST 7076-99), average density (Russian State Standard GOST 12730.1-78), and frost resistance (Russian State Standard GOST 25485-2019). Original methods were used to determine the plastic shrinkage of foam concrete [5, 30].

The design of the composition of the foam concrete mixture was carried out taking into account the requirements of Russian Standard SN 277-80 “Instructions for the production of cellular concrete products”.

The basic compositions of foam concrete (Table 4) were designed taking into account the results of optimizing the technological regimes for the preparation of foam concrete in a laboratory mixer [5, 9, 13].

The study was conducted with the following additives:

- 40% solution of glyoxal (GI) in the amount of 0.55% by weight of cement;
- lactic acid (LA) with various dosages (from 0.25 to 1% by weight of cement);
- polylactic acid (PLA) with dosages of 0.5, 1, 1.5% by weight of cement;
- complex modifying additive GI 0.01+LA, concentration 0.01% by weight of cement with a ratio of glyoxal and lactic acid 1:50.

Due to establish the regularities of the influence of additives on the properties of foam concrete mixture and foam concrete, additives were introduced into the basic composition of foam concrete without changing the number of components, followed by adjustment of the recommended composition according to the values of the actual average density of the foam concrete mixture. The preparation of the foam concrete mixture was carried out according to a one-stage technology using a laboratory foam concrete mixer.

For preparing a foam concrete mixture with additives firstly cement, sand and part of water are mixed. Then, an aqueous solution of the modifying additive was intro-

duced into the mixer in the required amount. The mixing process continues until a homogeneous plastic mass is obtained. Then, a foaming agent diluted in water was introduced into the resulting mixture, and all components were mixed for another 4 minutes.

The finished foam concrete mix was placed in metal molds 15×15×15 cm. A series of samples was made from 6 pieces of each composition for testing. Molded foam concrete specimens were kept under normal conditions at a temperature of 20±2°C for a day and then stored for 27 days in a normal curing chamber at a temperature of 20±2°C and a relative humidity of at least 90% before testing. Testing and quality assessment of foam concrete was carried out according to Russian State Standards GOST 25485-2019. The diameter of the mixture flow was determined on the Suttard device for each mixture, as also the actual density of the foam concrete mixture was.

RESULTS AND DISCUSSION

The studies were carried out on a foam concrete mixture with a flowability of 12–15 cm (diameter on the Suttard’s Viscosity Analyzer). The effect of modifying additives on the properties of the foam concrete mixture and foam concrete was studied at a W/S mixture ratio of 0.45. The research results are presented in Figures 1–3 and in Table 5.

In a foam concrete mixture with modifying additives, a certain amount of water is released (water-reducing effect) and the foaming ability of the mixture increases [6]. As a result, the water content in the structure of inter-pore partitions decreases, which leads to a decrease in the number of capillary pores and an increase in the strength of foam concrete [9].

A certain amount of water is released (water-reducing effect) in a foam concrete mixture with modifying additives and also the foaming ability of the mixture increases. As a result, the water content in the structure of inter-pore partitions decreases, which leads to a decrease in the number of capillary pores and an increase in the strength of foam concrete [6].

The most expressed plasticizing effect is observed when the PLA additive is introduced in an amount of

Table 4

The basic composition of foam concrete, for 1 m³

Basic composition	Component consumption			
	cement, kg	sand, kg	water, l	foaming agent, l
D600	330	165	222.75	1.2
D700	380	180	252	1.1
D800	400	200	270	1

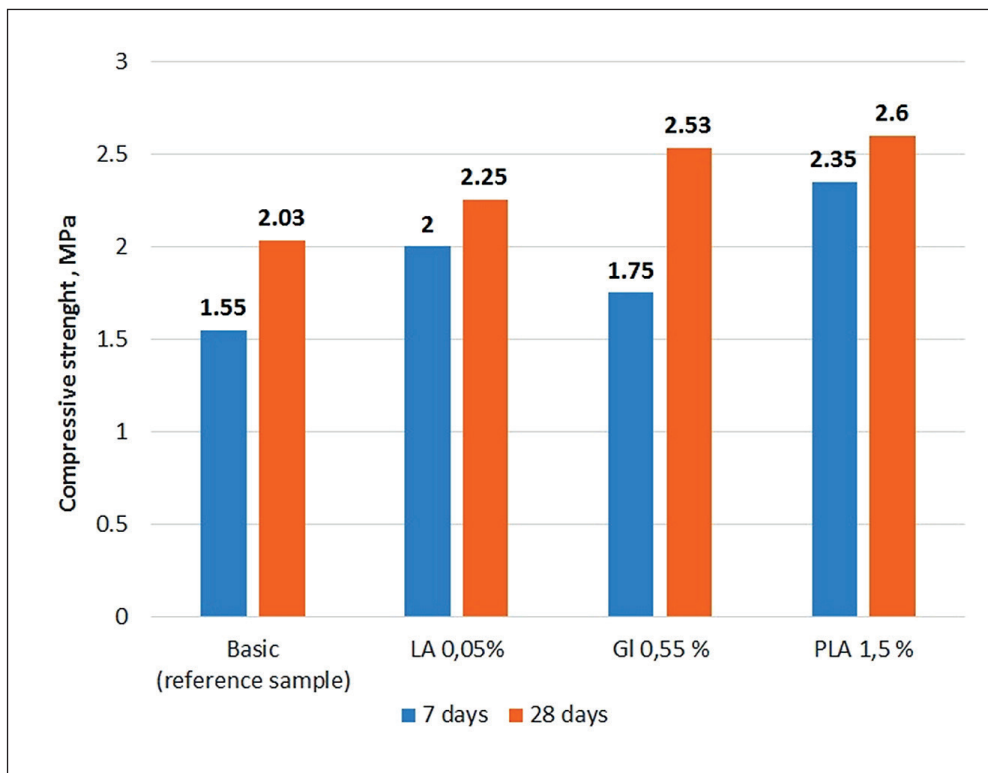


Fig. 1. Influence of modifying additives on the compressive strength of foam concrete by average density D700

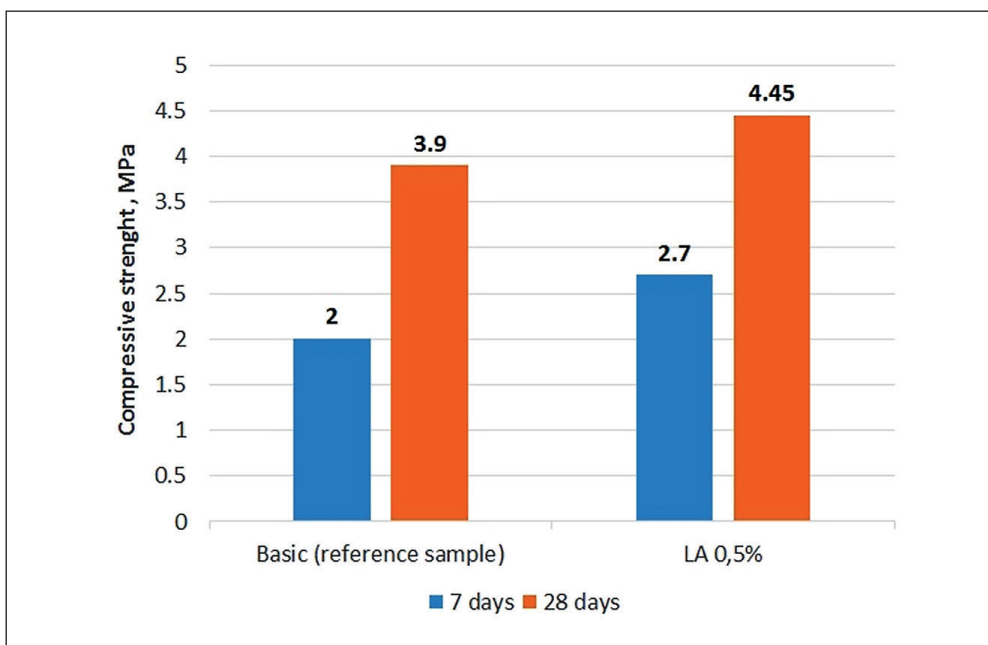


Fig. 2. Influence of lactic acid on the compressive strength of foam concrete by average density D800

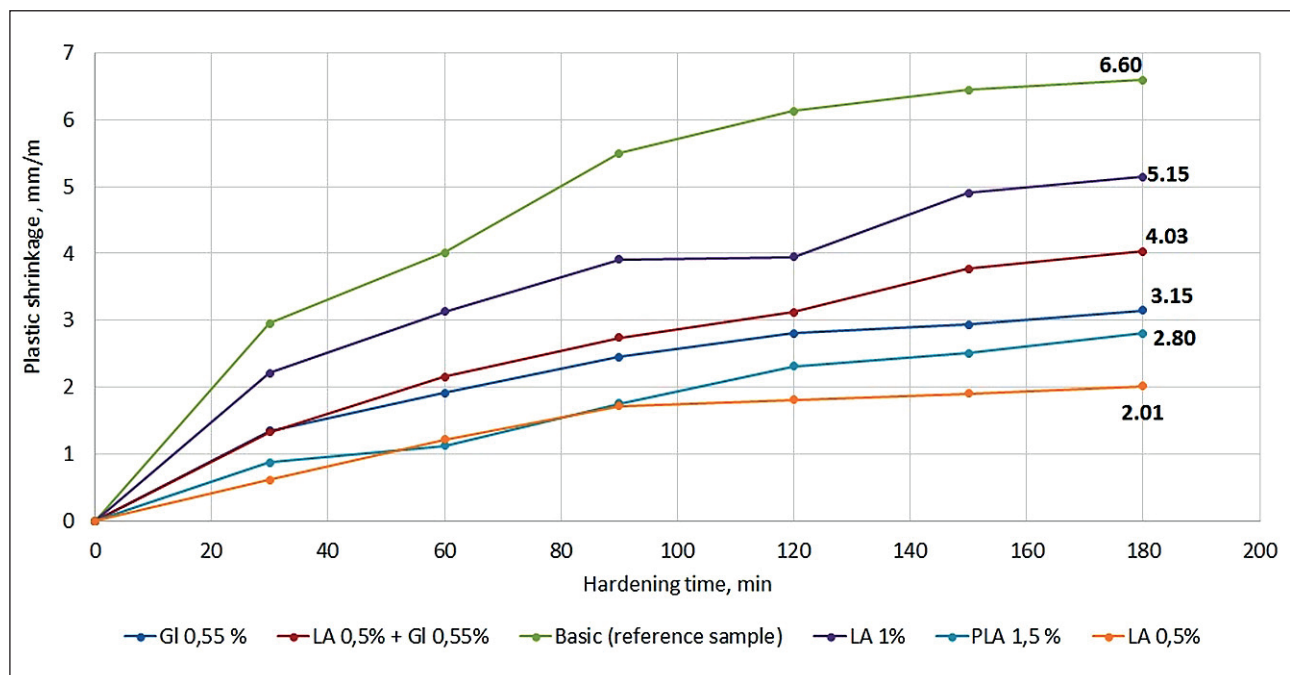


Fig. 3. Influence of modifying additives based on glyoxal on plastic shrinkage of foam concrete mix

Table 5

Influence of modifying additives on the compressive strength of foam concrete by average density D600

Type of fibers	Mixture flowability, cm	Average density of foam concrete, kg/m ³	Compressive strength of foam concrete at the age of 7 days, MPa	Compressive strength of foam concrete at the age of 28 days, MPa
Basic (reference)	12.5	610	1.35	1.96
PLA 1.5%	15	594	1.6	1.7
PLA 0.5%	13.5	577	1.35	1.75
PLA 1%	13	609	1.7	2.2
GI 0.55%	12.75	600	1.45	2.1
LA 0.25%	13	591	1.35	2.15
LA 0.5%	13.75	608	1.65	2.23
LA 1%	13.8	605	1.5	2.3
LA 0.5% + GI 0.55%	14	580	1.75	2.43

1.5% by weight of the cement. The spread diameter of the mixture increases from 12.5 cm to 15 cm in comparison with the reference.

The use of modifying additives makes it possible to increase strength in the early stages of hardening (Table 5). For example, the introduction of PLA additives in the amount of 1% and 1.5% by weight of cement into foam concrete mixture of the average density grade D600 leads to increase the compressive strength at the age of 7 days by 26 and 18%, respectively, compared with the basic composition. The introduction of LA additives in

the amount of 0.5% and 1% by weight of cement leads to increase the compressive strength at the age of 7 days by 22 and 11%, respectively, compared with the reference. The best result in increasing the compressive strength at 7 days and 28 days of age is achieved with the use of a complex additive LA 0.5% + GI 0.55% – 30% and 24%, respectively.

A positive effect of early structure formation is also observed with the introduction of modifying additives into a foam concrete mixture with a grade of average density D700 (Fig. 1) and D800 (Fig. 2). The best results are

observed with the introduction of PLA additive in the amount of 1.5% by weight of cement. The compressive strength increases by 52% at 7 days of age, by 28% at 28 days of age compared with the basic composition while maintaining the D700 average density grade.

The use of LA additives in the amount of 0.5% by weight of cement leads to increase the strength of foam concrete at 7 days of age by 35%, at 28 days of age by 14% in comparison with the reference.

The parameters of performance properties for the compositions with the best results in terms of compressive strength were carried out as also, as the effect of modifying additives on the plastic shrinkage of the foam concrete mixture.

Plastic shrinkage is a consequence of the rapid loss of water from the concrete surface, leading to the formation of negative capillary pressure in micropores [5]. It causes compression of the mixture, which leads to the formation of cracks. Plastic shrinkage tests of foam concrete mixtures with and without additives were carried out in order to establish the regularity of the influence of additives on the shrinkage of the foam concrete mixture in the first hours of hardening.

The results of the study of plastic shrinkage of foam concrete mixtures are shown in Fig. 3. The assumption proposed by the authors was confirmed experimentally. The data obtained confirm the results of the study on the effect of modifying additives on the process of early structure formation of foam concrete. Accelerating this process, glyoxal makes it possible to stabilize the porous structure of the foam concrete mixture, thereby reducing shrinkage deformations of the foam concrete mixture. Plastic shrinkage decreases (aggregative stability increases) by 22–70% compared to the control composition in foam concrete mixtures with modifying additives. It has been established that the smallest plastic shrinkage (2.01 mm/m) is observed in the foam concrete mixture with LA 0.5% by weight of cement (Fig. 3). The obtained values of plastic shrinkage are 70% less basic composition without additives.

The introduction of modifying additives into the composition of the foam concrete mixture provides the required rheological parameters (mixture flowability) and increases the aggregative stability of the mixture. It leads to increase the strength of the hardened mortar of inter-pore partitions.

As a result of the analysis of data on statistical processing of measurements of the average density and compressive strength of foam concrete, it can be concluded that the coefficient of variation in compressive strength of foam concrete does not exceed 10% and 3.5% for average density. It indicates the stability of technological processes. The normative value of this parameter is 15% for compressive strength and 5% for the average density of foam concrete. An increase in the compressive strength

grade of foam concrete from B1 to B1.5–B2 is provided as a result of increasing the stability of technological processes, while maintaining the average density grade D600, D700 and from B2.5 to B3.5 while maintaining the average density grade D800.

The specified quality indicators are provided with rational structures of foam concrete: compressive strength at a given average density, shrinkage, thermal conductivity and frost resistance. High rates of precisely these properties make it possible to attribute foam concrete to effective building materials.

Based on the foregoing, the work carried out studies of the influence of modifying additives on the coefficient of thermal conductivity and frost resistance of foam concrete. Data on the thermal conductivity of foam concrete samples with additives are given in table. 6.

Analyzing the results, we can conclude that the thermal conductivity coefficient of foam concrete modified with various additives decreased by 5–30% compared to references and corresponds to the standard values of Russian State Standard GOST 25485-2019 for a given average density (Table 6).

Pores with sizes from 0.3 to 0.5 mm are predominantly formed in the cement matrix with modifying additives. The probability of heat transfer due to convection is significantly reduced in such kind of pores. All this together proves the energy efficiency of foam concrete with the studied modifying additives.

As a result of the study, it was found that the frost resistance of modified foam concrete is not inferior to basic samples and is at least 25 cycles at an average density of 600–800 kg/m³ (Table 7). The introduction of the complex additive LA 0.5% + GI 0.55% into the composition of the foam concrete mixture made it possible to increase the frost resistance grade from F15 to F25. The best result in terms of frost resistance was achieved with

Table 6

The values of the coefficient of thermal conductivity of foam concrete samples

Type of foam concrete	Thermal conductivity coefficient, W/m · C in dry condition
Basic (reference) D600	0.120
LA 0.5% + GI 0.55%	0.090
LA 1%	0.085
Basic (reference) D700	0.174
GI 0.55 %	0.170
PLA 1.5 %	0.168
Basic (reference) D800	0.194
LA 0.5%	0.188

Table 7
Frost resistance grade for foam concrete with modifying additives

Type of foam concrete	Frost resistance grade
Basic (reference) D600	F 15
LA 0.5% + GI 0.55%	F 25
LA 1%	F 25
Контрольный D700	F 15
GI 0.55 %	F 25
PLA 1.5 %	F 25
Контрольный D800	F 25
LA 0.5%	F 50

the introduction of a PLA additive of 1.5% by weight of cement. The frost resistance grade of foam concrete with an average density of D800 was F50.

The introduction of additives into the composition of foam concrete made it possible to obtain porous structur-

al-heat-insulating concrete with improved performance properties.

CONCLUSION

Using the obtained scientific results, actual compositions have been developed to create a resource-saving technology for the manufacture of cement building compositions with controlled volumetric changes using glyoxal-containing additives for the installation of wall structures in monolithic housing construction.

According to the research results, the use of the optimal amount of modifying additives indicated in this work in the production of cement foam concrete mixtures has a positive effect on the quality of foam concrete and products from it.

The obtained results of the study create the basis for the import substitution of modifying additives on the domestic mineral resource base in the construction industry and the production of effective structural and heat-insulating concretes for the development of the northern regions of Russia.

REFERENCES

1. Mestnikov A.E., Popov A.L. Efficiency of using lightweight concrete in the construction of buildings and underground structures in the arctic. *Digital Technologies in Construction Engineering. Selected Papers. Ser. "Lecture Notes in Civil Engineering"*. 2022; 173: 391–398. https://doi.org/10.1007/978-3-030-81289-8_49.
2. Ilina L., Kudyakov A., Rakov M. Aerated dry mix concrete for remote northern territories. *Magazine of Civil Engineering*. 2022; 5(113): 11310. <https://doi.org/10.34910/MCE.113.10>.
3. Markin V., Nerella V.N., Schröfl C., Guseynova G., Mechtcherine V. Material design and performance evaluation of foam concrete for digital fabrication. *Materials*. 2019; 12: 2433. <https://doi.org/10.3390/ma12152433>.
4. Namsone E., Šahmenko G., Namsone E., Korjaks A. Development of high-strength foamed concrete compositions. *Diffusion and Defect Data Pt.B: Solid State Phenomena*. 320: 186–190. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.320.186>.
5. Steshenko A.B., Kudyakov A.I. Early structure formation of foam concrete mix containing modifying admixture. *Magazine of Civil Engineering*. 2015; 2: 56–62. <https://doi.org/10.5862/MCE.54.6>.
6. Lam T.V., Dien V.K., Hung N.X., Vu D.T., Bulgakov B.I., Alexandrova O.V. Modelling of the effect of the water-cement ratios on properties foam concrete. *IOP Conf. Series: Journal of Physics: Conf. Series*. 2019; 1425: 012189. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1425/1/012189>.
7. Inozemtcev A.S., Korolev E.V., Smirnov V.A. Nanoscale modifier as an adhesive for hollow microspheres to increase the strength of high-strength lightweight concrete. *Structural Concrete*. 2017; 18(1): 67–74. <https://doi.org/10.1002/suco.201500048>.
8. Dien V.K., Ly N.C., Lam T.V., Bazhenova S.I. Foamed concrete containing various amounts of organic-mineral additives. *IOP Conf. Series: Journal of Physics: Conf. Series*. 2019; 1425: 012199. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1425/1/012199>.
9. Kudyakov A.I., Steshenko A.B., Simakova A.S., Latypov A.D. Methods of introduction of glyoxal-containing additives into foam concrete mixture. *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*. 2019; 597: 012037. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/597/1/012037>.
10. Khalikov R.M., Ivanova O.V., Korotkova L.N., Sinitsin D.A. Supramolecular impact mechanism of polycarboxylate superplasticizers on controlled hardening building nanocomposites. *Nanotechnologies in Construction*. 2020; 12(5): 250–255. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2020-12-5-250-255>.

11. 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: A Scientific Internet-Journal*. 2022; 14(3): 176–189. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2022-14-3-176-189>.
12. Kopanitsa N.O., Demyanenko O.V., Kulikova A.A. Effective polyfunctional additive for composite materials based on cement. *Digital Technologies in Construction Engineering. Selected Papers. Ser. "Lecture Notes in Civil Engineering"*. 2022; 173: 125–131. https://doi.org/10.1007/978-3-030-81289-8_17.
13. Kudyakov A.I., Steshenko A.B. Investigation of the influence of the crystalline glyoxal on properties of air hardened cement-based foam concrete. *Letters on Materials*. 2015; 5(1): 3–6. <https://doi.org/10.22226/2410-3535-2015-1-3-6>.
14. Kudyakov A.I., Steshenko A.B. Study of hardened cement paste with crystalline glyoxal. *Key Engineering Materials: Multifunctional Materials: Development and Application*. 2016; 683: 113–117. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.683.113>.
15. Gandon L., Lehmann R.L., Marcheguet H.G.L., Tarbouriech F.P.M. *Production of new compositions from glyoxal and alkali metal silicates*. 1957; US Patent № 3028340.
16. Sokolova Y., Ayzenshtadt A.M., Strokova V.V., Malkov V.S. Surface tension determination in glyoxal-silica dispersed system. *Journal of Physics Conference Series*. 2018; 1038(1): № 01214. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1038/1/012141>.
17. Sokolova Y., Ayzenshtadt A.M., Strokova V.V. Evaluation of dispersion interaction in glyoxal/silica organomineral system. *Journal of Physics Conference Series*. 2017; 929(1): 012110. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/929/1/012110>.
18. Simakova A., Kudyakov A., Efremova V., Latypov A. The effects of complex glyoxal based modifiers on properties of cement paste and hardened cement paste. *AIP Conference Proceedings*. 2017; 1800: 020006. <https://doi.org/10.1063/1.4973022>.
19. Kudyakov A.I., Simakova A.S., Steshenko A.B. Cement based compositions with complex modifying additives based on glyoxal. *The Russian Automobile and Highway Industry Journal*. 2021; 18(6): 760–771. <https://doi.org/10.26518/2071-7296-2021-18-6-760-771>.
20. Gorlenko N.P., Sarkisov Yu.S., Volkova V.A., Kul'chenko K. Structurization processes in the system cement–water with chemical addition of glyoxal. *Russian Physics Journal*. 2014; № 57 (2): 278–284. <https://doi.org/10.1007/s11182-014-0236-4>.
21. Kudyakov A.I., Simakova A.S., Kondratenko V.A., Steshenko A.B., Latypov A.D. Cement paste and brick properties modified by organic additives. *Vestnik of Tomsk State University of Architecture and Building*. 2018; 20(6): 138–147. (In Russian).
22. Hazra M., Francisco J., Sinha A. Hydrolysis of glyoxal in in water-restricted environments: formation of organic aerosol precursors through formic acid catalysis. *The Journal of Physical Chemistry A*. 2014; 118: 4095–4105.
23. Fratzke A.R., Reilly P.J. Kinetic analysis of the disproportionation of aqueous glyoxal. *IJCK*. 1986; 18: 757–773.
24. Salomaa P. The kinetics of the Cannizzaro reaction of glyoxal. *Acta Chemica Scandinavica*. 1956; 10(2): 311–319.
25. Maruful Malik, Jeffrey A. Joens. Temperature dependent near-UV molar absorptivities of glyoxal and gluteraldehyde in aqueous solution. *Elsevier. Spectrochimica Acta Part A*. 2000; 56: 2653–2658. [https://doi.org/10.1016/S1386-1425\(00\)00311-5](https://doi.org/10.1016/S1386-1425(00)00311-5).
26. Ge Yu., Amanda R. Bayer, Melissa M. Galloway, Kyle J. Korshavn, Charles G. Fry, and Frank N. Keutsch. Glyoxal in aqueous ammonium sulfate solutions: products, kinetics and hydration effects. *Environmental science and technology*. 2011; 45(15): 6336–6342. <https://doi.org/10.1021/es200989n>.
27. Kurten T., Elm J., Prisle N., Mikkelsen K. Computation study of the effect of glyoxal-sulfate clustering on the Henry's law coefficient of glyoxal. *The Journal of Physical Chemistry A*. 2015; 119 (19): 4509–4514. <https://doi.org/10.1021/jp510304c>.
28. Kirsten W. Loeffler, Charles A. Koehler, Nichole M. Paul, David O. De Haan. Oligomer formation in evaporating aqueous glyoxal and methyl glyoxal solutions. *Environ. Sci. Technol.* 2006; 40: 6318–6323. <https://doi.org/10.1021/es060810w>.
29. Avzianova E., Brooks S.D. Raman spectroscopy of glyoxal oligomers in aqueous solutions. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2013; 101: 40–48. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2012.09.050>.
30. Markus G. *Measuring the early shrinkage of mortars drymix mortar*. Yearbook 2011. Editor: Ferdinand Leopolder; 2011.

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Aleksei B. Steshenko – Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor, Tomsk state university of architecture and building, Tomsk, Russia, steshenko.alexey@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-2468-3147>

Anna S. Simakova – Head of scientific department, Tomsk state university of architecture and building, Tomsk, Russia, ushakova.anutka@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0003-0859-5224>

Alexandr S. Inozemtcev – Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor, National research Moscow state university of civil engineering, Moscow, Russia, InozemtcevAS@mgsu.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7807-688X>

Sergei S. Inozemtcev – Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor, National research Moscow state university of civil engineering, Moscow, Russia, inozemtsevss@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-2965-0846>

CONTRIBUTION OF THE AUTHORS

The authors contributed equally to this article.

The authors declare no conflicts of interests.

The article was submitted 02.09.2022; approved after reviewing 26.09.2022; accepted for publication 30.09.2022.

Конструкционно-теплоизоляционный цементный пенобетон с применением комплексной добавки на основе глиоксаля

Алексей Борисович Стешенко^{1*} , Анна Сергеевна Симакова¹ , Александр Сергеевич Иноземцев² ,
Сергей Сергеевич Иноземцев² 

¹ Томский государственный архитектурно-строительный университет, Томск, Россия

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

* Автор, ответственный за переписку: e-mail: steshenko.alexey@gmail.com

АННОТАЦИЯ: Введение. В данной статье приведены результаты исследования влияния комплексной добавки на основе глиоксаля на свойства цементной пенобетонной смеси и пенобетона естественного твердения. Актуальность данной статьи представлена необходимостью обеспечения требуемых технологических параметров смеси для транспортирования и укладки в форму, а также обеспечения прочностных теплофизических характеристик стеновых конструкций для развития северных регионов России, в том числе Арктической зоны. Авторами было предложено снизить усадочные деформации в пенобетонной смеси и повысить прочность на сжатие затвердевшего пенобетона путем введения в цементную матрицу комплексной добавки на основе глиоксаля. **Материалы и методы.** Исследование влияния модифицирующих добавок на свойства пенобетонной смеси и пенобетона проводилось на смесях с водотвердым отношением, равным 0,45. Исследование проводилось с применением методик, указанных в национальных стандартах. Представлены результаты влияния комплексных модифицирующих добавок на основе глиоксаля и органических солей на реологические и прочностные свойства, а также установлены закономерности и механизм структурообразования модифицированного пенобетона. **Результаты.** Применение модифицирующих добавок приводит к повышению агрегативной стабильности и снижению пластической усадки пенобетонной смеси на 22–70%. При введении комплексной добавки LA 0,5% + GI 0,55% в пенобетонную смесь прочность на сжатие повышается с 1,96 до 2,43 МПа в возрасте 28 суток при сохранении марки по средней плотности D600. Коэффициент теплопроводности модифицированного пенобетона с применением добавок снижается на 5–30; в сравнении с контрольным составом. **Выводы.** Полученные результаты создают основу для импортозамещения модифицирующих добавок на отечественной минерально-сырьевой базе в строительной отрасли и производства эффективных конструкционно-теплоизоляционных бетонов для развития северных регионов России.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: глиоксаль, структурообразование, модифицирующие добавки, пенобетон, пористая структура, пластическая усадка, прочность на сжатие, средняя плотность, коэффициент теплопроводности.

БЛАГОДАРНОСТИ: Исследование выполнено при финансовой поддержке НИУ МГСУ в рамках конкурса 2022 года на проведение фундаментальных и прикладных исследований (НИР/НИОКР) научными коллективами организаций – членов Отраслевого консорциума «Строительство и архитектура» (договор № 8/К от 27.05.2022) в целях исполнения Программы развития НИУ МГСУ на 2021–2030 годы в рамках реализации Программы стратегического академического лидерства «Приоритет-2030».

ДЛЯ ЦИТИРОВАНИЯ: Стешенко А.Б., Симакова А.С., Иноземцев А.С., Иноземцев С.С. Конструкционно-теплоизоляционный цементный пенобетон с применением комплексной добавки на основе глиоксаля // Нанотехнологии в строительстве. 2022. Т. 14, № 5. С. 353–362. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2022-14-5-353-362>. – EDN: LTNLIO.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Mestnikov A.E., Popov A.L. Efficiency of using lightweight concrete in the construction of buildings and underground structures in the arctic. *Digital Technologies in Construction Engineering. Selected Papers. Ser. "Lecture Notes in Civil Engineering"*. 2022; 173: 391–398. https://doi.org/10.1007/978-3-030-81289-8_49.

© Стешенко А.Б., Симакова А.С., Иноземцев А.С., Иноземцев С.С., 2022

2. Ilina L., Kudyakov A., Rakov M. Aerated dry mix concrete for remote northern territories. *Magazine of Civil Engineering*. 2022; 5(113): 11310. <https://doi.org/10.34910/MCE.113.10>.
3. Markin V., Nerella V.N., Schröfl C., Guseynova G., Mechtcherine V. Material design and performance evaluation of foam concrete for digital fabrication. *Materials*. 2019; 12: 2433. <https://doi.org/10.3390/ma12152433>.
4. Namsone E., Šahmenko G., Namsone E., Korjakins A. Development of high-strength foamed concrete compositions. *Diffusion and Defect Data Pt.B: Solid State Phenomena*. 320: 186–190. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.320.186>.
5. Steshenko A.B., Kudyakov A.I. Early structure formation of foam concrete mix containing modifying admixture. *Magazine of Civil Engineering*. 2015; 2: 56–62. <https://doi.org/10.5862/MCE.54.6>.
6. Lam T.V., Dien V.K., Hung N.X., Vu D.T., Bulgakov B.I., Alexandrova O.V. Modelling of the effect of the water-cement ratios on properties foam concrete. *IOP Conf. Series: Journal of Physics: Conf. Series*. 2019; 1425: 012189. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1425/1/012189>.
7. Inozemtcev A.S., Korolev E.V., Smirnov V.A. Nanoscale modifier as an adhesive for hollow microspheres to increase the strength of high-strength lightweight concrete. *Structural Concrete*. 2017; 18(1): 67–74. <https://doi.org/10.1002/suco.201500048>.
8. Dien V.K., Ly N.C., Lam T.V., Bazhenova S.I. Foamed concrete containing various amounts of organic-mineral additives. *IOP Conf. Series: Journal of Physics: Conf. Series*. 2019; 1425: 012199. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1425/1/012199>.
9. Kudyakov A.I., Steshenko A.B., Simakova A.S., Latypov A.D. Methods of introduction of glyoxal-containing additives into foam concrete mixture. *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*. 2019; 597: 012037. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/597/1/012037>.
10. Khalikov R.M., Ivanova O.V., Korotkova L.N., Sinitsin D.A. Supramolecular impact mechanism of polycarboxylate superplasticizers on controlled hardening building nanocomposites. *Nanotechnologies in Construction*. 2020; 12(5): 250–255. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2020-12-5-250-255>.
11. 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: A Scientific Internet-Journal*. 2022; 14(3): 176–189. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2022-14-3-176-189>.
12. Kopanitsa N.O., Demyanenko O.V., Kulikova A.A. Effective polyfunctional additive for composite materials based on cement. *Digital Technologies in Construction Engineering. Selected Papers. Ser. "Lecture Notes in Civil Engineering"*. 2022; 173: 125–131. https://doi.org/10.1007/978-3-030-81289-8_17.
13. Kudyakov A.I., Steshenko A.B. Investigation of the influence of the crystalline glyoxal on properties of air hardened cement-based foam concrete. *Letters on Materials*. 2015; 5(1): 3–6. <https://doi.org/10.22226/2410-3535-2015-1-3-6>.
14. Kudyakov A.I., Steshenko A.B. Study of hardened cement paste with crystalline glyoxal. *Key Engineering Materials: Multifunctional Materials: Development and Application*. 2016; 683: 113–117. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.683.113>.
15. Gandon L., Lehmann R.L., Marcheguet H.G.L., Tarbouriech F.P.M. *Production of new compositions from glyoxal and alkali metal silicates*. 1957; US Patent № 3028340.
16. Sokolova Y., Ayzenshtadt A.M., Strokova V.V., Malkov V.S. Surface tension determination in glyoxal-silica dispersed system. *Journal of Physics Conference Series*. 2018; 1038(1): № 01214. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1038/1/012141>.
17. Sokolova Y., Ayzenshtadt A.M., Strokova V.V. Evaluation of dispersion interaction in glyoxal/silica organomineral system. *Journal of Physics Conference Series*. 2017; 929(1): 012110. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/929/1/012110>.
18. Simakova A., Kudyakov A., Efremova V., Latypov A. The effects of complex glyoxal based modifiers on properties of cement paste and hardened cement paste. *AIP Conference Proceedings*. 2017; 1800: 020006. <https://doi.org/10.1063/1.4973022>.
19. Kudyakov A.I., Simakova A.S., Steshenko A.B. Cement based compositions with complex modifying additives based on glyoxal. *The Russian Automobile and Highway Industry Journal*. 2021; 18(6): 760–771. <https://doi.org/10.26518/2071-7296-2021-18-6-760-771>.
20. Gorlenko N.P., Sarkisov Yu.S., Volkova V.A., Kul'chenko K. Structurization processes in the system cement–water with chemical addition of glyoxal. *Russian Physics Journal*. 2014; № 57 (2): 278–284. <https://doi.org/10.1007/s11182-014-0236-4>.
21. Kudyakov A.I., Simakova A.S., Kondratenko V.A., Steshenko A.B., Latypov A.D. Cement paste and brick properties modified by organic additives. *Vestnik of Tomsk State University of Architecture and Building*. 2018; 20(6): 138–147. (In Russian).
22. Hazra M., Francisco J., Sinha A. Hydrolysis of glyoxal in in water-restricted environments: formation of organic aerosol precursors through formic acid catalysis. *The Journal of Physical Chemistry A*. 2014; 118: 4095–4105.

23. Fratzke A.R., Reilly P.J. Kinetic analysis of the disproportionation of aqueous glyoxal. *IJCK*. 1986; 18: 757–773.
24. Salomaa P. The kinetics of the Cannizzaro reaction of glyoxal. *Acta Chemica Scandinavica*. 1956; 10(2): 311–319.
25. Maruful Malik, Jeffrey A. Joens. Temperature dependent near-UV molar absorptivities of glyoxal and gluteraldehyde in aqueous solution. *Elsevier. Spectrochimica Acta Part A*. 2000; 56: 2653–2658. [https://doi.org/10.1016/S1386-1425\(00\)00311-5](https://doi.org/10.1016/S1386-1425(00)00311-5).
26. Ge Yu., Amanda R. Bayer, Melissa M. Galloway, Kyle J. Korshavn, Charles G. Fry, and Frank N. Keutsch. Glyoxal in aqueous ammonium sulfate solutions: products, kinetics and hydration effects. *Environmental science and technology*. 2011; 45(15): 6336–6342. <https://doi.org/10.1021/es200989n>.
27. Kurten T., Elm J., Prisle N., Mikkelsen K. Computation study of the effect of glyoxal-sulfate clustering on the Henry's law coefficient of glyoxal. *The Journal of Physical Chemistry A*. 2015; 119 (19): 4509–4514. <https://doi.org/10.1021/jp510304c>.
28. Kirsten W. Loeffler, Charles A. Koehler, Nichole M. Paul, David O. De Haan. Oligomer formation in evaporating aqueous glyoxal and methyl glyoxal solutions. *Environ. Sci. Technol.* 2006; 40: 6318–6323. <https://doi.org/10.1021/es060810w>.
29. Avzianova E., Brooks S.D. Raman spectroscopy of glyoxal oligomers in aqueous solutions. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2013; 101: 40–48. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2012.09.050>.
30. Markus G. *Measuring the early shrinkage of mortars drymix mortar*. Yearbook 2011. Editor: Ferdinand Leopolder; 2011.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Стешенко Алексей Борисович – кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры строительных материалов и технологий, Томский государственный архитектурно-строительный университет, Томск, Россия, steshenko.alexey@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-2468-3147>

Симакова Анна Сергеевна – начальник научного управления, Томский государственный архитектурно-строительный университет, Томск, Россия, ushakova.anutka@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0003-0859-5224>

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>

Иноземцев Сергей Сергеевич – кандидат технических наук, доцент кафедры строительного материаловедения, Национальный исследовательский университет Московский государственный строительный университет, Москва, Россия, inozemtsevss@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-2965-0846>

ВКЛАД АВТОРОВ

Авторы внесли равный вклад в эту статью.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Статья поступила в редакцию 02.09.2022; одобрена после рецензирования 26.09.2022; принята к публикации 30.09.2022.

Binder properties for zol-silicate paint

Yulia A. Sokolova¹ , Valentina I. Loganina^{2*} 

¹ National Research Moscow State University of Civil Engineering, Moscow, Russia

² Penza State University of Architecture and Construction, Penza, Russia

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

ABSTRACT: Introduction. The binder for sol-silicate paints is made on the basis of a polysilicate solution obtained on the basis of liquid glass and silicic acid sol. The technological process of creating a polysilicate binder is complex and it is not always possible to achieve the required characteristics. In this regard, the development of a polysilicate binder and the creation of a sol-silicate paint based on it are relevant. **Materials and methods.** Silicic acid sols Nanosil 20 and Nanosil 30 produced by PK Promsteklotsentr were used in the work. We used sodium liquid glass with a modulus of $M = 2.78$, potassium liquid glass with a modulus of $M = 3.29$ (GOST 13078). The conditional viscosity of paints and varnishes was determined using a VZ-4 viscometer according to GOST 8420-74. "Paint materials. Methods for determining the conditional viscosity. Tensile strength (cohesive strength) was determined according to GOST 18299-72* "Paint and varnish materials. Method for determination of tensile strength, elongation at break and modulus of elasticity" on the tensile testing machine IR 5057-50. The silicate modulus of liquid glass was determined according to the method described in GOST 13078-81. The molybdate method was used to study the composition of liquid glasses and polysilicate solutions. **Results and discussions.** It was revealed that liquid glass and polysilicate solution are typical pseudoplastic bodies. The addition of a sol (an increase in the silicate modulus) promotes an increase in the proportion of high-polymer fractions of silicon-oxygen anions (SCA), and with an increase in the sol content, the proportion of the polymeric form of silica increases. It has been established that there is a correlation between the content of silica in the polymer form and the tensile strength of the films, which means that with an increase in the content of silica in the polymer form, an increase in the tensile strength of the films is observed. **Conclusions.** It has been established that with an increase in the amount of silicic acid sol introduced, a decrease in the pH of solutions is observed at a constant alkali concentration. The introduction of a sol of silicic acid leads to a change in the viscosity of the solutions. The introduction of a sol of silicic acid into liquid glass promotes an increase in the proportion of high-polymer fractions of silicon-oxygen anions. Films based on polysilicate solutions are characterized by faster curing and higher tensile strength compared to films based on liquid glasses.

KEYWORDS: sol-silicate paint, polysilicate mortar, curing kinetics, cohesive strength.

ACKNOWLEDGMENTS: The work was carried out as part of the implementation of a grant from the Industry Consortium "Construction and Architecture" for fundamental and applied scientific research (contract No. 2 / K dated May 16, 2022).

FOR CITATION: Sokolova Yu.A., Loganina V.I. Binder properties for sol-silicate paint. *Nanotechnologies in Construction*. 2022; T. 14(5): 363–372. Available from: <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2022-14-5-363-372>. – EDN: LZCPXL.

INTRODUCTION

For finishing the facades of buildings, paints and varnishes are widely used. Sol-silicate paints are gaining popularity in the paint and varnish market "Histolith Sol-Silikat" manufactured by "Caparol" (Germany), "Alligator" (Germany) [1,2]. Since 2015, the German company KEIM has been known on the paint and varnish market, producing one-pack sol-silicate paint KEIM Soldalit [3]. KEIM Soldalit paint can be applied not only on mineral, but also on numerous organic substrates. Among

the domestic manufacturers of sol-silicate paint is the St. Petersburg company Friedlander, which produces the Prochnin paint [4].

The binder for sol-silicate paints is made on the basis of a proven combination of kieselsoil and liquid glass binders. The polysilicate solution formed by adding liquid glass to the silicic acid sol consists of particles of the initial sol reduced in size and a highly dispersed phase of hydrated silica with particle sizes not exceeding 5–7 nm. The technological process of creating a polysilicate binder based on liquid glass is complicated and it is not always possible

to achieve the required characteristics [5]. In this regard, the development of a polysilicate binder and the creation of a sol-silicate paint based on it are relevant.

MATERIALS AND METHODS

Silicic acid sols Nanosil 20 and Nanosil 30 produced by PK Promsteklotsentr were used in the work. We used sodium liquid glass with a modulus of $M = 2.78$, potassium liquid glass with a modulus of $M = 3.29$ (GOST 13078).

The conditional viscosity of paints and varnishes was determined using a VZ-4 viscometer according to GOST 8420-74. “Paint materials. Methods for determining the conditional viscosity”. The dynamic viscosity of the compositions was determined in accordance with the formula:

$$\eta_2/\eta_1 = t_2 \rho_2 / t_1 \rho_1, \quad (1)$$

where η_2 is the dynamic viscosity of the test solution, Pa s;

η_1 is dynamic viscosity of water, Pa s;

t_2 is the outflow time of the test solution, s;

t_1 is water outflow time, s;

ρ_2 is the density of the test solution, g/cm³.

ρ_1 is the density of water, g/cm³.

Kinematic viscosity was determined by the formula:

$$\nu = \mu/\rho. \quad (2)$$

The silicate modulus of liquid glass was determined according to the method described in GOST 13078-81. The total silica content in the binders was estimated using a UNICO 2100 spectrophotometer. To study the composition of liquid glasses and polysilicate solutions, the molybdate method was used, based on different rates of interaction of monomeric, oligomeric, and polymeric anions (SOA) with molybdic acid [6–8]. Additionally, to study the composition of polysilicate solutions, we used the total internal reflection violation method, which provides the study of samples with a high absorption coefficient. We used the IR spectrum of FSM 1201 TIR (multiple violation of total internal reflection) in the spectral range 750–4350 cm⁻¹ [9].

Hardness (H), arbitrary units, was calculated by the formula

$$H = t/t_1, \quad (3)$$

where t is the decay time of the pendulum oscillations from 5° to 2° on the tested paintwork, s;

t_1 is the damping time of pendulum oscillations from 5° to 2° on a glass plate (“glass number”), s.

Tensile strength (cohesive strength) was determined according to GOST 18299-72* “Paint and varnish materi-

als. Method for determination of tensile strength, elongation at break and modulus of elasticity” on the tensile testing machine IR 5057-50.

RESULTS

It has been established that the introduction of silica sol to liquid glass with a density of 1460 kg/m³ causes gelation over time. So, with the introduction of the sol in an amount of 5% by weight of liquid glass, the onset of gelation was observed after five days, and with the addition of 3%, after 7 days of storage [10–13].

Analysis of the data (Fig. 1) indicates that with an increase in the sol content, a decrease in the viscosity of the solution occurs, apparently caused by the introduction of an additional amount of water contained in the sol (Fig. 1, curve 1). However, after 1 day of storage, there is some increase in the viscosity of the polysilicate solution. With a sol content of 7% by weight of liquid glass, an increase in viscosity occurs after three days of storage (Fig. 1, curve 3). At the age of more than four days of storage, an increase in viscosity is observed at a sol content of 1% (Fig. 1, curve 4.5).

To ensure the stability of the polysilicate solution, lithium hydroxide was added to liquid glass.

The use of sol in an amount of 10–15% by weight of liquid glass with a modulus of $M = 2.78$ makes it possible to obtain polysilicate solutions with a modulus of $M = 4.25–5.29$ [14]. Additionally, the value of dynamic and kinematic viscosity of polysilicate solutions was determined. The results are shown in Table 1.

Analysis of the data given in Table 1 shows that the addition of 15% Nanosil 20 silicic acid sol to the composition of water glass leads to a decrease in dynamic viscosity by 13%.

It has been established that with an increase in the amount of silicic acid sol introduced, a decrease in the pH of polysilicate solutions is observed at a constant alkali concentration. So, when the content of silicic acid sol is 5% by weight of potassium liquid glass, the pH is 11.41, and when the content of silicic acid sol is 15%, it is 10.97, while in the control composition (without adding sol) – pH = 12.68. Similar regularities are also characteristic of sodium liquid glass.

It has been established that the pH of the solution with the addition of silicic acid sol is continuously changing (Fig. 2). After mixing water glass and silica sol, the pH is higher than in the later stages. The steady state of the solution corresponds to 27–30 hours.

The rheological properties of polysilicate solutions were also evaluated in terms of ultimate shear stress using the Reotest-2 instrument. The research results are shown in Fig. 3.

It is revealed that all systems are typical pseudoplastic bodies. In the region of slow flow, the viscosity of so-

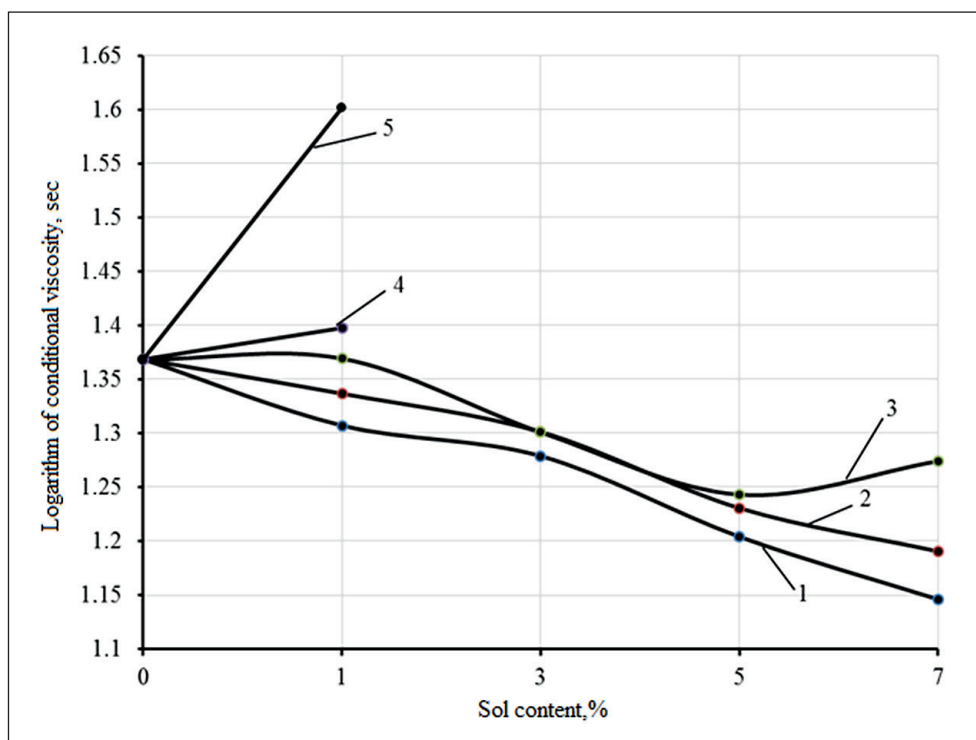


Fig. 1. Change in the viscosity of the sodium polysilicate solution depending on the content of silicic acid sol (Nanosil 20): 1 – after preparation; 2 – in a day; 3 – after 3 days; 4 – after 5 days; 5 – after 7 days

Table 1

The effect of the addition of silica sol on the rheological properties of liquid glass

Liquid glass + silica sol	Sol content, %	Solution density, kg/m ³	Solution viscosity, s	Dynamic viscosity, Pa · s · 10 ⁻⁶	Kinematic viscosity, m ² /s · 10 ⁻⁶
Liquid glass	0	1348	8.72	1.573	1.172
Nanosil 20					
Composition 1	5	1333	7.98	1.426	1.070
Composition 2	10	1325	7.74	1.375	1.038
Composition 3	15	1316	7.56	1.334	1.014
Nanosil 30					
Composition 4	5	1340	8.09	1.454	1.085
Composition 5	10	1331	7.69	1.372	1.031
Composition 6	15	1325	7.71	1.371	1.034

dium liquid glass gradually decreases with increasing shear stress, after which, starting from a shear stress of about 14–16 Pa, the Newtonian flow regime is established, characterized by viscosity values from 0.1 Pa · s (sodium polysilicate solution) to 0.28 Pa · s (sodium liquid glass) (Fig. 3). Similar patterns are typical for potassium liquid glass and potassium polysilicate solution.

Analysis of the data shown in Fig. 3 indicates that polysilicate solutions are characterized by a lower value of stress P_m , after which the solutions acquire the properties of a Newtonian fluid. So, for a sodium polysilicate solution, the voltage value P_m is $P_m = 0.1$ Pa · s, and for sodium liquid glass it is 0.28 Pa · s. For a potassium polysilicate solution, the P_m value is $P_m = 0.07$ Pa · s.

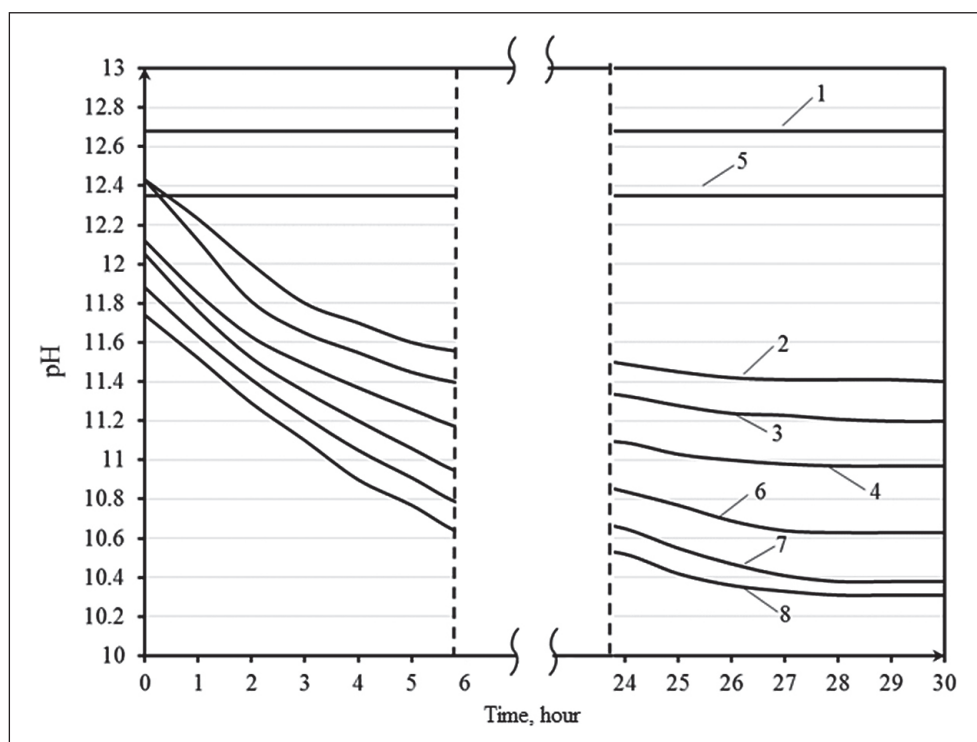


Fig. 2. The kinetics of changes in the pH of polysilicate solutions: 1 – potassium liquid glass; 2 – potassium liquid glass + 5% Nanosil 20; 3 – potassium liquid glass + 10% Nanosil 20; 4 – potassium liquid glass + 15% Nanosil 20; 5 – sodium liquid glass; 6 – sodium water glass + 5% Nanosil 20; 7 – sodium water glass + 10% Nanosil 20; 8 – sodium liquid glass + 15% Nanosil 20

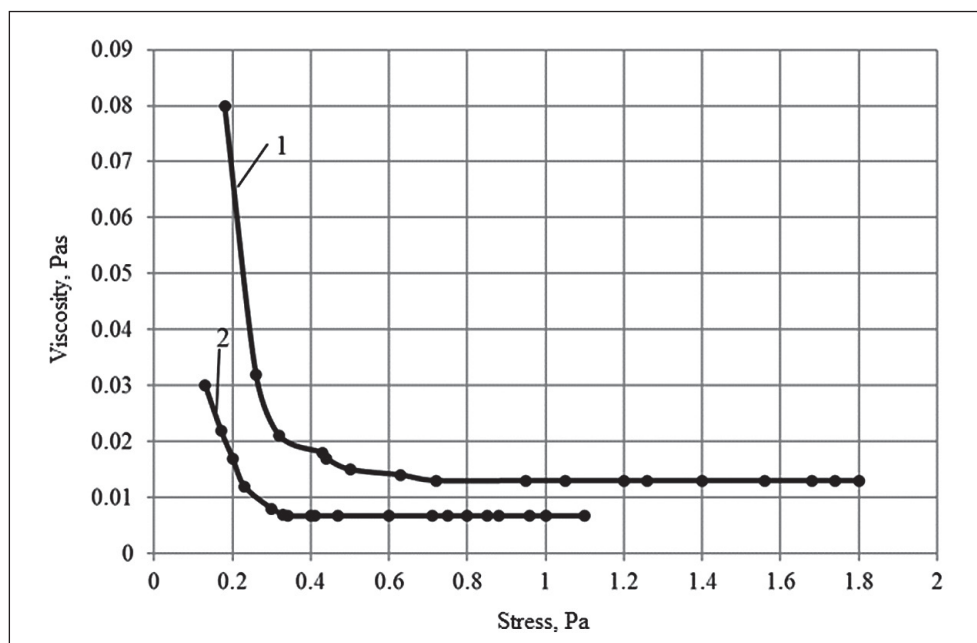


Fig. 3. Rheological flow curves of the systems under study: 1 – potassium liquid glass; 2 – potassium polysilicate solution

It was found that the addition of a sol (an increase in the silicate module) contributes to an increase in the proportion of high-polymer fractions of silicon-oxygen anions (SOA), and with an increase in the sol content, the proportion of the polymeric form of silica increases. So, with the introduction of Nanosil 20 silicic acid sol in an amount of 5% by weight of liquid glass, the content of the polymer form of silica γ -SiO₂ increases to 5.55%, in an amount of 15% – up to 12.1%, while in the initial composition (without sol addition) – 2.78%. In a potassium polysilicate solution, the content of the polymeric form of silica γ -SiO₂ is 19.93% with a sol content of 15% [15, 16]. The research results are shown in Table 2.

The dependence of the content of silica α -SiO₂ in the early stages of the interaction of the sol with liquid glass is extreme. The maximum content of α -SiO₂ is ob-

served after 60 minutes, depending on the type of liquid glass and the amount of sol introduced [17–19]. So, after 60 minutes, the content of silica α -SiO₂ in the sodium polysilicate solution is 18.54% with a content of 5% sol, and in the potassium polysilicate solution it is 6.97% with a content of 5% sol (Fig. 4, Table 2).

Fig. 5 shows the IR spectrum of potassium liquid glass and potassium polysilicate solution in the spectral range 750–4350 cm⁻¹. Fig. 5 shows that the studied potassium polysilicate solution has a number of characteristic absorption bands, which in the spectral range of 1000–1250 cm⁻¹ correspond to vibrations of Si–O–Si bonds. The deepening of 1095 cm⁻¹ corresponds to Si–O–Si vibrations. The shift of the band to higher frequencies compared to liquid glass (1082 cm⁻¹) indicates a higher degree of polymerization and an increase in the number of siloxane bonds. Reflections in the region 980–880 cm⁻¹

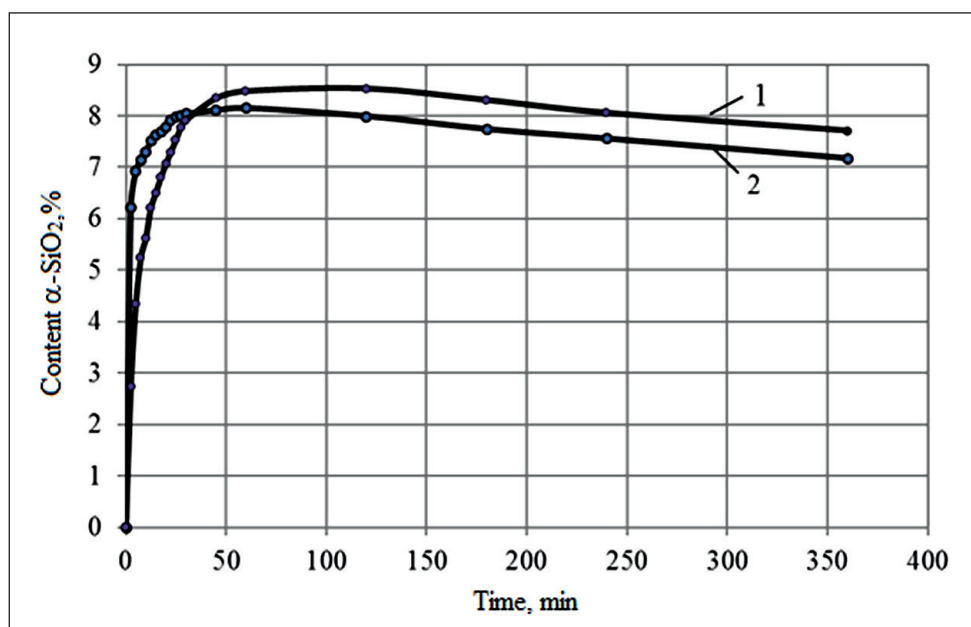


Fig. 4. Kinetics of change in the content of α -SiO₂ in a potassium polysilicate solution:
1 – content of Nanosil 20 sol – 10%; 2 – Nanosil 20 sol content – 15%

Table 2

Change in the colloid-chemical state of silica depending on the content of silicic acid sol

Sol content, %	Soda water glass			Potassium liquid glass		
	General content silica SiO ₂ , %	Content α -SiO ₂ + β -SiO ₂ , %	Content γ -SiO ₂ , %	General content silica SiO ₂ , %	Content α -SiO ₂ + β -SiO ₂ , %	Content γ -SiO ₂ , %
0	23.72	20.93	2.78	21.9	19.38	2.51
5	25.83	20.28	5.55	26.21	18.61	7.6
10	28.12	19.79	8.33	30.39	17.71	12.68
15	30.57	18.83	12.10	34.93	15.00	19.93

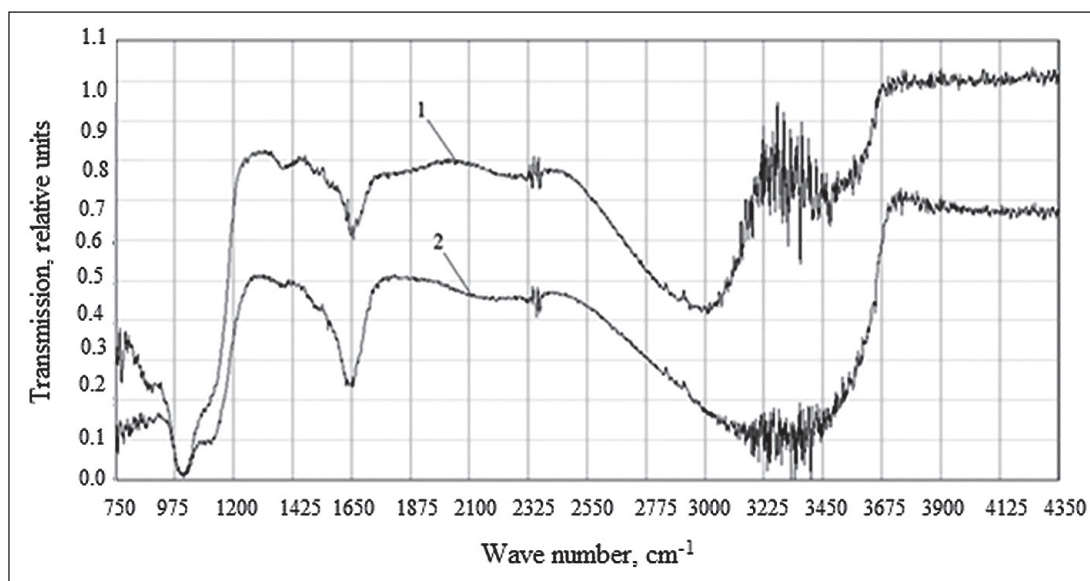


Fig. 5. IR spectra of potassium liquid glass (1) and potassium polysilicate solution (2) with a Nanosil 30 sol content of 15%

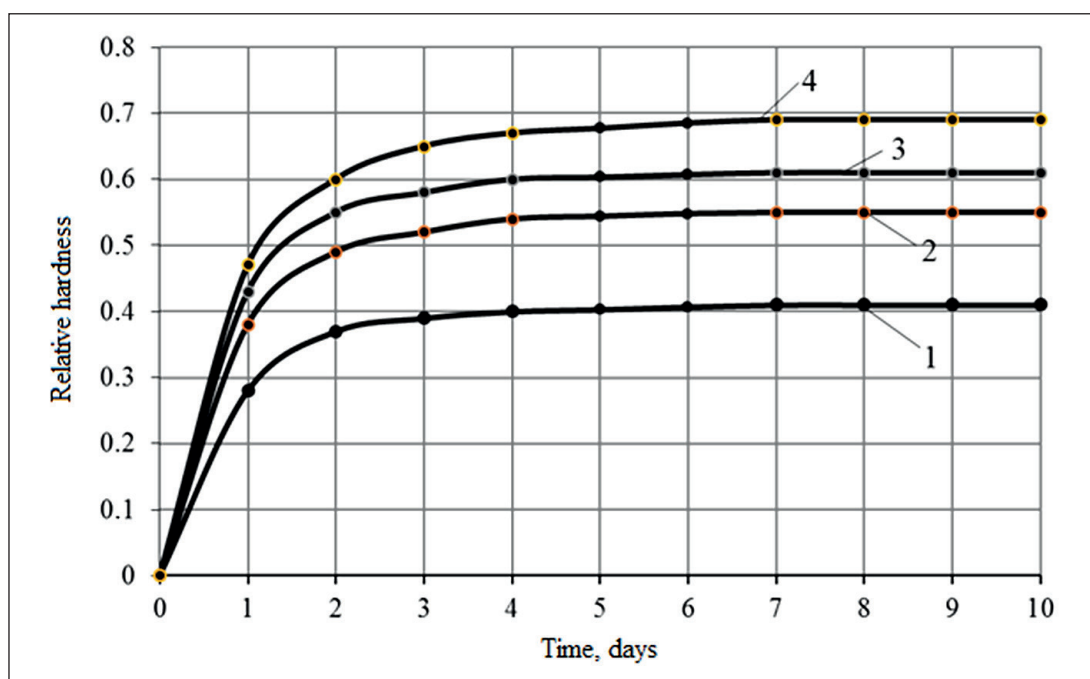


Fig. 6. Change in time of the relative hardness of films based on polysilicate solutions:
1 – potassium liquid glass; 2 – potassium liquid glass + 5% sol; 3 – potassium liquid glass + 10% sol; 4 – potassium liquid glass + 15% sol

characterize the stretching vibrations of Si–(OH) hydroxyls [16–18].

Coatings based on polysilicate solutions are characterized by faster curing. Figure 6 shows the curing kinetics of a coating, which is characterized by a change in relative hardness. At the age of 24 hours, the relative hardness of the film based on the control composition (without sol)

is 0.28, and with the addition of Nanosil 20 sol in the amount of 5, 10, 15% by weight of liquid glass, respectively, 0.38; 0.43, 0.47. The curing process ends after 7 days.

Films based on polysilicate solutions are characterized by the manifestation of a scale factor [20]. With an increase in the thickness of the coating, a decrease in relative hardness is observed (Fig. 7).

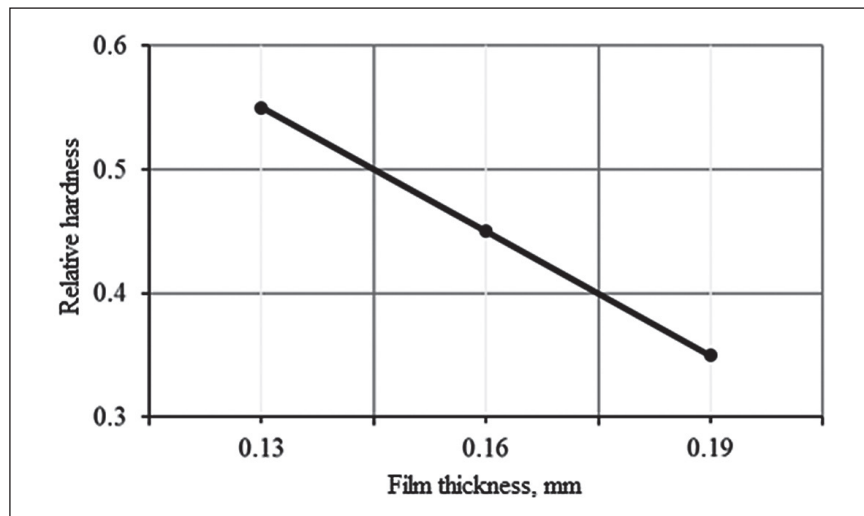


Fig. 7. Influence of the coating thickness on the change in the relative hardness of the films

As can be seen from the obtained experimental data, with an increase in the thickness of the polymer coating from 0.1 to 0.3 mm, the relative hardness decreases from 0.6 to 0.48 MPa. There is a manifestation of the scale factor. An analysis of the obtained dependence of the relative hardness of coatings on their thickness shows that the relative hardness decreases linearly with an increase in the thickness of the polymer coating. The resulting dependence is described by the equation:

$$y = a + bx, \quad (4)$$

where a , b are material constants.

The calculated dependence of the relative hardness of films based on a polysilicate solution on their thickness is obtained, which has the form:

$$y = 0.983 - 3.333x. \quad (5)$$

To assess the strength characteristics, free films were studied. It has been established that films based on polysilicate solutions have a higher cohesive strength. It was found that the tensile strength of a film based on potassium liquid glass is $R_p = 0.39$ MPa, and the tensile strength of a film based on a polysilicate solution (15% Nanosil 20) is 1.14 MPa (Fig. 8). Increase in strength,

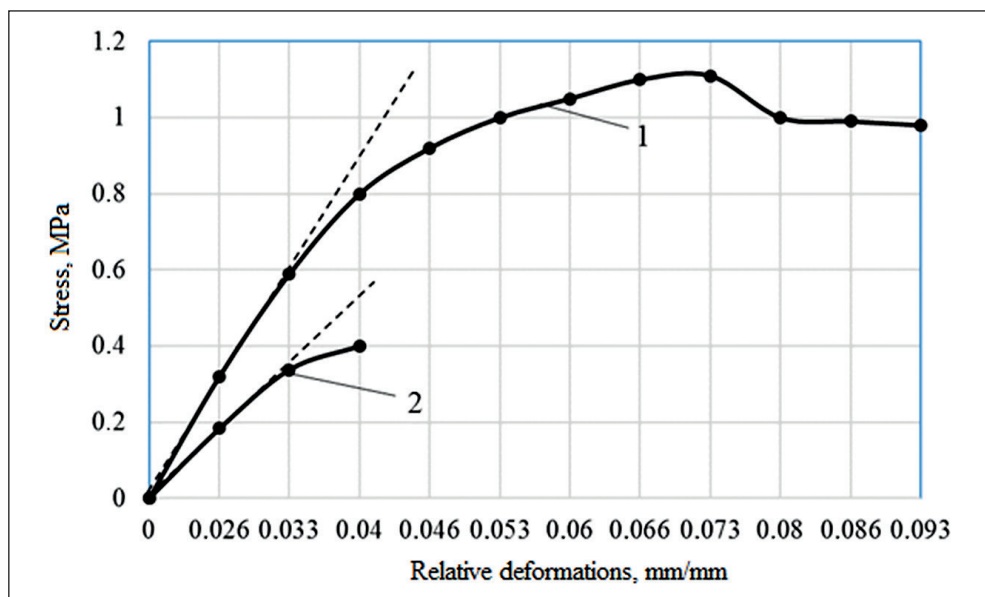


Fig. 8. Change in relative strain during stretching of films: 1 – liquid glass with 15% content of Nanosil 30; 2 – liquid glass

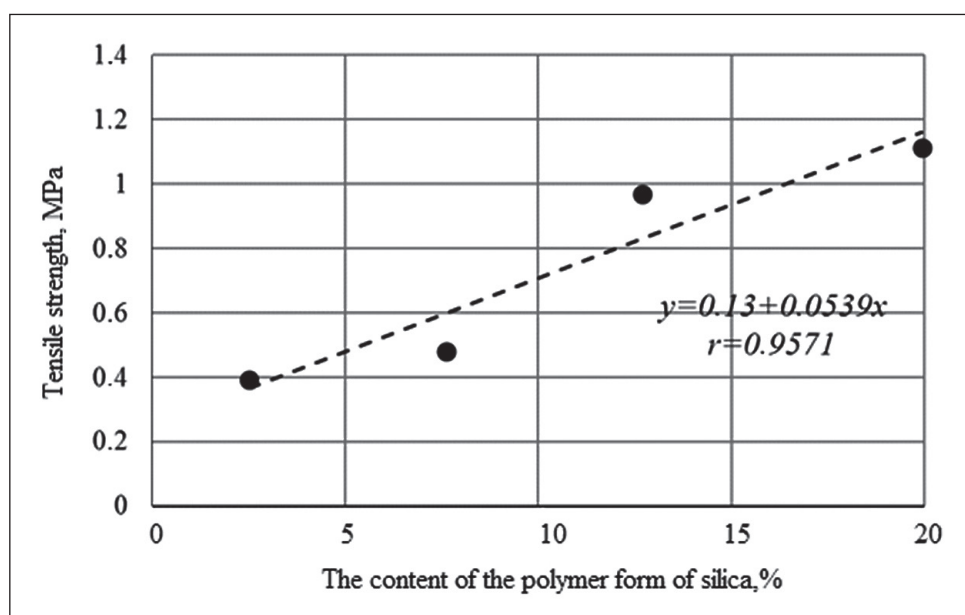


Fig. 9. Dependence of the tensile strength of films based on potassium polysilicate solution on the content of silicic acid in the polymer form γ -SiO₂

in our opinion, is due to an increase in the proportion of high-polymer fractions of silicon-oxygen anions (SOA) in the structure of the polysilicate binder compared to liquid glass.

The modulus of elasticity of a film based on a polysilicate solution is $0.05 \cdot 10^4$ MPa, and on the basis of liquid glass it is $0.022 \cdot 10^4$ MPa.

Fig. 9 shows the dependence of tensile strength on the content of the polymer form of silica based on a polysilicate solution. It has been established that there is a cor-

relation between the content of γ -SiO₂ in the polysilicate solution and the tensile strength of the films

On the basis of a polysilicate binder, a sol-silicate paint was developed. Table 3 shows the properties of the sol-silicate paint and coatings based on it.

CONCLUSIONS

It has been established by the method of violation of total internal reflection and the molybdate method that the introduction of a silicic acid sol into liquid glass contributes to an increase in the proportion of high-polymer fractions of silicon-oxygen anions. It was revealed that the dependence of the content of silica in the monomeric form at the early stages of the interaction of the silicic acid sol with liquid glass is of an extreme nature.

It was found that films based on polysilicate solutions are characterized by faster curing. Films based on polysilicate solutions are characterized by the manifestation of a scale factor. With increasing coating thickness, a decrease in relative hardness is observed. The dependence of the relative hardness of films based on a polysilicate solution on their thickness is obtained.

It was found that films based on polysilicate solutions have a higher tensile strength compared to films based on liquid glasses. A linear relationship has been established between the tensile strength of films based on a polysilicate solution and the content of high-polymer fractions of silicon-oxygen anions γ -SiO₂ in it, due to an increase in the number of siloxane bonds.

Table 3

Technological and operational properties of sol-silicate paints and coatings based on them

The name of indicators	Values
Viscosity according to VZ-4, s	25–30
Density, kg/m ³	1400
Drying time up to degree 5 at 20°C, min, no more	41
Vapor permeability, g/(m ² • day) (GOST 33355-2015)	155
Tensile strength, MPa	2.30
Flammability group	Г1
Covering power, g/m ²	186.5
Frost resistance, brand	F35

REFERENCES

1. CAYMAN: Sol-silicate paint. Available from: <http://www.alligator.spb.ru/catalog/materialy-tm-kayman/zol-silikatnaya-kraska-tm-kayman>
2. Histolith Sol-Silikat. Sol-silicate paint. Available from: <http://www.caparol.ru/produkty/materialy-dlja-restavracii-pamjatnikov-arkhitektury/histolith/histolith-silikatnaja-programma/histolith-sol-silikat>
3. KEIM Soldalit. Sol silicate facade paint for universal use. Available from: <http://www.keim.com/ru-ru/produkcija/fasadnye-kraski/soldalit>
4. Prochnin. Sol silicate paint. Available from: <http://www.fridlender.ru/products/solsilicate/zol-silikatnaya-kraska-prochnin>
5. Killman E. *The stability of silica-aerosil-hydrosols under the influence of polymer adsorption. The effect of polymers on dispersion properties*. J. Eisenlauer. Tadros.1989. Th. F. London: Academic Press; 1982.
6. HDPE F 14. 1: 2: 4. 215-06 A technique for measuring the mass concentration of silicic acid (in terms of silicon) in drinking, surface and waste waters in a photometric method in the form of a yellow silica-molybdenum heteropolyacid. Center for Water Research and Control. SPb; 2006.
7. Grasshoff, K. On the determination of silica in seawater. *Deep-Sea Res.* 1964; 11(4): 74–81.
8. RD 52. 24. 433-2005. Mass concentration of silicon in surface waters of the land. MVI photometric method in the form of a yellow form of molybdosilicic acid. GU GUI; 2005.
9. Loganina V.I., Kislitsyna S.N., Mazhitov Y.B. Structure and Properties of the Modified Binding for Silicate Paints. *Materials Science Forum*. 2018; 931: 469–474. Available from: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.931.469>
10. Rao I.V., Ruckenstein E. Phase behavior of mixtures of sterically stabilized colloidal dispersions and free polymer. *Journal of Colloid and Interface Science*. 1985; 108(2): 389–402. Available from: [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(85\)90276-0](https://doi.org/10.1016/0021-9797(85)90276-0)
11. Loganina V.I., Mazhitov Y.B. Estimation of Rheological Properties of Sol Silicate Paint. *Materials Science Forum*. 2020; 992: 569–573. Available from: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.992.569>
12. Figovsky O., Borisov Yu., Beilin D. Nanostructured Binder for Acid-Resisting Building Materials. *Scientific Israel—Technological Advantages*. 2012; 14(1): 7–12. Available from: <https://doi.org/10.17265/2159-5348/2017.03.003>
13. Kudryavtsev P.G., Figovsky O.L. Nanocomposite organomineral hybrid materials. Part 3. *Nanotechnologies in Construction*. 2016;8(3): 16–49. Available from: <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2016-8-3-16-49>
14. Ayler R. *Silica Chemistry*. Part 1. M.: Mir; 1982.
15. Loganina V., Mazhitov Y., Skachkov Y. Assessment of the Structure of Polysilicate Binding with Added Glycerol. *Materials Science Forum*. 2020; 987: 15-19. Available from: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.987.15>
16. Figovsky O.L., Kudryavtsev P.G. Liquid glass and aqueous solutions of silicates as a promising basis for technological processes for obtaining new nanocomposite materials. *Engineering Bulletin of the Don*. 2014; 2.
17. Salimian S., Zadhoush A. Water-glass based silica aerogel: unique nanostructured filler for epoxy nanocomposites. *Journal of Porous Materials*. 2019; 26(6): 1755 – 1765. Available from: <https://doi.org/10.1007/s10934-019-00757-3>
18. Mazraeh-Shahi Z.T., Shoushtari A.M., Abdouss M., Bahramian A.R. Relationship analysis of processing parameters with micro and macro structure of silica aerogel dried at ambient pressure. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2013; 376: 30–37. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2013.04.039>
19. Duan Y., Jana S.C., Reinsel A.M., Lama B., Espe M.P.. Surface modification and reinforcement of silica aerogels using polyhedral oligomeric silsesquioxanes. *Langmuir*. 2012; 28 (43): 15362–15371. Available from: <https://doi.org/10.1021/la302945b>
20. Bartenev G.M., Zuev Yu.S. *Strength and fracture of highly elastic materials*. M., L.: Chemistry; 1964.

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Yulia A. Sokolova – Dr. Sci. (Eng.), Professor National Research Moscow State University of Civil Engineering, Moscow, Russia, inep_s@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-7333-0559>

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>

CONTRIBUTION OF THE AUTHORS

Sokolova Y.A. – writing an article, scientific editing of the text, identifying dependencies.

Loganina V.I. – 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 30.05.2022; approved after reviewing 13.09.2022; accepted for publication 19.09.2022.

Свойства связующего для золь-силикатной краски

Юлия Андреевна Соколова¹ , Валентина Ивановна Логанина^{2*} 

¹ Национальный исследовательский университет Московский государственный строительный университет, Москва, Россия

² Пензенский государственный университет архитектуры и строительства, Пенза, Россия

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

АННОТАЦИЯ: Введение. Связующее для золь-силикатных красок изготавливают на основе полисиликатного раствора, полученного на базе жидкого стекла и золя кремниевой кислоты. Технологический процесс создания полисиликатного связующего сложен, и не всегда удаётся достичь необходимых характеристик. В связи с этим, актуальным является разработка полисиликатного связующего и создание на его основе золь-силикатной краски. **Материалы и методы.** В работе применяли золь кремниевой кислоты Nanosil 20 и Nanosil 30, выпускаемые ГК «Промстеклоцентр». Применяли натриевое жидкое стекло с модулем $M = 2,78$, калиевое жидкое стекло с модулем $M = 3,29$ (ГОСТ 13078). Условную вязкость лакокрасочных составов определяли при помощи вискозиметра ВЗ-4 по ГОСТ 8420-74. «Материалы лакокрасочные. Методы определения условной вязкости». Предел прочности при растяжении (когезионную прочность) определяли по ГОСТ* 18299-72 «Материалы лакокрасочные. Метод определения предела прочности при растяжении, относительного удлинения при разрыве и модуля упругости» на разрывной машине ИР 5057-50. Силикатный модуль жидкого стекла определяли по методике, изложенной в ГОСТ 13078-81. Для изучения состава жидких стекол и полисиликатных растворов использовали молибдатный метод.

Результаты и обсуждение. Выявлено, что жидкое стекло и полисиликатный раствор являются типичными псевдопластическими телами. Добавление золя (повышение силикатного модуля) способствует увеличению доли высокополимерных фракций кремнекислородных анионов (ККА), причём с увеличением содержания золя доля полимерной формы кремнезёма возрастает. Установлено, что между содержанием кремнезёма в полимерной форме и прочностью при растяжении плёнок существует корреляционная зависимость, заключающаяся в том, что при увеличении содержания кремнезёма в полимерной форме наблюдается увеличение прочности при растяжении плёнок. **Выводы.** Установлено, что при увеличении количества вводимого золя кремниевой кислоты наблюдается снижение pH растворов при неизменной концентрации щелочи. Введение золя кремниевой кислоты приводит к изменению вязкости растворов. Введение золя кремниевой кислоты в жидкое стекло способствует увеличению доли высокополимерных фракций кремнекислородных анионов. Плёнки на основе полисиликатных растворов характеризуются более быстрым отверждением и обладают более высокой прочностью при растяжении по сравнению с плёнками на основе жидких стекол.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: золь-силикатная краска, полисиликатный раствор, кинетика отверждения, когезионная прочность.

БЛАГОДАРНОСТИ: Работа выполнялась в рамках выполнения гранта Отраслевого консорциума «Строительство и архитектура» на проведение фундаментальных и прикладных научных исследований (договор № 2/К от 16.05.2022 г.).

ДЛЯ ЦИТИРОВАНИЯ: Соколова Ю.А., Логанина В.И. Свойства связующего для золь-силикатной краски // Нанотехнологии в строительстве. 2022. Т.14, № 5. С. 363–372. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2022-14-5-363-372>. – EDN: LZCPXL.

ВВЕДЕНИЕ

Для отделки фасадов зданий широкое применение нашли лакокрасочные материалы. На рынке лакокрасочных материалов приобретают популярность золь-силикатные краски «Histolith Sol-Silikat» производства компании «Caparol» (Германия), «Alligator» (Германия) «KEIM Soldalit» (Германия) [1–3].

Краску «KEIM Soldalit» можно наносить не только на минеральные, но и на многочисленные органические основания. Из отечественных производителей золь-силикатной краски известна петербургская фирма «Фридлендеръ», выпускающая краску «Прочнинъ» [4]. Связующее для золь-силикатных красок изготавливают на базе кизельзоля и жидкого стекла. Полисиликатный раствор, образованный добавлени-

ем к золю кремневой кислоты жидкого стекла, состоит из уменьшившихся в размерах частиц исходного золя и высокодисперсной фазы гидратированного кремнезема с размерами частиц не выше 5–7 нм. Технологический процесс создания полисиликатного связующего на основе жидкого стекла сложен и не всегда удается достичь необходимых характеристик [5]. В связи с этим, актуальным является разработка полисиликатного связующего и создание на его основе золь-силикатной краски.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В работе применяли золь кремниевой кислоты Nanosil 20 и Nanosil 30, выпускаемые ПК «Промстеклоцентр». Применяли натриевое жидкое стекло с модулем $M=2,78$, калиевое жидкое стекло с модулем $M=3,29$ (ГОСТ 13078).

Условную вязкость лакокрасочных составов определяли при помощи вискозиметра ВЗ-4 по ГОСТ 8420-74 «Материалы лакокрасочные. Методы определения условной вязкости». Динамическую вязкость составов определяли в соответствии с формулой:

$$\eta_2/\eta_1 = t_2 \rho_2 / t_1 \rho_1, \quad (1)$$

где η_2 — динамическая вязкость исследуемого раствора, Па · с;

η_1 — динамическая вязкость воды, Па · с;

t_2 — время вытекания исследуемого раствора, с;

t_1 — время вытекания воды, с;

ρ_2 — плотность исследуемого раствора, г/см³;

ρ_1 — плотность воды, г/см³.

Кинематическая вязкость определяли по формуле:

$$\nu = \mu / \rho. \quad (2)$$

Силикатный модуль жидкого стекла определяли по методике, изложенной в ГОСТ 13078-81. Общее содержание кремнезема в связующих оценивали с помощью спектрофотометра UNICO 2100. Для изучения состава жидких стекол и полисиликатных растворов использовали молибдатный метод, основанный на различной скорости взаимодействия мономерных, олигомерных и полимерных анионов (ККА) с молибденовой кислотой [6–8]. Дополнительно для изучения состава полисиликатных растворов применяли метод нарушения полного внутреннего отражения, который обеспечивает исследование образцов с высоким коэффициентом поглощения. Использовали ИК-спектр ФСМ 1201 МНПВО (многократного нарушения полного внутреннего отражения) в спектральном диапазоне 750–4350 см⁻¹ [9].

Твердость (H), условные единицы, вычисляли по формуле:

$$H = t/t_1, \quad (3)$$

где t — время затухания колебаний маятника от 5° до 2° на испытуемом лакокрасочном покрытии, с;

t_1 — время затухания колебаний маятника от 5° до 2° на стеклянной пластинке («стеклянное число»), с.

Предел прочности при растяжении (когезионную прочность) определяли по ГОСТ 18299-72* «Материалы лакокрасочные. Метод определения предела прочности при растяжении, относительного удлинения при разрыве и модуля упругости» на разрывной машине ИР 5057-50.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Установлено, что введение кремнезоля к жидкому стеклу плотностью 1460 кг/м³ вызывает с течением времени гелеобразование. Так, при введении золя в количестве 5% от массы жидкого стекла начало гелеобразования наблюдалось спустя пять суток, а при добавлении 3% — спустя 7 суток хранения [10–13].

Анализ данных, приведенных на рис. 1, свидетельствует, что при увеличении содержания золя происходит снижение вязкости раствора, вызванное, очевидно, введением дополнительного количества воды, содержащейся в золе (рис. 1, кривая 1). Однако спустя 1 сутки хранения наблюдается некоторое возрастание вязкости полисиликатного раствора. При содержании золя в количестве 7% от массы жидкого стекла возрастание вязкости происходит спустя трое суток хранения (рис. 1, кривая 3). В возрасте более четырех суток хранения возрастание вязкости наблюдается при содержании золя в количестве 1% (рис. 1, кривая 4, 5).

Для обеспечения стабильности полисиликатного раствора в жидкое стекло добавляли гидроксид лития.

Использование золя в количестве 10–15% от массы жидкого стекла с модулем $M = 2,78$ позволяет получить полисиликатные растворы с модулем $M = 4,25–5,29$ [14]. Дополнительно определяли значение динамической и кинематической вязкости полисиликатных растворов. Результаты приведены в табл. 1.

Анализ данных, приведенных в табл. 1, свидетельствует, что добавление 15% золя кремневой кислоты Nanosil 20 в состав жидкого стекла приводит к уменьшению динамической вязкости на 13%. Установлено, что при увеличении количества вводимого золя кремниевой кислоты наблюдается снижение pH полисиликатных растворов при неизменной

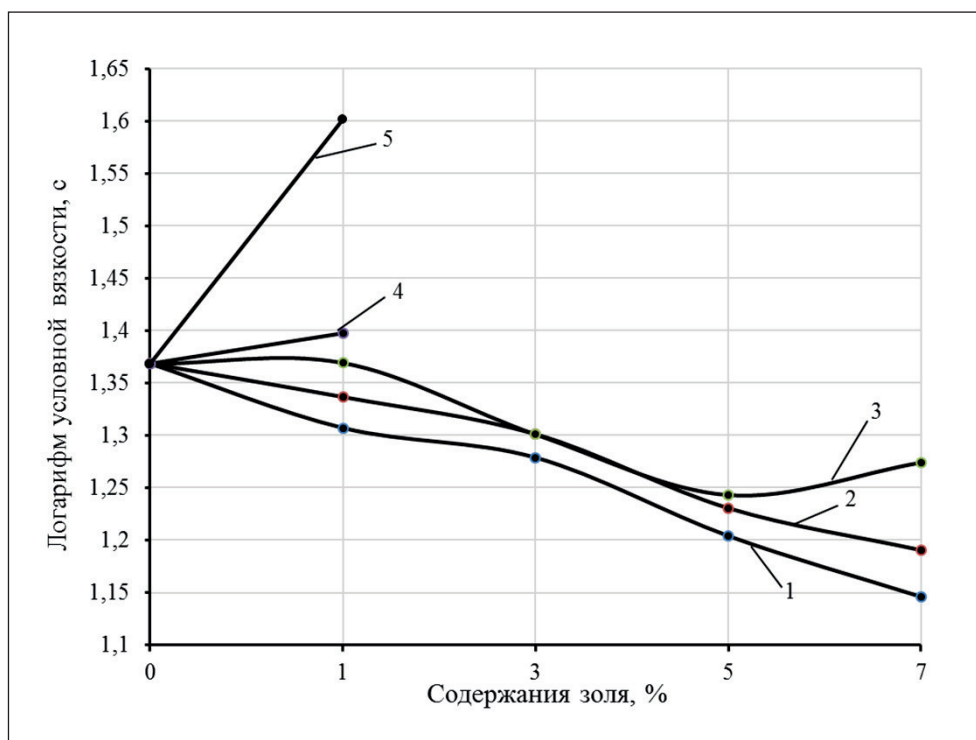


Рис. 1. Изменение вязкости натриевого полисиликатного раствора в зависимости от содержания золя кремниевой кислоты (Nanosil 20): 1 — после приготовления; 2 — через сутки; 3 — через 3 суток; 4 — через 5 суток; 5 — через 7 суток

Таблица 1

Влияние добавки золя кремниевой кислоты на реологические свойства жидкого стекла

Жидкое стекло + золь кремниевой кислоты	Содержание золя, %	Плотность раствора, кг/м ³	Вязкость раствора, с	Динамическая вязкость, Па · с · 10 ⁻⁶	Кинематическая вязкость, м ² /с 10 ⁻⁶
Жидкое стекло	0	1348	8,72	1,573	1,172
Nanosil 20					
Состав 1	5	1333	7,98	1,426	1,070
Состав 2	10	1325	7,74	1,375	1,038
Состав 3	15	1316	7,56	1,334	1,014
Nanosil 30					
Состав 4	5	1340	8,09	1,454	1,085
Состав 5	10	1331	7,69	1,372	1,031
Состав 6	15	1325	7,71	1,371	1,034

концентрации щелочи. Так, при содержании золя кремниевой кислоты в количестве 5% от массы калиевого жидкого стекла pH составляет 11,41, а при содержании золя кремниевой кислоты в количестве 15% — 10,97, в то время как у контрольного состава (без добавления золя) pH = 12,68. Аналогичные закономерности характерны и для натриевого жидкого стекла.

Установлено, что pH раствора с добавкой золя кремниевой кислоты непрерывно изменяется (рис. 2). После смешивания жидкого стекла и золя кремниевой кислоты pH выше, чем на более поздних стадиях. Устойчивое состояние раствора соответствует 27–30 часам.

Реологические свойства полисиликатных растворов оценивались также по показателям предельного

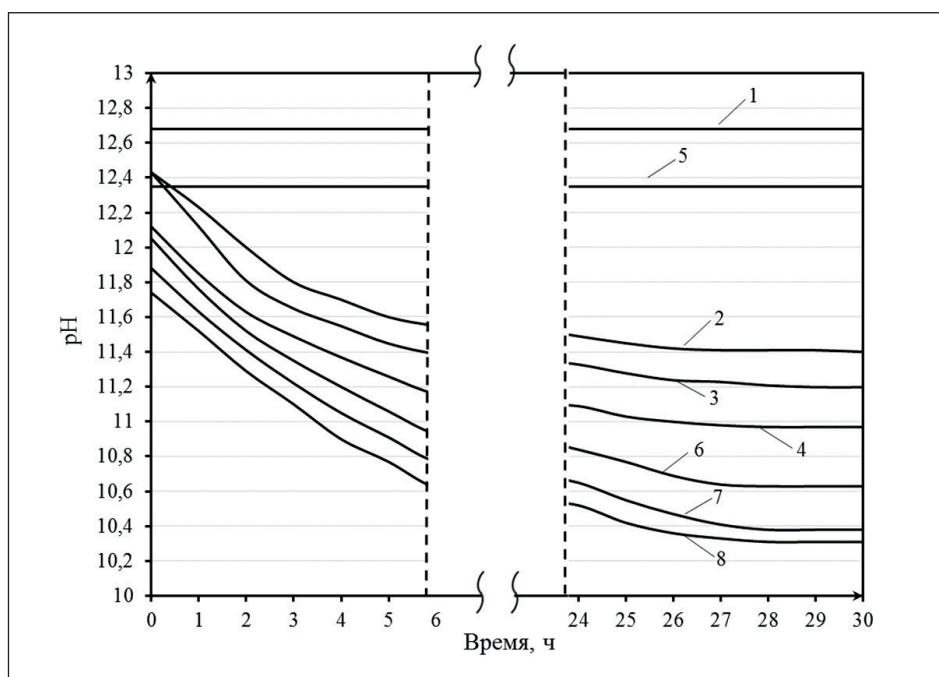


Рис. 2. Кинетика изменения pH полисиликатных растворов: 1 – калиевое жидкое стекло; 2 – калиевое жидкое стекло + 5% Nanosil 20; 3 – калиевое жидкое стекло + 10% Nanosil 20; 4 – калиевое жидкое стекло + 15% Nanosil 20; 5 – натриевое жидкое стекло; 6 – натриевое жидкое стекло + 5% Nanosil 20; 7 – натриевое жидкое стекло + 10% Nanosil 20; 8 – натриевое жидкое стекло + 15% Nanosil 20

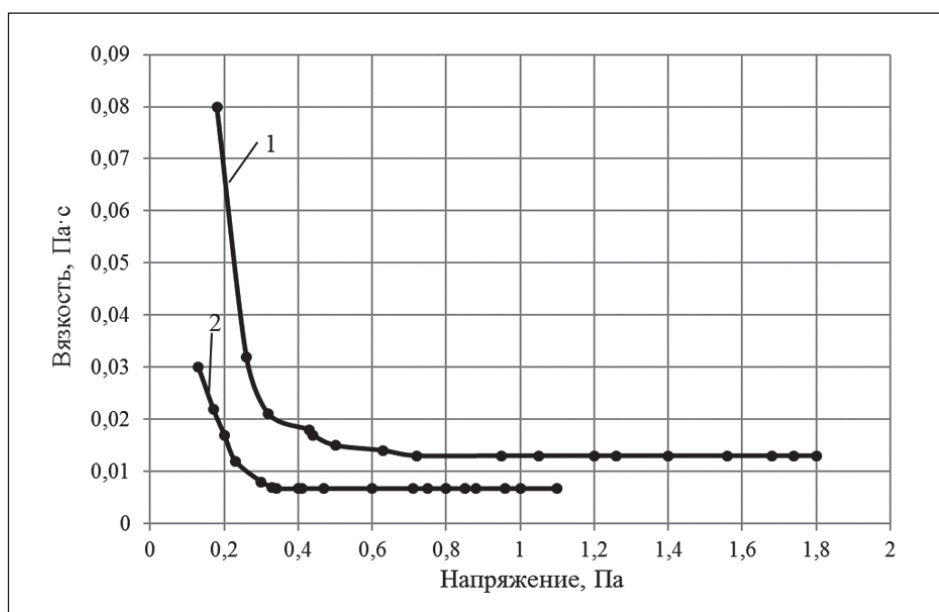


Рис. 3. Реологические кривые течения исследуемых систем: 1 – калиевое жидкое стекло; 2 – калиевый полисиликатный раствор

напряжения сдвига с помощью прибора Reotest-2. Результаты исследований приведены на рис. 3.

Выявлено, что все системы являются типичными псевдопластическими телами. В области медленного течения вязкость натриевого жидкого стекла посте-

пенно снижается с ростом напряжения сдвига, после чего, начиная с напряжения сдвига около 14–16 Па, устанавливается режим ньютоновского течения, характеризующийся значениями вязкости от 0,1 Па·с (натриевый полисиликатный раствор) до 0,28 Па·с

(натриевое жидкое стекло) (рис. 3). Аналогичные закономерности характерны и для калиевого жидкого стекла и калиевого полисиликатного раствора.

Анализ данных, приведенных на рис. 3, свидетельствует, что полисиликатные растворы характеризуются меньшим значением напряжения P_m , после которого растворы приобретают свойства ньютоновской жидкости. Так, у натриевого полисиликатного раствора значение напряжения P_m составляет $P_m = 0,1 \text{ Па} \cdot \text{с}$, а у натриевого жидкого стекла – $0,28 \text{ Па} \cdot \text{с}$. Для калиевого полисиликатного раствора значение P_m составляет $P_m = 0,07 \text{ Па} \cdot \text{с}$. Выявлено, что добавление золя (повышение силикатного модуля) способствует увеличению доли высокополимерных фракций кремнекислородных анионов (ККА), причем с увеличением содержания золя доля полимерной формы кремнезема возрастает. Так, при введении золя кремниевой кислоты Nanosil 20 в ко-

личестве 5% от массы жидкого стекла увеличивается содержание полимерной формы кремнезема $\gamma\text{-SiO}_2$ до 5,55%, в количестве 15% – до 12,1%, в то время как в исходном составе (без добавки золя) – 2,78%. В калиевом полисиликатном растворе содержание полимерной формы кремнезема $\gamma\text{-SiO}_2$ составляет 19,93% при содержании золя 15% [15, 16]. Результаты исследований приведены в табл. 2.

Зависимость содержания кремнезема $\alpha\text{-SiO}_2$ на ранних стадиях взаимодействия золя с жидким стеклом носит экстремальный характер. Максимальное содержание $\alpha\text{-SiO}_2$ наблюдается спустя 60 минут в зависимости от вида жидкого стекла и количества введенного золя [17–19]. Так, спустя 60 минут содержание кремнезема $\alpha\text{-SiO}_2$ в натриевом полисиликатном растворе составляет 18,54% при содержании 5% золя, а в калиевом полисиликатном растворе 6,97% при содержании 5% золя (рис. 4, табл. 2).

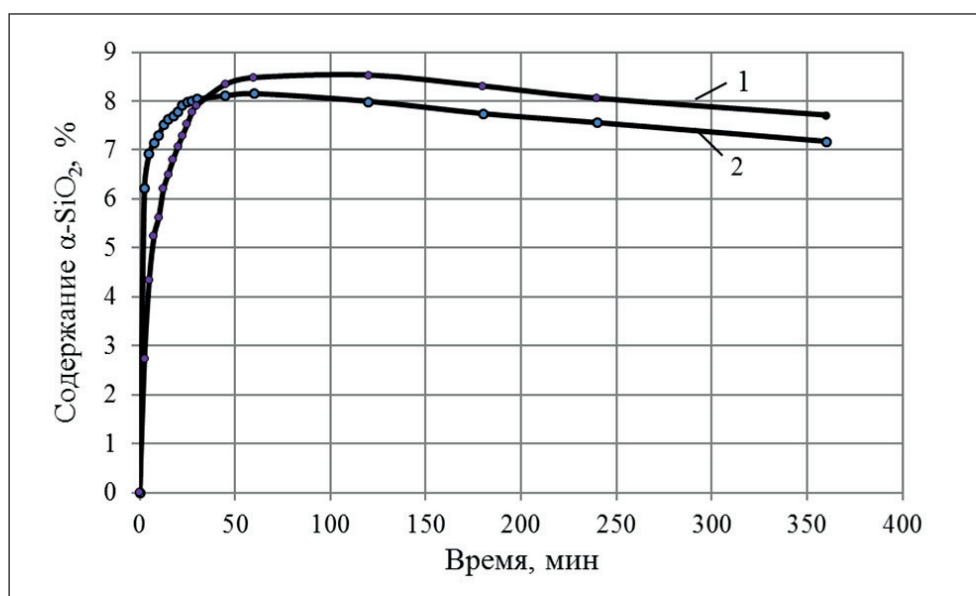


Рис. 4. Кинетика изменения содержания $\alpha\text{-SiO}_2$ в калиевом полисиликатном растворе: 1 – содержание золя Nanosil 20 – 10%; 2 – содержание золя Nanosil 20 – 15%

Таблица 2

Изменение коллоидно-химического состояния кремнезема в зависимости от содержания золя кремниевой кислоты

Содержание золя, %	Натриевое жидкое стекло			Калиевое жидкое стекло		
	Общее содержание кремнезема SiO_2 , %	Содержание $\alpha\text{-SiO}_2 + \beta\text{-SiO}_2$, %	Содержание $\gamma\text{-SiO}_2$, %	Общее содержание кремнезема SiO_2 , %	Содержание $\alpha\text{-SiO}_2 + \beta\text{-SiO}_2$, %	Содержание $\gamma\text{-SiO}_2$, %
0	23,72	20,93	2,78	21,9	19,38	2,51
5	25,83	20,28	5,55	26,21	18,61	7,6
10	28,12	19,79	8,33	30,39	17,71	12,68
15	30,57	18,83	12,10	34,93	15,00	19,93

На рис. 5 представлен ИК-спектр калиевого жидкого стекла и калиевого полисиликатного раствора в спектральном диапазоне $750\text{--}4350\text{ см}^{-1}$. Из рис. 5 видно, что исследуемый калиевый полисиликатный раствор имеет ряд характерных полос поглощения, которые в спектральном диапазоне $1000\text{--}1250\text{ см}^{-1}$ отвечают колебаниями Si–O–Si связей. Углубление

1095 см^{-1} соответствует колебаниям Si–O–Si. Сдвиг полосы в область более высоких частот по сравнению с жидким стеклом (1082 см^{-1}) свидетельствует о большей степени полимеризации и увеличении числа силоксановых связей. Отражения в области $980\text{--}880\text{ см}^{-1}$ характеризуют валентные колебания Si–(OH) гидроксидов.

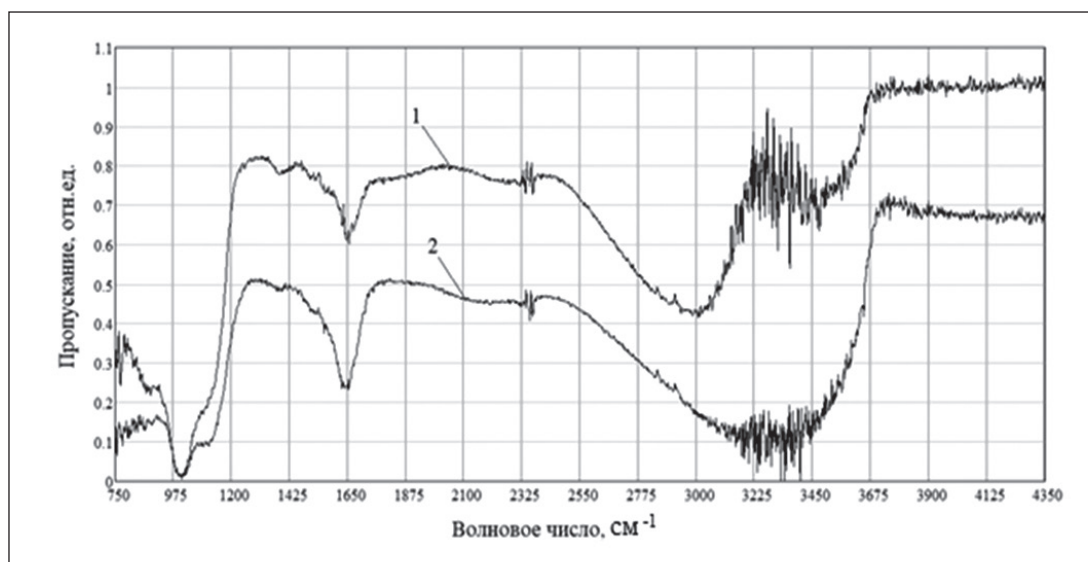


Рис. 5. ИК-спектры калиевого жидкого стекла (1) и калиевого полисиликатного раствора (2) с содержанием золя Nanosil 30 в количестве 15%

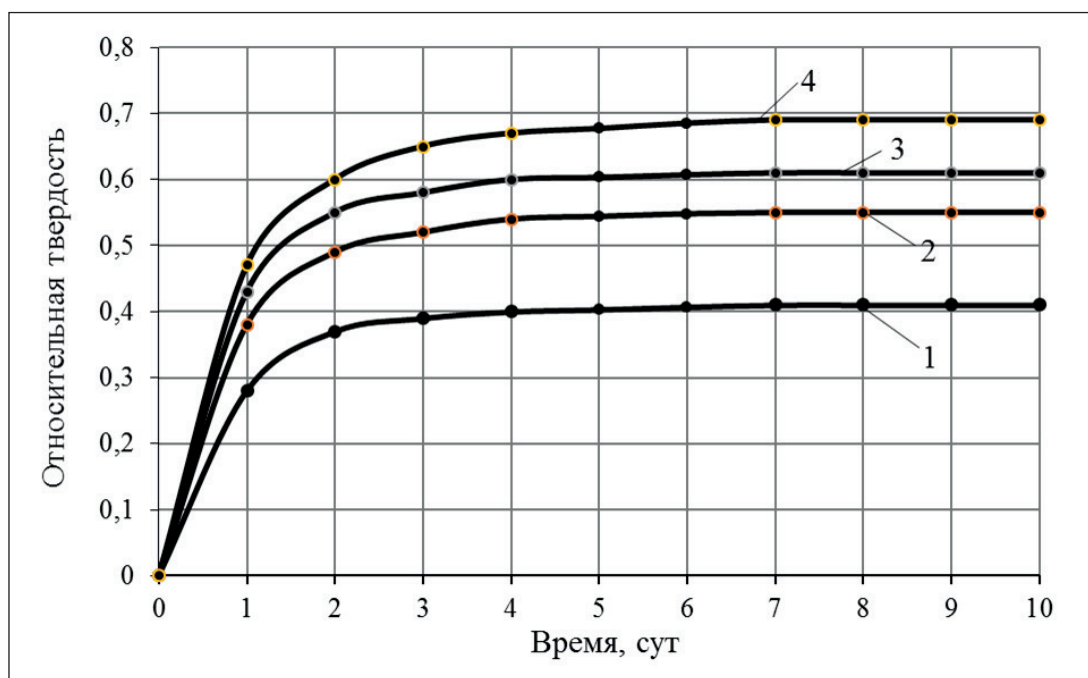


Рис. 6. Изменение во времени относительной твердости пленок на основе полисиликатных растворов: 1 – калиевое жидкое стекло; 2 – калиевое жидкое стекло +5% золя; 3 – калиевое жидкое стекло +10% золя; 4 – калиевое жидкое стекло +15% золя

Покрyтия на основе полисиликатных растворов характеризуются более быстрым отверждением. На рис. 6 показана кинетика отверждения покpытия, которая характеризуется изменением относительной твердости. В возрасте 24 часов относительная твердость пленки на основе контрольного состава (без золя) составляет 0,28, а с добавлением золя Nanosil 20 в количестве 5, 10, 15% от массы жидкого стекла соответственно 0,38; 0,43; 0,47. Процесс отверждения заканчивается спустя 7 суток.

Для пленок на основе полисиликатных растворов характерно проявление масштабного фактора.

С увеличением толщины покpытия наблюдается снижение относительной твердости (рис. 7).

Как видно из полученных экспериментальных данных, с увеличением толщины полимерного покpытия с 0,1 до 0,3 мм относительная твердость снижается с 0,6 до 0,48 МПа. Имеет место проявление масштабного фактора [20]. Анализ полученной зависимости относительной твердости покpытий от их толщины показывает, что относительная твердость с увеличением толщины полимерного покpытия уменьшается по линейному закону. Полученная зависимость описывается уравнением:

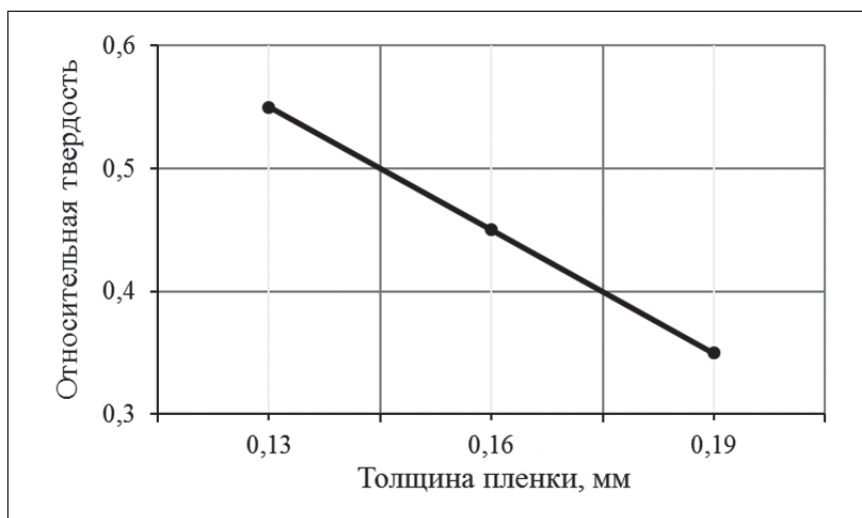


Рис. 7. Влияние толщины покpытия на изменение относительной твердости пленок

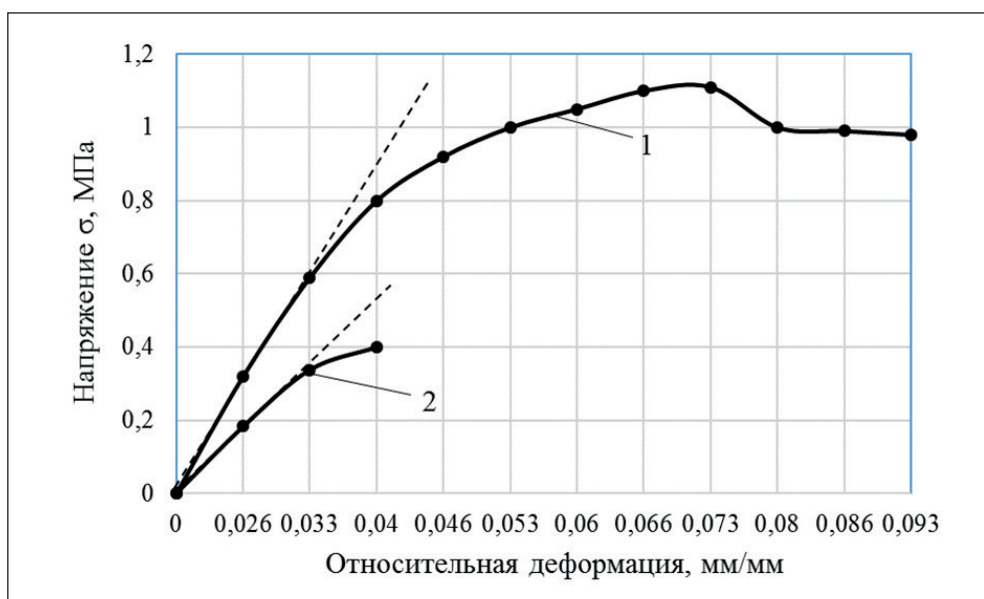


Рис. 8. Изменение относительной деформации при растяжении пленок: 1 – жидкое стекло с 15% содержанием Nanosil 30; 2 – жидкое стекло

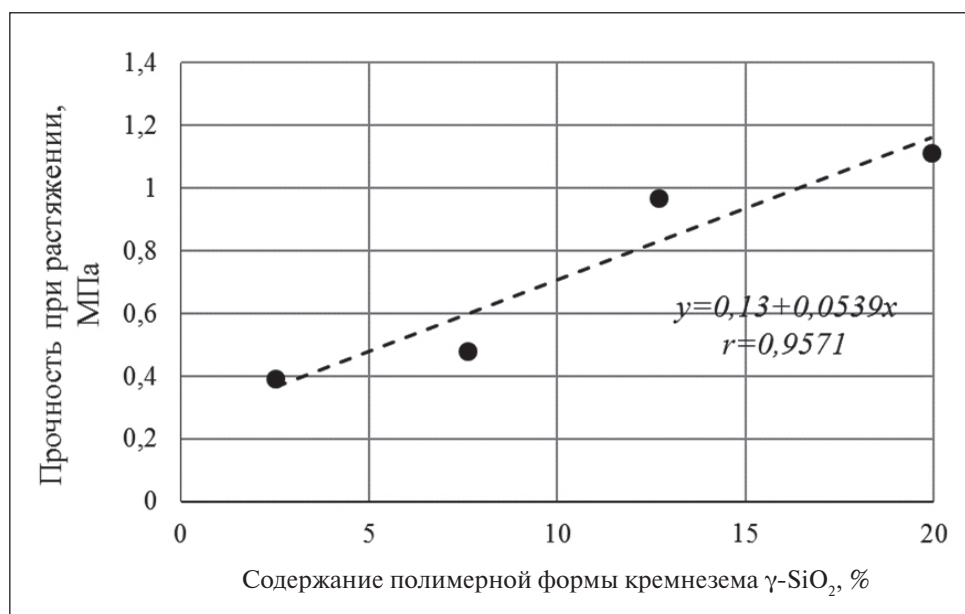


Рис. 9. Зависимость прочности при растяжении пленок на основе калиевого полисиликатного раствора от содержания кремниевой кислоты в полимерной форме γ -SiO₂

$$y = a + bx, \quad (4)$$

где a, b — константы материала.

Получена расчетная зависимость относительной твердости пленок на основе полисиликатного раствора от их толщины, которая имеет вид:

$$y = 0,983 - 3,333x. \quad (5)$$

Для оценки прочностных характеристик исследовали свободные пленки. Установлено, что пленки на основе полисиликатных растворов обладают более высокой когезионной прочностью. Выявлено, что прочность при растяжении пленки на основе калиевого жидкого стекла составляет $R_p = 0,39$ МПа, а прочность при растяжении пленки на основе полисиликатного раствора (15% Nanosil 20) — 1,14 МПа (рис. 8). Увеличение прочности, на наш взгляд, обусловлено увеличением доли высокополимерных фракций кремнекислородных анионов (ККА) в структуре полисиликатного связующего по сравнению с жидким стеклом.

Модуль упругости пленки на основе полисиликатного раствора составляет $0,05 \cdot 10^4$ МПа, а на основе жидкого стекла — $0,022 \cdot 10^4$ МПа. На рис. 9 представлена зависимость прочности при растяжении от содержания полимерной формы кремнезема на основе полисиликатного раствора. Установлено, что между содержанием γ -SiO₂ в полисиликатном растворе и прочностью при растяжении пленок существует корреляционная зависимость, заключающаяся в том, что при увеличении содержания

Таблица 3

Технологические и эксплуатационные свойства
золь-силикатных красок и покрытий на их основе

Наименование показателей	Значения
Условная вязкость по ВЗ-4, с	25–30
Плотность, кг/м ³	1400
Время высыхания до степени 5 при 20°C, мин, не более	41
Паропроницаемость, г/(м ² • сут) (ГОСТ 33355-2015)	155
Прочность на растяжение, МПа	2,30
Группа горючести	Г1
Укрывистость, г/м ²	186,5
Морозостойкость, марка	F35

кремнезема в полимерной форме γ -SiO₂ наблюдается увеличение прочности при растяжении пленок.

На основе полисиликатного связующего разработана золь-силикатная краска. В табл. 3 приведены значения свойств золь-силикатной краски и покрытий на ее основе.

ВЫВОДЫ

Предложено использовать в качестве связующего при изготовлении силикатных красок полисиликатные растворы, полученные смешением жидкого

стекла и золя кремниевой кислоты. Установлено, что при увеличении количества вводимого золя кремниевой кислоты наблюдается снижение pH растворов при неизменной концентрации щелочи. Введение золя кремниевой кислоты приводит к изменению вязкости растворов.

Методом нарушения полного внутреннего отражения и молибдатным методом установлено, что введение золя кремниевой кислоты в жидкое стекло способствует увеличению доли высокополимерных фракций кремнекислородных анионов. Выявлено, что зависимость содержания кремнезема в мономерной форме на ранних стадиях взаимодействия золя кремниевой кислоты с жидким стеклом носит экстремальный характер. Выявлено, что пленки на основе полисиликатных растворов характеризуются

более быстрым отверждением. Для пленок на основе полисиликатных растворов характерно проявление масштабного фактора. С увеличением толщины покрытия наблюдается снижение относительной твердости. Получена зависимость относительной твердости пленок на основе полисиликатного раствора от их толщины.

Выявлено, что пленки на основе полисиликатных растворов обладают более высокой прочностью при растяжении по сравнению с пленками на основе жидких стекол. Установлена линейная зависимость между прочностью при растяжении пленок на основе полисиликатного раствора и содержанием в нем высокополимерных фракций кремнекислородных анионов γ -SiO₂, обусловленная увеличением числа силоксановых связей.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Кайман: золь-силикатная краска [Электронный ресурс]: Режим доступа: <http://www.alligator.spb.ru/catalog/materialy-tm-kayman/zol-silikatnaya-kraska-tm-kayman>
2. Histolith Sol-Silikat. Sol-silicate paint. Available from: <http://www.caparol.ru/produkty/materialy-dlja-restavracii-pamjatnikov-arkhitektury/histolith/histolith-silikatnaja-programma/histolith-sol-silikat>
3. KEIM Soldalit. Sol silicate facade paint for universal use. Available from: <http://www.keim.com/ru-ru/produkcija/fasadnye-kraski/soldalit>
4. Прочнинь. Золь-силикатная краска [Электронный ресурс]: Режим доступа: <http://www.fridlender.ru/products/solsilicate/zol-silikatnaya-kraska-prochnin>
5. Killman E. *The stability of silica-aerosil-hydrosols under the influence of polymer adsorption. The effect of polymers on dispersion properties*. J. Eisenlauer. Tadros. 1989. Th. F. London: Academic Press; 1982.
6. HDPE F 14. 1: 2: 4. 215-06 A technique for measuring the mass concentration of silicic acid (in terms of silicon) in drinking, surface and waste waters in a photometric method in the form of a yellow silica-molybdenum heteropolyacid. Center for Water Research and Control. SPb; 2006.
7. Grasshoff K. On the determination of silica in seawater. *Deep-Sea Res.* 1964; 11(4): 74–81.
8. RD 52. 24. 433-2005. Mass concentration of silicon in surface waters of the land. MVI photometric method in the form of a yellow form of molybdosilicic acid. GU GUI; 2005.
9. Loganina V.I., Kislitsyna S.N., Mazhitov Y.B. Structure and Properties of the Modified Binding for Silicate Paints. *Materials Science Forum*. 2018; 931: 469–474. Available from: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.931.469>
10. Rao I.V., Ruckenstein E. Phase behavior of mixtures of sterically stabilized colloidal dispersions and free polymer. *Journal of Colloid and Interface Science*. 1985; 108(2): 389–402. Available from: [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(85\)90276-0](https://doi.org/10.1016/0021-9797(85)90276-0)
11. Loganina V.I., Mazhitov Y.B. Estimation of Rheological Properties of Sol Silicate Paint. *Materials Science Forum*. 2020; 992: 569–573. Available from: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.992.569>
12. Figovsky O., Borisov Yu., Beilin D. Nanostructured Binder for Acid-Resisting Building Materials. *Scientific Israel—Technological Advantages*. 2012; 14(1): 7–12. Available from: <https://doi.org/10.17265/2159-5348/2017.03.003>
13. Кудрявцев П.Г., Фиговский О.Л. Нанокompозитные органоминеральные гибридные материалы. Часть 3 // Нанотехнологии в строительстве. 2016. Т. 8, № 3. 16–49. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2016-8-3-16-49>
14. Айлер Р. Химия кремнезема: пер. с англ. ч. 1. М.: Мир, 1982. 416 с.
15. Loganina V., Mazhitov Y., Skachkov Y. Assessment of the Structure of Polysilicate Binding with Added Glycerol. *Materials Science Forum*. 2020; 987: 15–19. Available from: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.987.15>

16. Фиговский О.Л., Кудрявцев П.Г. Жидкое стекло и водные растворы силикатов как перспективная основа технологических процессов получения новых нанокomпозиционных материалов // Инженерный вестник Дона. 2014. 2.

17. Salimian S., Zadhoush A. Water-glass based silica aerogel: unique nanostructured filler for epoxy nanocomposites. *Journal of Porous Materials*. 2019; 26(6): 1755 – 1765. Available from: <https://doi.org/10.1007/s10934-019-00757-3>

18. Mazraeh-Shahi Z.T., Shoushtari A.M., Abdouss M., Bahramian A.R. Relationship analysis of processing parameters with micro and macro structure of silica aerogel dried at ambient pressure. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2013; 376: 30–37. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2013.04.039>

19. Duan Y., Jana S.C., Reinsel A.M., Lama B., Espe M.P. Surface modification and reinforcement of silica aerogels using polyhedral oligomeric silsesquioxanes. *Langmuir*. 2012; 28 (43): 15362–15371. Available from: <https://doi.org/10.1021/la302945b>

20. Бартенов Г.М., Зуев Ю.С. Прочность и разрушение высокоэластических материалов. М., Л.: Химия, 1964. 388 с.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Соколова Юлия Андреевна – доктор технических наук, профессор Национального исследовательского университета Московского государственного строительного университета, Москва, Россия, inper_s@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-7333-0559>

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>

ВКЛАД АВТОРОВ

Соколова Ю.А. – написание статьи, научное редактирование текста, выявление зависимостей.

Логанина В.И. – 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 30.05.2022; одобрена после рецензирования 13.09.2022; принята к публикации 19.09.2022.

Development of environmentally friendly PVC compositions

Albina R. Maskova* , Gulnara U. Yarmukhametova , Diana F. Kinzyabulatova , Lyubov Z. Rolnik 

Ufa State Petroleum Technological University, Ufa, Bashkortostan Republic, Russia

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

ABSTRACT: Introduction. Polyvinyl chloride (PVC) is one of the most important polymers in the economy. Due to its versatility, this material is now found in a wide variety of products used in everyday life. A wide range of physical and mechanical properties is given to it by the use of additives, the main of which are plasticizers. The most common in terms of consumption are orthophthalic acid esters, in particular, dibutyl phthalate (DBP), dioctyl phthalate (DOP), diisononyl phthalate (DINP), diisodecyl phthalate (DIDP). Phthalates are well combined with polymers, give them high physical and mechanical properties, therefore plastic compounds based on them are widely used in the construction sector, engineering, as well as in agriculture and in everyday life. Numerous studies of products made from plasticized PVC, conducted in different countries, have established the adverse effects of DOP on human health, which led to the limitation of its areas of application. Legislative bans and growing consumer pressure are forcing PVC compound manufacturers to look for an environmentally friendly replacement for DOP. **Methods and materials.** In this research work, the possibility of creating more environmentally friendly PVC compounds using a mixture of plasticizers: industrial dioctyl phthalate and diisononyl phthalate and dibutoxyethyl phthalate (DBOEP) developed by us was studied. The choice of the plasticizers is based on the fact that DINP and DBOEP, in contrast to dioctyl phthalate, belong to the 3rd hazard class. **Results and discussion.** In the course of the correlation-regression analysis, a close functional relationship was obtained between the additives used and the characteristics of PVC, which was confirmed by the calculated coefficient of determination. Using the method of nonlinear programming applied to the constructed third-order polynomial dependencies, it was found that in the basic PVC composition formulation it is promising to replace up to 25 wt.h. DOP on DINP plasticizer. The joint use of industrial plasticizers DOP and DINP, as well as the developed DBOEP in the formulation of PVC compositions, indicates an increase in plasticity and manufacturability. This can probably be explained by the synergistic effect of the studied plasticizers. The dependence of the properties and content of plasticizers DBOEP and DINP in the form of a second-order surface was studied on the basis of the obtained experimental data, the level lines of the constructed function of two variables were studied, as a result of which it was found that the greatest effect is achieved at a dosage of: DOP – 25 wt.h., DINP – 5 wt.h. and DBOEP – 20 wt.h. **Conclusion.** The obtained research results show that the proposed formulation of the PVC composition makes it possible to reduce the toxicity of the plasticizers used by 50 % and improve the physical, mechanical and technological characteristics of the compounds.

KEYWORDS: diisononyl phthalate, dioctyl phthalate, correlation, optimization methods, non-linear programming, elongation at break, PVC compound, plasticizer, melt flow rate, polyvinyl chloride, tear strength, regression, thermal stability, orthophthalic acid ester.

FOR CITATION: Maskova A.R., Yarmukhametova G.U., Kinzyabulatova D.F., Rolnik L.Z. Development of environmentally friendly PVC compositions. *Nanotechnologies in Construction*. 2022; 14(5): 373–380. Available from: <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2022-14-5-373-380>. – EDN: KZLPZZ.

INTRODUCTION

Modern industry has been constantly requiring improvement of the technical and consumer properties of polymeric materials for the manufacture of a wide range of products. Therefore, research works on the preparation and study of the properties of new polymer composites based on known large-tonnage polymers are relevant [1–5].

One of the most commonly used bulk polymers in industry is polyvinyl chloride (PVC). Both unplasticized and plasticized PVC are used in a variety of ways for the production of building and finishing products, packaging materials for food and pharmaceutical products, plastic compounds for light industry and in many other areas of consumer and industrial goods production [6–12].

When obtaining plasticized PVC, various plasticizers are used, which impart plasticity and elasticity during

processing and operation. Both the additives simplify the dispersion of the mixture components, lower the temperature of the technological processing of polymer compositions, increase the frost resistance of plastic compounds, but can adversely affect heat resistance. Some types of plasticizers are able to increase the fire, light and heat resistance of polymer composites.

About 100 different plasticizers are currently produced worldwide and only 50 of them are commercially important, while 80% of the global market for these additives is accounted for by seven plasticizers. Most of them (100–150 items) are phthalate type plasticizers, and in most cases orthophthalic acid esters are used, such as dibutyl phthalate (DBP), di-(2-ethylhexyl) phthalate (dioctyl phthalate or DOP), diisononyl phthalate (DINP) and diisodecyl phthalate (DIDP), because of the three existing isomeric forms of phthalic acid (orthophthalates, isophthalates, terephthalates), the former are the most popular due to availability, low cost and high modifying properties [13–24]. In this regard, it is not surprising that the interest of researchers in studying the possibilities of expanding the range of orthophthalic acid ester plasticizers does not weaken at the present time.

DOP has optimal plasticizing properties at a low cost and today remains the standard international plasticizer for PVC, the requirements for other plasticizers are consistent with the characteristics of DOP. The leading position of dioctyl phthalate to this day is determined, first of all, by the development of the production of flexible PVC – the largest consumer of DOP [18, 22–24].

However, in contrast to all these advantages, DOP has a significant drawback. According to an examination by European scientists, PVC products plasticized with DOP turned out to be hazardous to health, which led to a ban on the production and sale of certain products in Europe.

In connection with the above, the proportion of DOP consumption tends to gradually decrease. Although the replacement of DOP with other plasticizers is not always possible, since this entails an increase in the cost of the product, and, in addition, such qualities of the final product as flexibility and transparency are not always achieved, nevertheless, tightening requirements are forcing companies producing plasticizers, allocate funds for the search and development of other safe plasticizers for PVC materials.

Therefore, in recent years, the requirements for the operational and technological properties of materials obtained on the basis of polyvinyl chloride have been steadily growing, which, in turn, tightens the quality requirements for the additives used.

An effective method for improving the environmental safety of flexible PVC is to replace toxic dioctyl phthalate with safer phthalates [25, 26]. In this regard, we have studied the possibility of creating more environmentally friendly PVC compounds using a mixture of plasticizers:

industrial dioctyl phthalate and diisononyl phthalate and dibutoxyethyl phthalate (DBOEP) developed by us. The choice of these plasticizers is based on the fact that DINP and DBOEP, in contrast to dioctyl phthalate, belong to the 3rd hazard class.

METHODS AND MATERIALS

When studying the effectiveness of the action of phthalate plasticizers, an industrial formulation was taken as the basis, the composition of which is given in Table 1. PVC compositions were prepared in a laboratory mixer and plasticized on rollers at a temperature of 160°C. As plasticizers, industrial phthalate plasticizers dioctyl phthalate and diisononyl phthalate and dibutoxyethyl phthalate, developed by us earlier, were chosen, the production method and physicochemical properties of which are given in [27, 28].

The plasticizer is suitable for producing films at normal pressure and heating at 160°C for 10 min, if the critical dissolution temperature (C_{dt}) of the polymer in the plasticizer corresponds to (90–135)°C, and above this temperature the dissolving power of the plasticizer decreases [20, 21].

The fact that the PVC processing temperature depends on the C_{dt} of the polymer is satisfactorily confirmed in practice. According to the studies, the critical temperature of PVC dissolution in the developed plasticizer was 119°C (for comparison, the value of this indicator for serial DOP is 118°C).

In the first series of tests, film samples plasticized with dioctyl phthalate were made (sample I). Diisononyl phthalate was introduced into the formulation as a partial (samples II–X) and full substituent for DOP (sample XI). At the same time, the total amount of plasticizers in PVC compounds remained constant. The ratio of plasticizers in the formulation is given in Table 2. The physical and mechanical properties of PVC compounds were determined in accordance with GOST 11262, the test results of which are graphically shown in Fig. 1–3.

At the next stage, the functional relationship between the additives used and the characteristics of PVC was

Table 1
The composition of the PVC formulation

Component name	The amount of input component, wt.h.
PVC	100
Plasticizer	50
Calcium stearate	1.5
TOSS	2.5
Diphenylolpropane	0.25

Table 2

The ratio of dioctyl phthalate and diisononyl phthalate in PVC composition

Sample number	The content of the plasticizer, wt.h./100 wt.h. PVC			Sample number	The content of the plasticizer, wt.h./100 wt.h. PVC		
	General	DOP	DINP		General	DOP	DINP
I	50	50	—	VI	50	25	25
II	50	45	5	VII	50	20	30
III	50	40	10	VIII	50	15	35
IV	50	35	15	IX	50	10	40
V	50	30	20	X	50	5	45
				XI	50	—	50

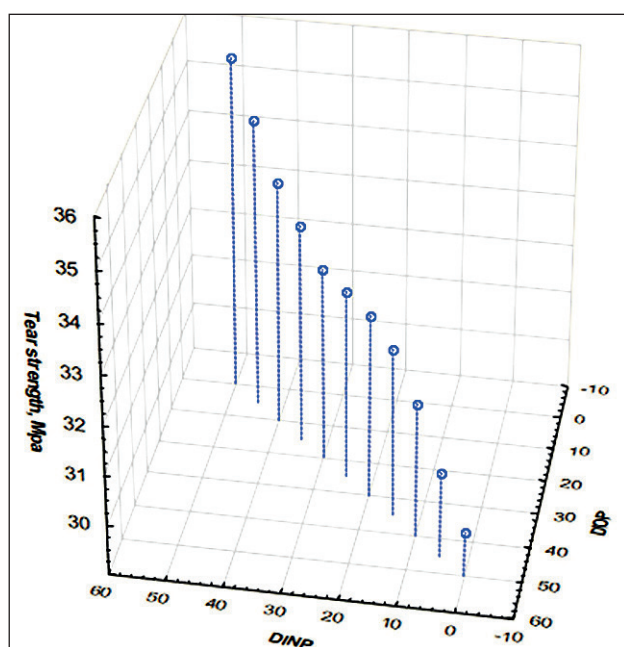


Fig. 1. Effect of plasticizer concentration on the tensile strength of PVC composition

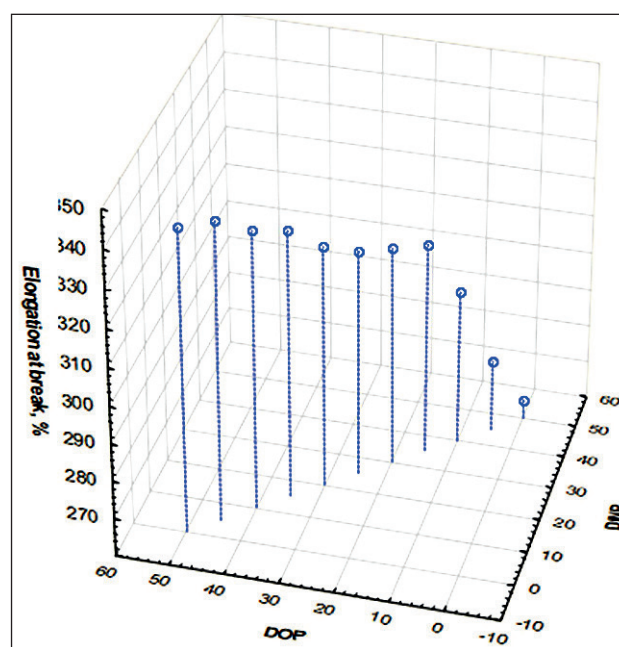


Fig. 2. Effect of plasticizer concentration on elongation at break of PVC composition

studied, and the optimal content of DINP and DOP in the PVC composition was determined.

A mathematical model was compiled, on the basis of which a polynomial dependence of the third degree was established in the form [29]:

$$H = a_1 x^3 + a_2 x^2 + a_3 x + a_4, \quad (1)$$

where H — is a physical-mechanical or technological indicator; a_1, a_2, a_3, a_4 — parameters of the polynomial regression model (1) calculated by the least squares method; x — is the content of DINP plasticizer, parts by mass.

The results of correlation and regression analysis for the data obtained as a result of the experiment are given in Table 3.

According to the results of statistical analysis, the parameters of the model (1) and the coefficient of determination were determined, which amounted to 0.98–0.99, which indicates a very high relationship between the content of the plasticizer DINP and the properties of the samples under consideration.

Regression models (1) are applicable both for predicting properties and for calculating the optimal content of the plasticizer in the formulation. To implement the optimization problem, we used nonlinear programming based on numerical methods for determining the extremum of a certain objective function under given constraints. Any property represented as a model (1) can act as an objective function. The mathematical expectations (mean values) of each of the considered properties are chosen

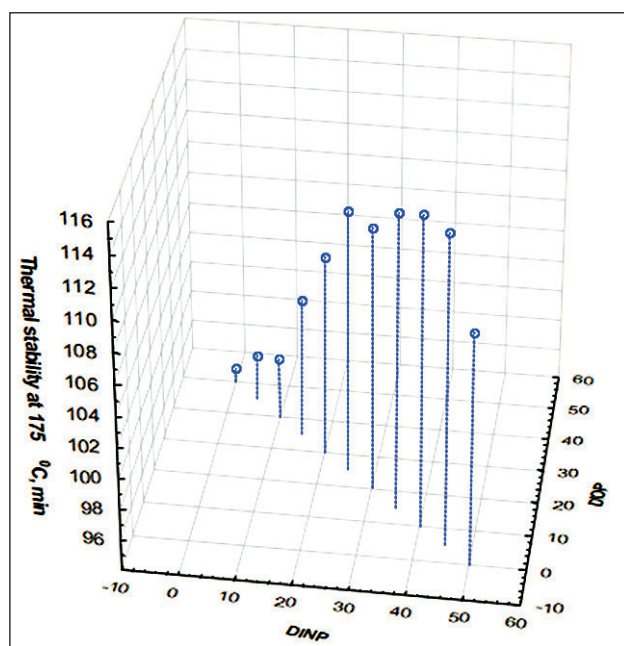


Fig. 3. Effect of plasticizer concentration on thermal stability PVC compositions

as limitations. The problem statement for this study was formulated as follows:

$$H = a_{11}x^3 + a_{12}x^2 + a_{13}x + a_{14} \rightarrow \max (\text{tensile strength, MPa})$$

Restrictions:

$$\begin{cases} a_{21}x^3 + a_{22}x^2 + a_{23}x + a_{24} \geq 315 \\ (\text{Elongation at break, \%}) \\ a_{31}x^3 + a_{32}x^2 + a_{33}x + a_{34} \geq 107 \\ (\text{Thermal stability at 175°C, min}) \end{cases}$$

The solution of the nonlinear programming problem was carried out using the tool “Search for a solution”. This tool is an additional add-on for the spreadsheet processor MS Excel 2010. As a result of solving the problem, it was found that the most optimal content of DINP is 25 mass.h. A decrease in the content of DOP in

the mixture leads to a decrease in the plasticity of PVC, which can be judged from the values of relative elongation and tensile strength of the studied samples. With an increase in the dosage of DINP more than 25 mass.h, a deterioration in the physico-mechanical characteristics of the plastic compound is observed in comparison with the composite containing DOP. Comparison of samples I and VI shows that with partial replacement of DOP with DINP, the strength increases from 29.9 MPa to 32.8 MPa, and the relative elongation at break decreases from 340% to 320%, the thermal stability of the studied samples increases from 95 min to 111 min. But, nevertheless, the complete replacement of DOP by DINP (sample XI) leads to an increase in strength to 35.7 MPa and a significant decrease in elongation at break to 265%, while thermal stability increases slightly. Thus, replacing 50% of dioctyl phthalate with diisononyl phthalate makes it possible to obtain more environmentally friendly plastic compounds with physical, mechanical and technological characteristics that meet the requirements of regulatory standards.

In the next series of tests, we prepared film samples modified separately with individual plasticizers (XII, plasticized with DOP; XVIII with DINP; XIX with DBOEP) and with a mixture of DOP and DINP with the addition of dibutoxyethyl phthalate (XIII–XVII). In order to further reduce the content of industrial phthalate plasticizers in the basic formulation of the initial composition, the influence of the concentration of additives on the physical, mechanical and technological characteristics was studied. The content of plasticizers in the formulation is given in Table. 4, the test results are graphically depicted in Fig. 4–7.

We have studied the dependence of the properties and content of plasticizers DBOEP and DINP in the form of a second-order surface based on the analysis of the experimental data obtained (Table 4 and Fig. 4–7) using factor analysis methods [30]:

$$H = b_1 + b_2x + b_3y + b_4xy + b_5x^2 + b_6y^2, \quad (2)$$

where H – is a physical and mechanical property or technological indicator; $b_1, b_2, b_3, b_4, b_5, b_6$ – parameters

Table 3
Results of statistical analysis

Name of indicator	Model parameters				Determination coefficient
	a_1	a_2	a_3	a_4	
Tensile strength, MPa	0.0001	−0.0088	0.2699	29.788	0.99
Elongation at break, %	−0.0011	0.0525	−1.3373	341.970	0.98
Thermal stability at 175°C, min	−0.0005	0.0255	0.2628	94.797	0.98

Table 4

The content of plasticizers in the PVC composition

Sample number	The content of the plasticizer, wt.h./100 wt.h. PVC				Sample number	The content of the plasticizer, wt.h./100 wt.h. PVC			
	General	DOP	DINP	DBOEP		General	DOP	DINP	DBOEP
XII	50	50	—	—	XVI	50	25	10	15
XIII	50	25	25	—	XVII	50	25	5	20
XIV	50	25	20	5	XVIII	50	—	50	—
XV	50	25	15	10	XIX	50	—	—	50

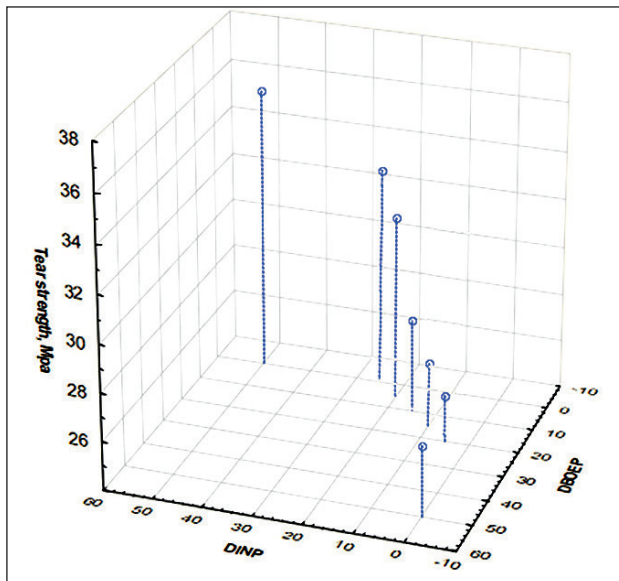


Fig. 4. Effect of the concentration of plasticizers on the tensile strength of the PVC composition

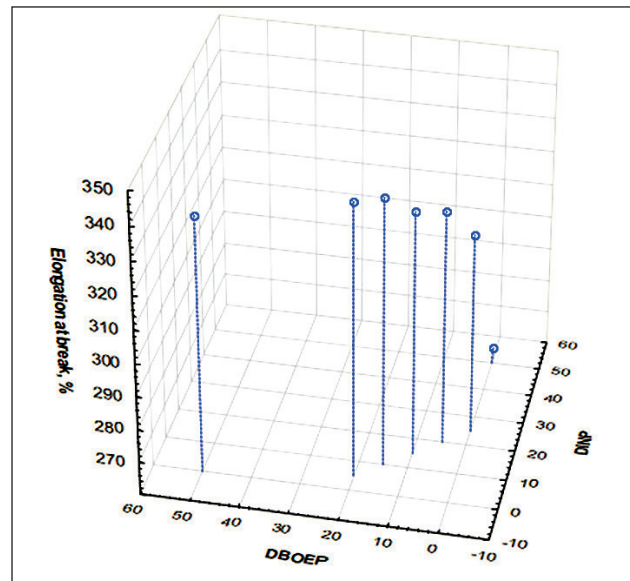


Fig. 5. Effect of plasticizer concentration on elongation at break of PVC composition

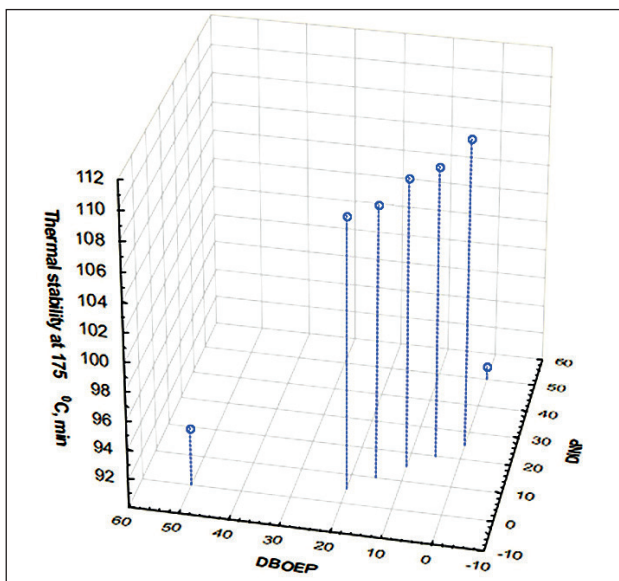


Fig. 6. Effect of plasticizer concentration on thermal stability PVC compositions

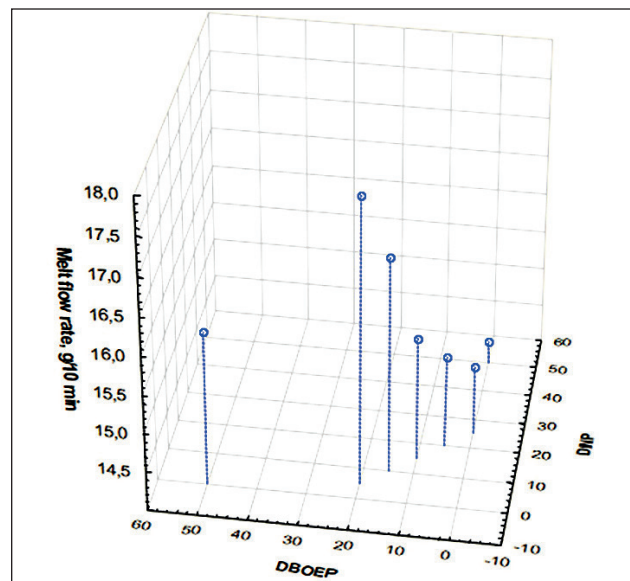


Fig. 7. Influence of the concentration of plasticizers on the melt flow index of the PVC composition

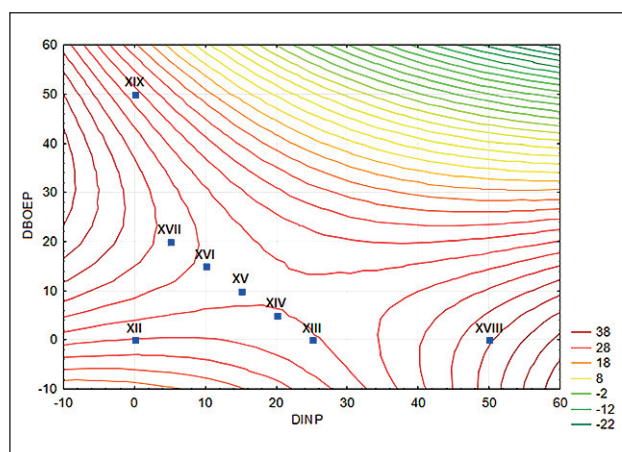


Fig. 8. Line map of the level of dependency of tensile strength from the content of DBOEP and DINP

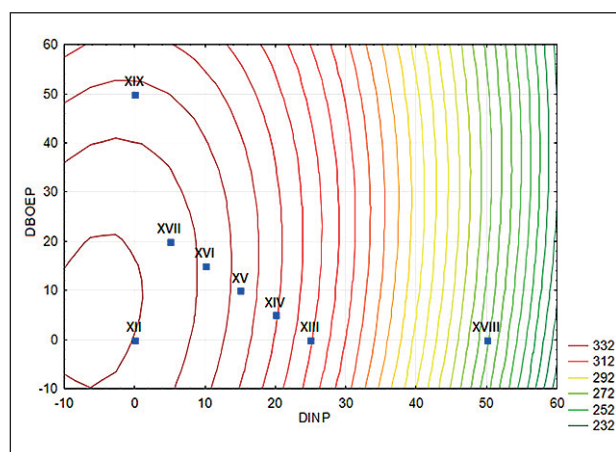


Fig. 9. Map of lines of the level of dependence of relative elongation at a break from the content of DBOEP and DINP

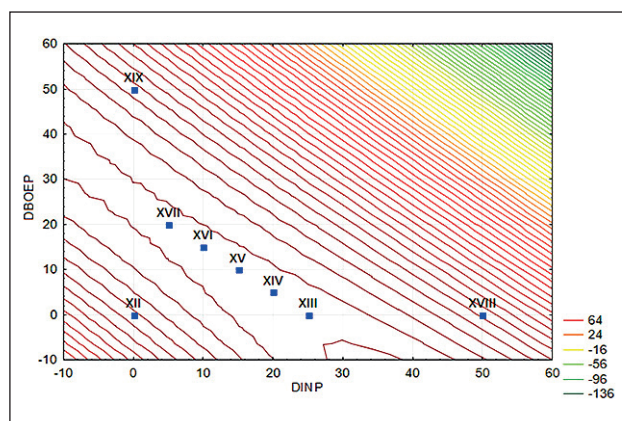


Fig. 10. Map of lines of the level of dependence of thermal stability from the content of DBOEP and DINP

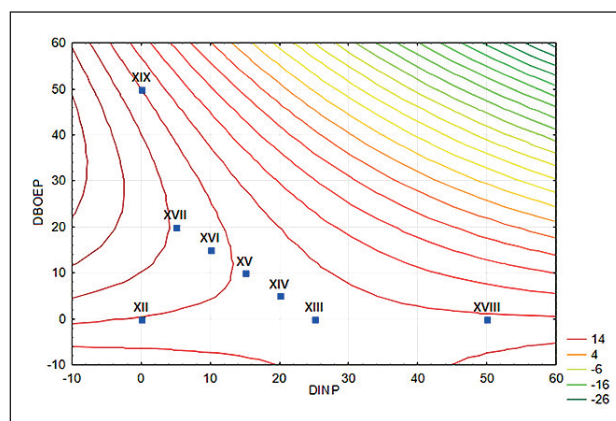


Fig. 11. Map of the lines of the level of dependence of the melt flow index from the content of DBOEP and DINP

of the second order model (2) calculated by the least squares method; x – is the content of DINP plasticizer, mass parts; y – is the content of DBOEP plasticizer, parts by mass.

As is known, level lines are widely used to study second-order surfaces, which clearly show the behavior of a function in space, thereby making it possible to estimate its optimal values.

On fig. 8–11 shows maps of the lines of the level of dependence of the physical, mechanical and technological characteristics of samples XII–XIX.

As can be seen from fig. 8–11, sample XVII show the best indicators of strength and relative elongation at break, has a significantly higher MFI value compared to the original plastic compound, samples XIII–XVII show high thermal stability values. Thus, the most promising for further research is sample XVII containing 25 wt.h. dioctyl phthalate, 5 wt.h. diisononyl phthalate and 20 wt.h. dibutoxyethyl phthalate per 100 wt.h. PVC.

RESULTS AND DISCUSSION

The data obtained show that the combined use of industrial plasticizers DOP and DINP, as well as the developed DBOEP in the formulation of PVC compositions (samples XIII–XVII) leads to a decrease in tensile strength and an increase in relative elongation, which indicates an increase in plasticity. This can probably be explained by the synergistic effect of the studied plasticizers. With an increase in the content of the plasticizer dibutoxyethyl phthalate in the mixture, which is characterized by a higher specific gravity in comparison with DINP, there is a natural increase in the melt flow index of the PVC compound (from 15.2 to 17.7 g/10 min), which indicates an increase in the processability of PVC composites made according to the developed recipes. The greatest effect is achieved at a dosage of: DOP – 25 wt.h., DINP – 5 wt.h. and DBOEP – 20 wt.h. per 100 wt.h. PVC.

CONCLUSION:

- the use of the developed PVC compound formulation based on a synergistic mixture of plasticizers: dioctyl phthalate (25 mass parts), diisononyl phthalate (5 mass parts) and dibutoxyethyl phthalate (20 mass parts) – allows to improve the strength and relative elongation at break, thermal stability and melt flow index;

- the use of dibutoxyethyl phthalate in place of dioctyl phthalate makes it possible to reduce the ecological burden on the environment.

Thus, the proposed formulation of the PVC composition makes it possible to reduce the toxicity of the plasticizers used by 50% and improve the physical, mechanical and technological characteristics of the compounds.

REFERENCES

1. Malbiev S.A., Gorshkov V.K., Conversations P.B. *Polymers in construction*. M.: Higher school; 2008.
2. *Polymers* / Gowariker V.R., Viswanathan N.V., Sridhar J.; transl. from English. M.: Nauka; 1990.
3. Ogrel L.D. Russian market of polymeric materials and products from them: state and prospects. *Polymeric materials*. 2019; 2: 46–51.
4. Volkova A.V. *Large-tonnage polymer market-2020.pdf*. Higher School of Economics, Development Center, 2020. <https://dcenter.hse.ru/data/2020/07/07/1595325171/Market%20large-tonnage%20polymers-2020.pdf>
5. Speranskaya O.A., Ponizova O.A., Gursky Ya.G., Tsitzer O.Yu. Russian market of plastic and plastic waste. *Polymeric materials*. 2022; 2: 30–38. <https://polymerbranch.com/f51238cd02c93b89d8fbee5667d077fc/cab4c0a-5036fa3aba3ba0c021ca5da8c/magazineclause.pdf>
6. *Market Reviews INVENTRA: Polyvinyl Chloride (PVC-C). Results of the year 2018*. URL: <https://plastinfo.ru/information/articles/671/>
7. Fadina Yu.I. Analysis of the Russian polymer market and further ways of its development. *Business education in the knowledge economy*. 2017; 1: 99–101.
8. Akhsyanov A.N., Gataullina I.I., Gabbasov D.A., Zakirova K.I., Khantimirov A.G., Khuziakhmetova K.R. Polyvinyl chloride building materials and products. *Polymers in construction: scientific online journal*. 2021; 1 (9): 10–66.
9. Sharavara A.M., Khristoforova I.A. Modern building materials based on PVC. *International Academic Bulletin*. 2019; 10 (42): 107–109.
10. *Guidelines for the development of compositions based on PVC* / Ed.F. Grossman, transl. from English. ed. V.V. Guzeev. SPb.: Scientific foundations and technologies; 2009.
11. Wilkie Ch., Summers J., Daniels Ch. *Polyvinylchloride*. SPb.: Professiya; 2007.
12. Ulyanov V.M., Rybkin E.P., Gudkovich A.D., Pishin G.A. *Polyvinylchloride*. M.: Chemistry; 1992.
13. Müller H. *Plastics Additives Handbook: Stabilizers, Processing AIDS, Plasticizers, Fillers, Reinforcements, Colorants for Thermoplastics*. Published by Hanser Gardner Publications; 1988.
14. Charles A. *Handbook of Plastics, Elastomers, and Composites*. The McGraw Hill: Harper Editor-in-Chief.; 2002.
15. Schiller M. *PVC Additives. Composition, properties, application* / Tr. from English lang. ed. N.N. Tikhonova. SPb.: CEE Professiya; 2017.
16. *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.
17. Maslova I.P. *Chemical additives to polymers. Directory*. M.: Chemistry; 1981.
18. Barshtein R.S., Kirillovich V.I., Nosovsky Yu.E. *Plasticizers for polymers*. M.: Chemistry; 1982.
19. Kozlov P.V., Popkov S.P. *Physic-chemical bases of plasticization of polymers*. M.: Chemistry; 1982.
20. Shtarkman B.P. *PVC plasticization*. M.: Chemistry; 1975.
21. Tinius K. *Plasticizers*. M.: Chemistry; 1964.
22. Vikhareva I.N. *Synthesis and study of the properties of adipates of ethoxylated alcohols, promising plasticizers for polyvinyl chloride*: dis. ... cand. chem. Sciences. Ufa; 2021.
23. Aleksandrov A.Yu. *Development of scientific and technological bases for obtaining a plasticizer for PVC polymers based on trimethylolpropane*: dis. ... cand. chem. Sciences. Samara: 2019; 105.
24. Mazitova A.K., Nafikova R.F., Aminova G.K. *Polyvinylchloride plasticizers*. In: Kirikov O.I. (ed.) Science and the era: monograph. Voronezh; 2011.
25. Mitro S.D. Phthalate metabolite exposures among immigrants living in the United States: findings from NHANES, 1999–2014. *Journal of Exposure Science. Environmental Epidemiology*. 2019; 29: 71–82.

26. Shkaeva I.E., Solntseva S.A., Nikulina O.S., Nikolaev A.I., Dulov S.A., Zemlyanoy A.V. Toxicity and danger of phthalates. *Toxicological Bulletin*. 2019; 6: 3–9.
27. Maskova A.R., Aminova G.K., Rolnik L.Z., Faizullina G.F., Mazitova A.K. Oxyalkylated alcohols phthalates. *Nanotehnologii 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>.
28. Aminova G.K., Stepanova L.B., Maskova A.R., Efimova E.V., Mazitova A.K. Symmetric and asymmetric phthalates of oxyalkylated alcohols. *Bashkir Chemical Journal*. 2011; 18(1): 147–151.
29. *Math modeling. Theoretical basis. Materials for practical classes and independent work of students. Methodical instructions: educational and methodical complex* / UGNTU, department. PED; comp. G.U. Yarmukhametova. Ufa: UGNTU; 2018.
30. Middleton M.R. *Analyzing statistical data using Microsoft Excel для Office XP*. M.: BINOM: Knowledge Lab; 2005.

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>

Diana F. Kinzyabulatova – Student of the Department “Building structures”, Ufa State Petroleum Technological University, Ufa, Russia, dinkin567890@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4442-9269>

Lyubov Z. Rolnik – Dr. Sci. (Chem.), Prof., General, Analytical and Applied Chemistry Department, Ufa State Petroleum Technological University, Ufa, Russia, rolnik@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-8402-1516>

CONTRIBUTION OF THE AUTHORS

Albina R. Maskova – research concept; methodology development; participation in the development of the material; writing the draft; follow-on revision of the text.

Gulnara U. Yarmukhametova – participation in the development of the material; identifying dependencies; analysis and processing of the results; writing the draft.

Diana F. Kinzyabulatova – collection of materials.

Lyubov Z. Rolnik – scientific management; final conclusions.

The authors declare no conflicts of interests.

The article was submitted 29.07.2022; approved after reviewing 30.08.2022; accepted for publication 09.09.2022.

Научная статья

УДК 678.743.22

<https://doi.org/10.15828/2075-8545-2022-14-5-373-380>

CC BY 4.0

Разработка экологически безопасных поливинилхлоридных композиций

Альбина Рафитовна Маскова* , Гульнара Ульфатовна Ярмухаметова ,
Диана Фидратовна Кинзябулатова , Любовь Зелиховна Рольник 

Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа, Республика Башкортостан, Россия

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

АННОТАЦИЯ: Введение. Поливинилхлорид (ПВХ) относится к наиболее важным в экономике полимерам. Благодаря своей универсальности этот материал сейчас встречается в самых разных продуктах, используемых в повседневной жизни. Широкий спектр физико-механических свойств ему придает использование добавок, основными из которых являются пластификаторы. Наиболее распространенными по объему потребления являются эфиры ортофталевой кислоты, в частности, дибутилфталат (ДБФ), диоктилфталат (ДОФ), диизононилфталат (ДИНФ), диизодецилфталат (ДИДФ). Фталаты хорошо совмещаются с полимерами, придают им высокие физико-механические свойства, поэтому пластики на их основе широко применяются в строительном секторе, технике, а также в сельском хозяйстве и в быту. Многочисленными исследованиями изделий, изготовленных из пластифицированного ПВХ, проведенными в разных странах, установлено неблагоприятное воздействие ДОФ на здоровье человека, что повлекло за собой ограничение областей его применения. Устанавливаемые законодательством запреты и растущее давление со стороны потребителей вынуждают производителей ПВХ-пластиков искать экологически безопасную замену ДОФ.

Методы и материалы. В работе исследована возможность создания более экологичных ПВХ-пластиков с использованием смеси пластификаторов: промышленных диоктилфталата и диизононилфталата и разработанного нами дибутоксизтилфталата (ДБОЭФ). Выбор данных пластификаторов основан на том, что ДИНФ и ДБОЭФ, в отличие от диоктилфталата, относятся к 3-му классу опасности. **Результаты и обсуждение.** В ходе корреляционно-регрессионного анализа получена тесная функциональная взаимосвязь между применяемыми добавками и характеристиками ПВХ, что подтверждено рассчитанным коэффициентом детерминации. Методом нелинейного программирования, примененного к построенным полиномиальным зависимостям третьего порядка, установлено, что в базовой рецептуре ПВХ-композиции перспективно заменять до 25 масс.ч. ДОФ на пластификатор ДИНФ. Совместное использование промышленных пластификаторов ДОФ и ДИНФ, а также разработанного ДБОЭФ в рецептуре ПВХ-композиций свидетельствует об увеличении пластичности и технологичности. Вероятно, это можно объяснить синергическим влиянием исследуемых пластификаторов. Исследована зависимость свойств и содержания пластификаторов ДБОЭФ и ДИНФ в виде поверхности второго порядка на основе полученных экспериментальных данных, изучены линии уровня построенной функции двух переменных, в результате чего установлено, что наибольший эффект достигается при дозировке: ДОФ – 25 масс.ч., ДИНФ – 5 масс.ч. и ДБОЭФ – 20 масс.ч. на 100 масс.ч. ПВХ. **Заключение.** Полученные результаты исследований показывают, что предложенная рецептура ПВХ-композиции позволяет снизить токсичность используемых пластификаторов на 50 % и улучшить физико-механические и технологические характеристики компаундов.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: диизононилфталат, диоктилфталат, корреляция, методы оптимизации, нелинейное программирование, относительное удлинение при разрыве, ПВХ-пластик, пластификатор, показатель текучести расплава, поливинилхлорид, прочность при разрыве, регрессия, термостабильность, эфир ортофталевой кислоты.

ДЛЯ ЦИТИРОВАНИЯ: Маскова А.Р., Ярмухаметова Г.У., Кинзябулатова Д.Ф., Рольник Л.З. Разработка экологически безопасных поливинилхлоридных композиций // Нанотехнологии в строительстве. 2022. Т. 14, № 5. С. 373–380. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2022-14-5-373-380>. – EDN: KZLPZZ.

ВВЕДЕНИЕ

Современная промышленность постоянно требует улучшения технических и потребительских свойств полимерных материалов для производства широкого спектра продукции. Поэтому актуальны

исследования по получению и изучению свойств новых полимерных композитов на базе известных крупнотоннажных полимеров [1–5].

Одним из наиболее часто используемых в промышленности крупнотоннажных полимеров является поливинилхлорид (ПВХ). Разностороннее

© Маскова А.Р., Ярмухаметова Г.У., Кинзябулатова Д.Ф., Рольник Л.З., 2022

применение находит как непластифицированный, так и пластифицированный ПВХ для производства строительных и отделочных изделий, упаковочных материалов для продуктов питания и фармацевтических изделий, пластикаторов для легкой промышленности и во множестве других областей производства потребительских и промышленных товаров [6–12].

При получении пластифицированного ПВХ используются различные пластификаторы, которые придают пластичность и эластичность в процессе переработки и эксплуатации. Данные добавки упрощают диспергирование компонентов смеси, понижают температуру технологической обработки полимерных композиций, повышают морозостойкость пластикаторов, но могут отрицательно влиять на теплостойкость. Некоторые виды пластификаторов способны повышать огне-, свето- и термостойкость полимерных композитов.

В настоящее время во всем мире производится около 100 различных пластификаторов и только 50 из них являются коммерчески важными, при этом 80% мирового рынка данных добавок приходится на семь пластификаторов. Большую часть из них (100–150 наименований) составляют пластификаторы фталатного типа, причем в большинстве случаев применяют сложные эфиры ортофталевой кислоты, как дибутилфталат (ДБФ), ди-(2-этилгексил)фталат (диоктилфталат или ДОФ), диизононилфталат (ДИНФ) и диизодecilфталат (ДИДФ), т.к. из существующих трех изомерных форм фталевой кислоты (ортофталаты, изофталаты, терефталаты) первые являются наиболее популярными из-за доступности, дешевизны и высоких модифицирующих свойств [13–24]. В связи с этим неудивительно, что интерес исследователей к изучению возможностей расширения ассортимента сложноэфирных пластификаторов ортофталевой кислоты не ослабевает и в настоящее время.

ДОФ обладает оптимальными пластифицирующими свойствами при невысокой стоимости и на сегодняшний день остается стандартным международным пластификатором ПВХ, требования к другим пластификаторам согласуются с характеристиками ДОФ. Лидирующее положение диоктилфталата и по сей день определяется, прежде всего, развитием производства гибкого ПВХ – самого большого потребителя ДОФ [18, 22–24].

Однако, в противовес всем перечисленным достоинствам, ДОФ имеет существенный недостаток. Согласно проведенной экспертизе европейских ученых, ПВХ-изделия, пластифицированные ДОФ, оказались опасными для здоровья, что повлекло запрет на производство и продажу в Европе некоторых изделий.

В связи с вышесказанным доля потребления ДОФ имеет тенденцию к постепенному снижению. Хотя

замена ДОФ на другие пластификаторы не всегда возможна, так как это влечет за собой увеличение стоимости продукта, и, кроме того, не всегда достигаются такие качества конечного продукта, как гибкость и прозрачность, тем не менее, ужесточающиеся требования заставляют компании, производящие пластификаторы, выделять средства на поиски и разработку других безопасных пластификаторов для ПВХ-материалов.

Поэтому в последние годы неуклонно растут требования к эксплуатационным и технологическим свойствам материалов, получаемых на основе поливинилхлорида, что, в свою очередь, ужесточает требования к качеству используемых добавок.

Действенным методом повышения экологической безопасности эластичного ПВХ является замена токсичного диоктилфталата на более безопасные фталаты [25, 26]. В связи с этим нами исследована возможность создания более экологичных ПВХ-пластикаторов с использованием смеси пластификаторов: промышленных диоктилфталата и диизононилфталата и разработанного нами дибутоксизтилфталата (ДБОЭФ). Выбор данных пластификаторов основан на том, что ДИНФ и ДБОЭФ, в отличие от диоктилфталата, относятся к 3-му классу опасности.

МЕТОДЫ И МАТЕРИАЛЫ

При исследовании эффективности действия фталатных пластификаторов за основу была взята промышленная рецептура, состав которой приведен в табл. 1. ПВХ-композиции готовили в лабораторном смесителе и пластифицировали на вальцах при температуре 160°C. В качестве пластификаторов были выбраны промышленные фталатные пластификаторы диоктилфталат, и диизононилфталат, и разработанный нами ранее дибутоксизтилфталат, способ получения и физико-химические свойства которого приведены в работе [27, 28].

Пластификатор пригоден для получения пленок при нормальном давлении и нагревании при 160°C

Таблица 1
Состав ПВХ-рецептуры

Наименование компонента	Количество вводимого компонента, масс.ч.
Поливинилхлорид	100
Пластификатор	50
Стеарат кальция	1,5
ТОСС	2,5
Дифенилолпропан	0,25

в течение 10 мин, если критическая температура растворения ($K_{тр}$) полимера в пластификаторе соответствует $(90–135)^{\circ}\text{C}$, а выше этой температуры растворяющая способность пластификатора уменьшается [20, 21].

Факт зависимости температуры переработки ПВХ пластиков от $K_{тр}$ полимера удовлетворительным образом подтверждается на практике. Согласно проведенным исследованиям, критическая температура растворения ПВХ в разработанном пластификаторе составила 119°C (для сравнения, значение данного показателя для серийного ДОФ равно 118°C).

В первой серии тестов были изготовлены образцы пленок, пластифицированные диоктилфталатом

(образец I). Диизонилфталат вводили в рецептуру в качестве частичного (образцы II–X) и полного заместителя ДОФ (образец XI). При этом общее количество пластификаторов в ПВХ-пластикатах оставалось постоянным. Соотношения пластификаторов в рецептуре приведено в табл. 2. Физико-механические свойства ПВХ-пластиков определяли в соответствии с ГОСТ 11262, результаты испытаний которых графически изображены на рис. 1–3.

На следующем этапе была исследована функциональная взаимосвязь между применяемыми добавками и характеристиками ПВХ и определено оптимальное содержание ДИНФ и ДОФ в составе ПВХ-композиции.

Таблица 2

Соотношение диоктилфталата и диизонилфталата в ПВХ-композиции

Номер образца	Содержание пластификатора, масс.ч./100 масс.ч. ПВХ			Номер образца	Содержание пластификатора, масс.ч./100 масс.ч. ПВХ		
	Общее	ДОФ	ДИНФ		Общее	ДОФ	ДИНФ
I	50	50	—	VI	50	25	25
II	50	45	5	VII	50	20	30
III	50	40	10	VIII	50	15	35
IV	50	35	15	IX	50	10	40
V	50	30	20	X	50	5	45
				XI	50	—	50

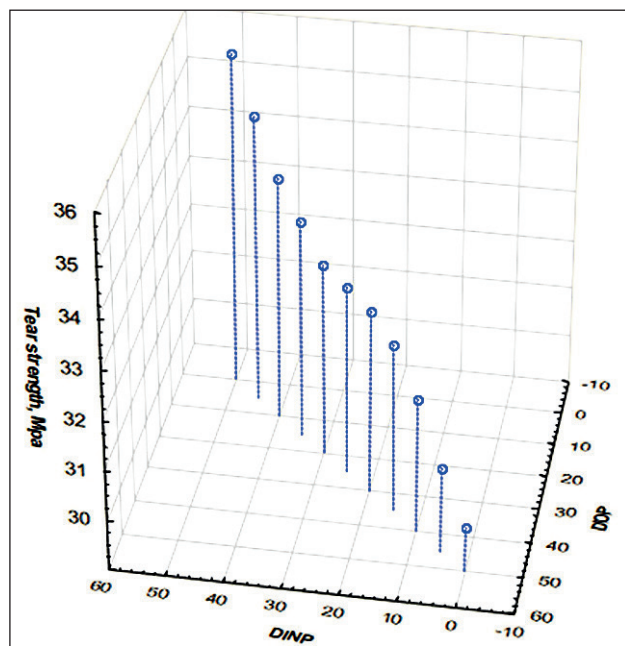


Рис. 1. Влияние концентрации пластификаторов на прочность при разрыве ПВХ-композиции

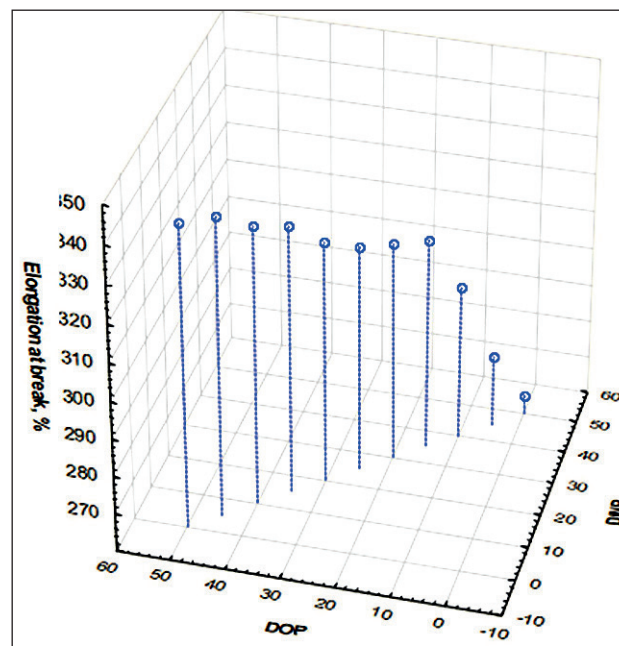


Рис. 2. Влияние концентрации пластификаторов на относительное удлинение при разрыве ПВХ-композиции

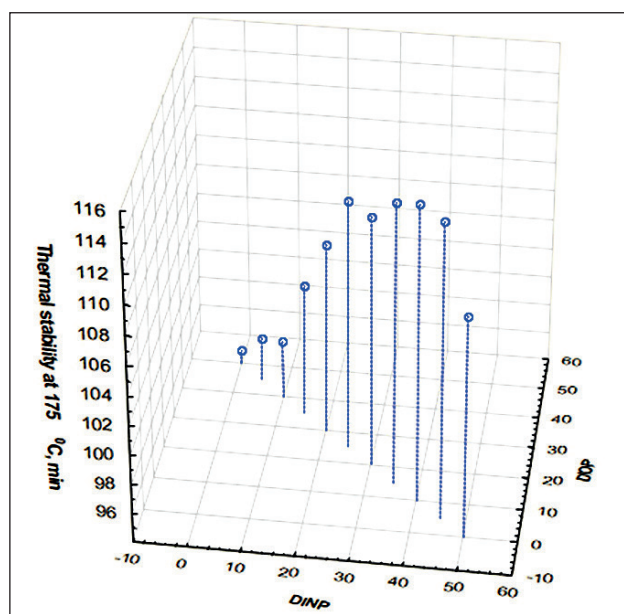


Рис. 3. Влияние концентрации пластификаторов на термостабильность ПВХ-композиции

Составлена математическая модель, на основе которой была установлена полиномиальная зависимость третьей степени в виде [29]:

$$H = a_1x^3 + a_2x^2 + a_3x + a_4 \quad (1)$$

где H – физико-механический или технологический показатель; a_1, a_2, a_3, a_4 – параметры полиномиальной регрессионной модели (1), рассчитанные методом наименьших квадратов; x – содержание пластификатора ДИНФ, масс.ч.

Результаты корреляционного и регрессионного анализа для полученных в результате эксперимента данных приведены в табл. 3.

По результатам статистического анализа были определены параметры модели (1) и коэффициент детерминации, который составил 0,98–0,99, что свидетельствует об очень высокой связи содержания пластификатора ДИНФ и свойств рассматриваемых образцов.

Таблица 3

Результаты статистического анализа

Наименование показателя	Параметры модели				Коэффициент детерминации
	a_1	a_2	a_3	a_4	
Прочность при разрыве, МПа	0,0001	–0,0088	0,2699	29,788	0,99
Относительное удлинение при разрыве, %	–0,0011	0,0525	–1,3373	341,970	0,98
Термостабильность при 175°C, мин	–0,0005	0,0255	0,2628	94,797	0,98

Регрессионные модели (1) применимы как для прогноза свойств, так и для расчета оптимального содержания пластификатора в рецептуре. Для реализации задачи оптимизации использовали нелинейное программирование, основанное на численных методах определения экстремума некой целевой функции при заданных ограничениях. В роли целевой функции может выступить любое свойство, представленное как модель (1). В качестве ограничений выбраны математические ожидания (среднее значения) каждого из рассматриваемых свойств. Постановка задачи для данного исследования была сформулирована в виде:

$$H = a_{11}x^3 + a_{12}x^2 + a_{13}x + a_{14} \rightarrow \max \text{ (прочность при разрыве, МПа)}$$

Ограничения:

$$a_{21}x^3 + a_{22}x^2 + a_{23}x + a_{24} \geq 315$$

(Относительное удлинение при разрыве, %)

$$a_{31}x^3 + a_{32}x^2 + a_{33}x + a_{34} \geq 107$$

(Термостабильность при 175°C, мин)

Решение задачи нелинейного программирования проводилось с помощью инструмента «Поиск решения». Данный инструмент является дополнительной надстройкой табличного процессора MS Excel 2010. В результате решения задачи установлено, что наиболее оптимальным содержанием ДИНФ является 25 масс.ч. Понижение содержания ДОФ в смеси приводит к снижению пластичности ПВХ, о чем можно судить по значениям относительного удлинения и прочности при разрыве исследованных образцов. При увеличении дозировки ДИНФ более 25 масс.ч наблюдается ухудшение физико-механических характеристик пластика в сравнении с композитом, содержащим ДОФ. Сравнение образцов I и VI показывает, что при частичной замене ДОФ на ДИНФ прочность возрастает с 29,9 до 32,8 МПа, а относительное удлинение при разрыве снижается с 340% до 320%, термостабильность исследуемых образцов возрастает с 95 до 111 мин. Но, тем не менее,

полная замена ДОФ на ДИНФ (образец XI) приводит к возрастанию прочности до 35,7 МПа и значительному снижению относительного удлинения при разрыве до 265%, при этом термостабильность возрастает незначительно. Таким образом, замена 50% диоктилфталата на диизонилфталат позволяет получить более экологичные пластикаты с физико-механическими и технологическими характеристиками, соответствующими требованиям нормативных стандартов.

В следующей серии тестов были изготовлены образцы пленок, модифицированные отдельно индивидуальными пластификаторами (XII – пластифицированный ДОФ; XVIII – ДИНФ; XIX – ДБОЭФ), и смесью ДОФ и ДИНФ с добавлением дибутоксизетилфталата (XIII–XVII). С целью дальнейшего снижения содержания промышленных фталатных пластификаторов в базовой рецептуре исходной композиции исследовано влияние концентрации добавок на физико-механические и технологические

характеристики. Содержание пластификаторов в рецептуре приведено в табл. 4, результаты испытаний графически изображены на рис. 4–7.

На основе анализа полученных экспериментальных данных (табл. 4 и рис. 4–7) была исследована зависимость свойств и содержания пластификаторов ДБОЭФ и ДИНФ в виде поверхности второго порядка методами факторного анализа [30]:

$$H = b_1 + b_2x + b_3y + b_4xy + b_5x^2 + b_6y^2, \quad (2)$$

где H – физико-механическое свойство или технологический показатель; $b_1, b_2, b_3, b_4, b_5, b_6$ – параметры модели второго порядка (2), рассчитанные методом наименьших квадратов; x – содержание пластификатора ДИНФ, масс.ч.; y – содержание пластификатора ДБОЭФ, масс.ч.

Как известно, для изучения поверхностей второго порядка широко применяются линии уровня, которые наглядно показывают поведение функции

Таблица 4

Содержание пластификаторов в ПВХ-композиции

Номер образца	Содержание пластификатора, масс.ч./100 масс.ч. ПВХ				Номер образца	Содержание пластификатора, масс.ч./100 масс.ч. ПВХ			
	Общее	ДОФ	ДИНФ	ДБОЭФ		Общее	ДОФ	ДИНФ	ДБОЭФ
XII	50	50	–	–	XVI	50	25	10	15
XIII	50	25	25	–	XVII	50	25	5	20
XIV	50	25	20	5	XVIII	50	–	50	–
XV	50	25	15	10	XIX	50	–	–	50

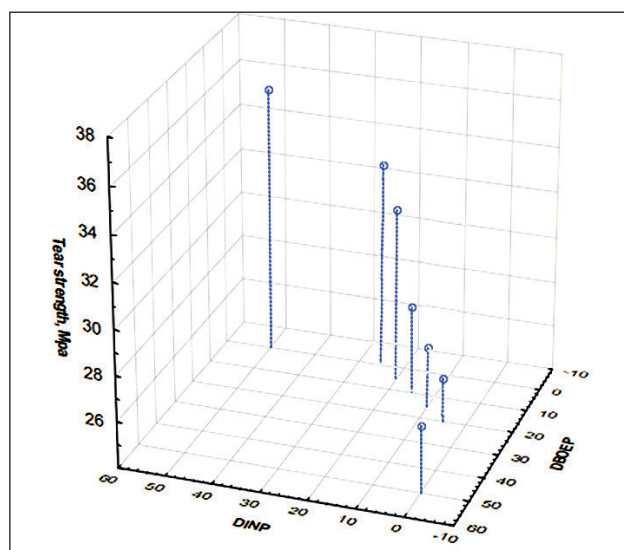


Рис. 4. Влияние концентрации пластификаторов на прочность при разрыве ПВХ-композиции

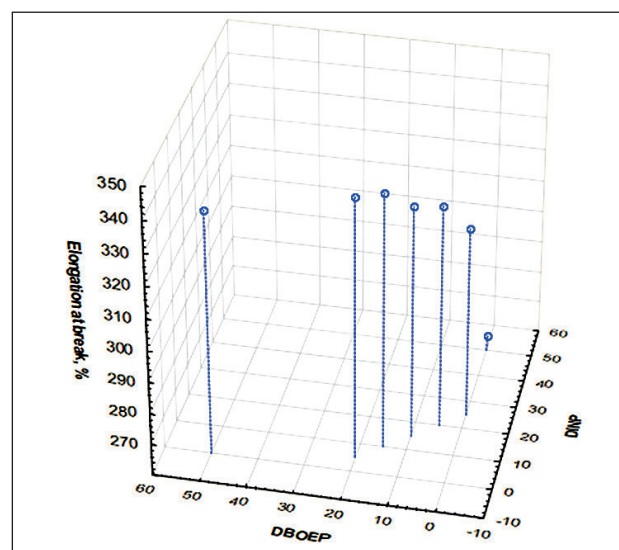


Рис. 5. Влияние концентрации пластификаторов на относительное удлинение при разрыве ПВХ-композиции

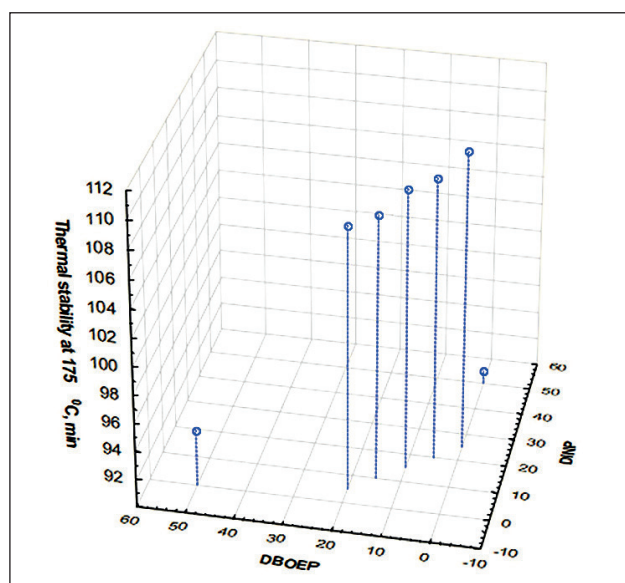


Рис. 6. Влияние концентрации пластификаторов на термостабильность ПВХ-композиции

в пространстве, тем самым давая возможность оценить ее оптимальные значения.

На рис. 8–11 представлены карты линий уровня зависимости физико-механических и технологических характеристик образцов XII–XIX.

Как видно из рис. 8–11, образец XVII проявляет наилучшие показатели прочности и относительного удлинения при разрыве, обладает значительно более высоким значением ПТР по сравнению с исходным пластиком, образцы XIII–XVII проявляют высокие значения термостабильности. Таким образом, наиболее перспективным для дальнейших исследований является образец XVII, содержащий 25 масс.ч. диоктилфталата, 5 масс.ч. диизонилфталата и 20 масс.ч. дибутоксидилфталата на 100 масс.ч. ПВХ.

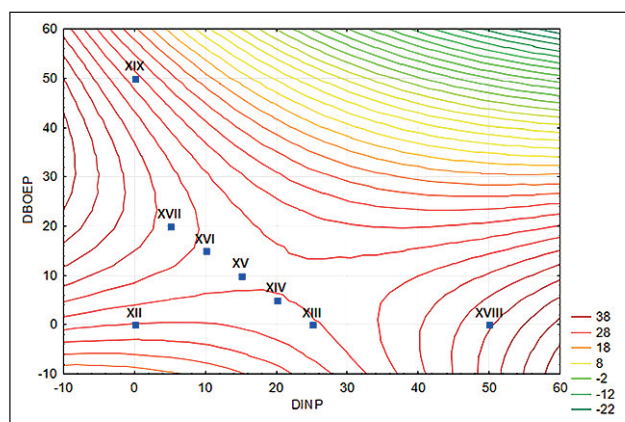


Рис. 8. Карта линий уровня зависимости прочности при разрыве от содержания ДБОЭФ и ДИНФ

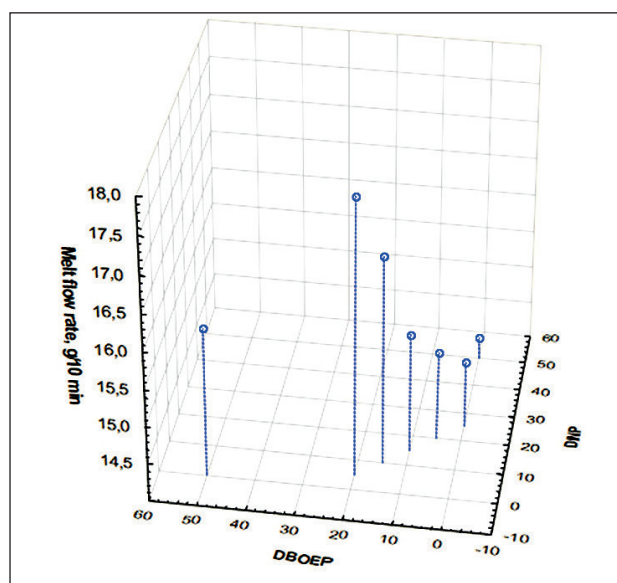


Рис. 7. Влияние концентрации пластификаторов на показатель текучести расплава ПВХ-композиции

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Полученные данные показывают, что совместное использование промышленных пластификаторов ДОФ и ДИНФ, а также разработанного ДБОЭФ в рецептуре ПВХ-композиций (образцы XIII–XVII) приводит к снижению прочности при разрыве и увеличению относительного удлинения, что свидетельствует об увеличении пластичности. Вероятно, это можно объяснить синергическим влиянием исследуемых пластификаторов. С увеличением содержания в смеси пластификатора дибутоксидилфталата, характеризующимся более высокой удельной массой в сравнении с ДИНФ, происходит закономерное повышение показателя текучести рас-

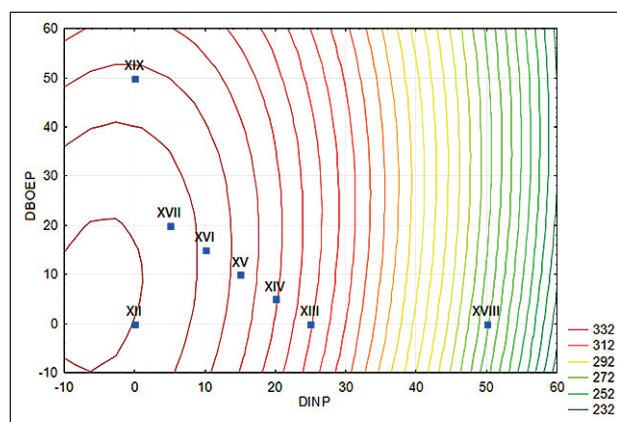


Рис. 9. Карта линий уровня зависимости относительного удлинения при разрыве от содержания ДБОЭФ и ДИНФ

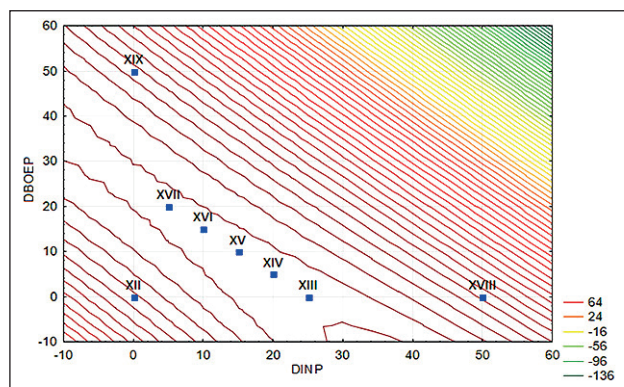


Рис. 10. Карта линий уровня зависимости термоста-
бильности от содержания ДБОЭФ и ДИНФ

плава ПВХ-пластиката (с 15,2 до 17,7 г/10 мин), что свидетельствует о повышении перерабатываемости ПВХ-композиций, изготовленных по разработан-
ным рецептурам. Наибольший эффект достигается при дозировке: ДОФ – 25 масс.ч., ДИНФ – 5 масс.ч. и ДБОЭФ – 20 масс.ч. на 100 масс.ч. ПВХ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ:

- использование разработанной рецептуры ПВХ-пластиката на основе синергической смеси пластификаторов: диоктилфталата (25 масс.ч.), ди-

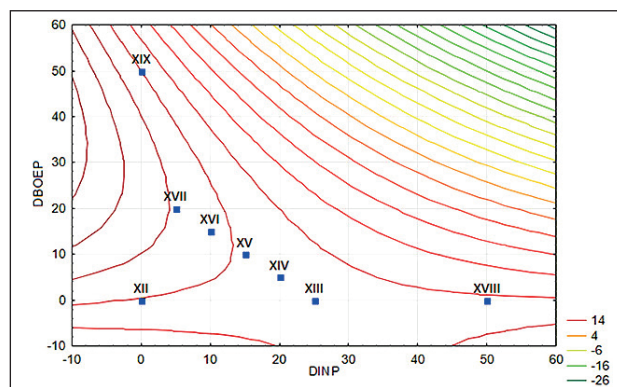


Рис. 11. Карта линий уровня зависимости показателя
текучести расплава от содержания ДБОЭФ и ДИНФ

- зоноилфталата (5 масс.ч.) и дибутоксифталата (20 масс.ч.) – позволяет улучшить прочность и относительное удлинение при разрыве, термостабильность и показатель текучести расплава;
- применение дибутоксифталата вместо диоктилфталата позволяет снизить экологическую нагрузку на окружающую среду.

Таким образом, предложенная рецептура ПВХ-композиции позволяет снизить токсичность используемых пластификаторов на 50% и улучшить физико-механические и технологические характеристики компаундов.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Малбиев С.А., Горшков В.К., Разговоров П.Б. Полимеры в строительстве. М.: Высш. шк., 2008. 456 с.
2. Полимеры / Говарикер В.Р., Висванатхан Н.В., Шридхар Дж.; пер. с англ. М.: Наука, 1990. 396 с.
3. Огрель Л.Д. Российский рынок полимерных материалов и изделий из них: состояние и перспективы // Полимерные материалы. 2019. № 2. С.46–51.
4. Волкова А.В. Рынок крупнотоннажных полимеров-2020.pdf. ВШЭ, Центр развития, 2020 [Электронный ресурс]. – URL: <https://dcenter.hse.ru/data/2020/07/07/1595325171/Рынок%20крупнотоннажных%20полимеров-2020.pdf> (дата обращения: 22.06.2022).
5. Сперанская О.А., Понизова О.А., Гурский Я.Г., Цитцер О.Ю. Российский рынок пластика и пластиковых отходов // Полимерные материалы. 2022. № 2. С. 30–38. [Электронный ресурс]. – URL: <https://polymerbranch.com/f51238cd02c93b89d8fbee5667d077fc/cab4c0a5036fa3aba3ba0c021ca5da8c/magazineclause.pdf> (дата обращения: 22.06.2022).
6. Обзоры Рынка INVENTRA: Поливинилхлорид (ПВХ-С). Итоги года 2018 [Электронный ресурс]. – URL: <https://plastinfo.ru/information/articles/671/> (дата обращения: 22.06.2022).
7. Фаина Ю.И. Анализ российского рынка полимеров и дальнейшие пути его развития // Бизнес-образование в экономике знаний. 2017. № 1. С. 99–101.
8. Ахсянов А.Н., Гатауллина И.И., Габбасов Д.А., Закирова К.И., Хантимиров А.Г., Хузиахметова К.Р. Поливинилхлоридные строительные материалы и изделия // Полимеры в строительстве: научный интернет-журнал. 2021. № 1 (9). С. 10–66.
9. Шаравара А.М., Христофорова И.А. Современные строительные материалы на основе ПВХ // Международный академический вестник. 2019. № 10 (42). С. 107–109.
10. 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.
11. Уилки Ч., Саммерс Дж., Даниелс Ч. Поливинилхлорид. СПб.: Профессия, 2007. 728 с.
12. Ульянов В.М., Рыбкин Э.П., Гудкович А.Д., Пишин Г.А. Поливинилхлорид. М.: Химия, 1992. 288 с.

13. Müller H. *Plastics Additives Handbook: Stabilizers, Processing AIDS, Plasticizers, Fillers, Reinforcements, Colorants for Thermoplastics*. Published by Hanser Gardner Publications, 1988: 970.
14. Charles A. *Handbook of Plastics, Elastomers, and Composites*. The McGraw Hill, Harper Editor-in-Chief., 2002: 884.
15. Шиллер М. Добавки к ПВХ. Состав, свойства, применение / Пер. с англ. яз. под ред. Н.Н. Тихонова. СПб.: ЦОП «Профессия», 2017. 400 с.
16. Добавки к полимерам. Справочник / Х. Цвайфель, Р.Д. Маер, М. Шиллер. Пер. с англ. 6-го изд. (Plastic Additives Handbook), под. ред. В.Б. Узденского, А.О. Григорова. Профи-Информ, 2010. 1144 с.
17. Маслова И.П. Химические добавки к полимерам. Справочник. М.: Химия, 1981. 264 с.
18. Барштейн Р.С., Кириллович В.И., Носовский Ю.Е. Пластификаторы для полимеров. М.: Химия, 1982. 196 с.
19. Козлов П.В., Попков С.П. Физико-химические основы пластификации полимеров. М.: Химия, 1982. 224 с.
20. Штаркман Б.П. Пластификация ПВХ. М.: Химия, 1975. 248 с.
21. Тиниус К. Пластификаторы. Л.: Химия, 1964. 915 с.
22. Вихарева И.Н. Синтез и исследование свойств адипинатов оксиэтилированных спиртов, перспективных пластификаторов поливинилхлорида: дис. ... канд. хим. наук. Уфа, 2021. 152 с.
23. Александров А.Ю. Разработка научных и технологических основ получения пластификатора для ПВХ-полимеров на основе триметилпропана: дис. ... канд. хим. наук. Самара, 2019. 105 с.
24. Мазитова А.К., Нафикова Р.Ф., Аминова Г.К. Пластификаторы поливинилхлорида / Наука и эпоха: монография; под общей ред. проф. О.И. Кирикова. Воронеж, 2011. С. 277–297.
25. Mitro S.D. Phthalate metabolite exposures among immigrants living in the United States: findings from NHANES, 1999–2014. *Journal of Exposure Science. Environmental Epidemiology*. 2019. Vol. 29: 71–82.
26. Шкаева И.Е., Солнцева С.А., Никулина О.С., Николаев А.И., Дулов С.А., Земляной А.В. Токсичность и опасность фталатов // Токсикологический вестник. 2019. № 6. С. 3–9.
27. Маскова А.Р., Аминова Г.К., Рольник Л.З., Файзуллина Г.Ф., Мазитова А.К. Фталаты оксиалкилированных спиртов // Нанотехнологии в строительстве. 2019. Том 11, № 1. С. 52–71. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2019-11-1-52-71>
28. Аминова Г.К., Степанова Л.Б., Маскова А.Р., Ефимова Е.В., Мазитова А.К. Симметричные и несимметричные фталаты оксиалкилированных спиртов // Башкирский химический журнал. 2011. Т. 18. № 1. С. 147–151.
29. Математическое моделирование. Теоретические основы. Материалы для практических занятий и самостоятельной работы обучающихся. Методические указания: учебно-методический комплекс / УГНТУ, каф. ПЕД; сост. Г.У. Ярмухаметова. Уфа: УГНТУ, 2018.
30. Мидлтон М.Р. Анализ статистических данных с использованием Microsoft Excel для Office XP. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2005.

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>

Кинзябулатова Диана Фидратовна – студент каф. «Строительные конструкции» Уфимский государственный нефтяной технический университет, Республика Башкортостан, Уфа, Россия, dinkin567890@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4442-9269>

Рольник Любовь Зелиховна – д-р хим. наук, профессор, профессор каф. «Общая, аналитическая и прикладная химия», Уфимский государственный нефтяной технический университет, Республика Башкортостан, Уфа, Россия, rolnik@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-8402-1516>

ВКЛАД АВТОРОВ

Маскова А.Р. – концепция исследования; развитие методологии; участие в разработке материала; написание исходного текста; доработка текста.

Ярмухаметова Г.У. – участие в разработке материала; выявление зависимостей; анализ и обработка полученных результатов; написание исходного текста.

Кинзябулатова Д.Ф. – сбор материала.

Рольник Л.З. – научное руководство; итоговые выводы.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Статья поступила в редакцию 29.07.2022; одобрена после рецензирования 30.08.2022; принята к публикации 09.09.2022.

Carbon-containing modifier for fluoranhydrite binder

Anastasia F. Gordina , Alexander N. Gumenyuk* , Irina S. Polyanskikh , Regina I. Zaripova 

Kalashnikov Izhevsk State Technical University, Izhevsk, Russia

* Corresponding author: e-mail: gumenyuk.an@gmail.com

ABSTRACT: Introduction. In order to widen the functionality of construction and building materials and widespread electrically conductive building constructions, it is highly recommended to reduce cost of the solutions. This can be achieved by replacing binders with the industrial by-products. At the same time, there are a few articles about adjustment of electrically conductive properties of materials based on by-product binders and this field is of a great importance. Also, highly dispersed particles in modifiers and their role might be considered as important to find out, especially when such additives are used to improve structure and properties of composites. **Methods and materials.** To study the possibility of controlling the electrical properties of the matrix, compositions based on fluoroanhydrite, sodium sulfate as a hardening activator, and UPC-MIX-1 suspension as an electrically conductive additive, were made. The effect of UPC-MIX-1 suspension on the electrical performance and structure formation of a mineral matrix containing dispersed carbon black particles was studied. The polydisperse nature of the modifying additive and the ratio of the nanodispersed and microdispersed parts of the solid phase were determined. Indicators for calculating the specific volumetric electrical resistance were determined by the probe method. The influence of the dispersed additive on the characteristics of the fluoroanhydrite composite was evaluated by standard laboratory methods. Features of structure formation were evaluated using the methods of physicochemical analysis. **Results and discussion.** It was confirmed that a fluoranhydrite-based mineral binder with sodium sulfate has moderate physical mechanical properties and might be used as a substitute for gypsum binder. The usage of an electrically conductive additive as a modifier enhances such mechanical properties as flexural compressive strength and compressive strength which increase by 51% and 65% correspondingly. Also, hydro physical properties have been improved, for instance the coefficient of softening for the FD-4 sample has increased by 39%, and the water absorption by mass for the same sample has decreased by 36%. Specific volume electrical resistance has decreased by 49–52% and equals 13,6 kOm·cm, 8% of electrically conductive additive being added. The physical and technical properties of the presented composite are due to significant changes of the physical and chemical properties including the features of structure formation. **Conclusions.** The obtained compositions require extra optimization in order to be used as a heating component. At the same time, the achieved electrical conductivity is sufficient to level the electrostatic effect of self-leveling floors. Regularities in the formation of the structure of the fluoroanhydrite composite have been established, which manifest themselves in the formation of a larger number of contacts for the intergrowth of crystalline hydrate new formations ensured by the presence of a nanodispersed part in the modifying additive.

KEYWORDS: fluoranhydrite, electrical conductivity, hardening activator, modifying additive, microstructure, structure formation, dispersion, carbon black, nanosized particles.

ACKNOWLEDGMENTS: Research was supported by the Grant of The Russian President (grant MK-3391.2022.4).

FOR CITATION: Gordina A.F., Gumenyuk A.N., Polyanskikh I.S., Zaripova R.I. Carbon-containing modifier for fluoranhydrite binder. *Nanotechnologies in Construction*. 2022; 14(5): 381–391. Available from: <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2022-14-5-381-391>. – EDN: NDYIGI.

INTRODUCTION

The construction materials industry is traditionally one of the most conservative branches of the modern economy, in which the pace of implementation of innovative “green” solutions and the growth of economic efficiency significantly lags behind the average rates demonstrated by the global economy [1–3]. The use of

man-made waste, the volumes of which are growing every year, can be the driver of innovative development of the global construction industry taking into account the latest global trends in the field of self-healing materials, the use of carbon nanotubes, the development of concrete compositions for 3D printing, and electrically conductive concrete [4–6]. Taking into account the obvious needs of the market and the environment for “green” solutions,

strategies for the development of the construction materials industry have been adopted in a number of countries [7–9]. The strategies are focused on alternative versions of construction products manufactured using some industrial wastes [10, 11].

To date, experts estimate the volume of annual formation of synthetic anhydrite (fluoranhidrite, phosphoanhydrite, titanogypsum, etc.) on a global scale of about 170 million tons per year [12, 13]. The volume of global production of fluoranhidrite is 4 million tons per year. The radiation-hygienic characteristics of this raw material meet the requirements of sanitary rules and regulations, which makes it possible to consider this material for use in the production of building materials [14–16].

Fluoranhidrite wastes generated at chemical industry enterprises in Russia have a similar chemical composition with the content of the same chemical compounds (β -CaSO₄ and γ -CaSO₄, free H₂SO₄, CaF₂, Ca(SO₃F)₂, while differing in percentage ratio and particle size composition [17]. In particular, fluoranhidrite in the amount of 150 thousand tons is produced annually in Halogen, Ltd, in the Russian city of Perm. It is characterized by uniformity of chemical and mineralogical compositions and an insignificant amount of impurities [18–20].

It was found that the binder based on technogenic anhydrite has very low activity and is not able to attach free water without additional activators [21–23]. Studies in the field of activation of this binder have shown that the following three types of activation are the most effective: mechanical, chemical, and mechanical-chemical [24–26]. From the point of view of technological requirements, in the production of structural building materials, the method of chemical activation is the most promising [27–29]. The addition of alkali metals (Na₂SO₄, K₂SO₄, CuSO₄, MgSO₄, FeSO₄, BaSO₄) as chemical catalysts for hardening the sulfates accelerates the setting time of the fluoranhidrite binder by increasing the solubility of calcium sulfate. These additives do not affect the water demand of the binder providing rapid crystallization of calcium sulfate from the solution and contributing to the formation of hydrate phase nuclei [23, 25, 27].

The main properties of artificial matrix based on fluoranhidrite include resistance to chemical agents. This resistance largely depends on the concentration, duration of exposure, and temperature of acids, alkalis, and salts in an aggressive environment. Considerable attention is paid to the disposal of solid wastes from the chemical industry through their use as binders, mortars, plaster mixes, plasterboard/gypsum fibre boards, self-levelling floors, road foundations, blocks [30–32]. In Russia there is a large-scale production of structural panels based on fluoranhidrite with the total consumption of man-made raw materials of 5.7 million tons per year [17]. Analysis of the use of technical anhydrite in the building materials industry shows [17, 23, 31, 32] that in the near future this

type of binder can be used in the production of a large volume of dry building mixes for self-levelling floors.

In recent years active researches have been carried out in the field of increasing the antistatic protection and functional load of traditional structural materials and antistatic coatings by regulating electrical properties [33–36]. This interest to concrete as an electrically conductive material is caused by the prospects of construction, electric power, and other branches of technology provided reproducible results are obtained [37–39].

Today energy infrastructure facilities as well as industrial enterprises with increased energy consumption face the problem of static voltage. The experience of using self-leveling floors in industrial enterprises has shown that static voltage in this type of floor coverings leads to accidents and failure of expensive software-controlled equipment [40, 41]. The features of the fluoranhidrite-based mineral matrix determine its dielectric properties ($E > 3.5$ eV). In most cases the ionic nature of electrical conductivity in the volume of the anhydrite matrix is realized due to the movement of the ion charge [42]. Studies of traditional cement concrete have shown that during operation free water in the pore space is represented by an electrolyte containing ions in metastable equilibrium. The electrical conductivity of the electrolyte in concrete reflects the kinetics of physical-chemical processes during the hardening of cement matrix [43]. Due to the complex macro- and micro capillary structure, the electrolyte located in the pore space differs in physical-chemical properties from ordinary liquid electrolytes and these properties continuously change over time. A constant presence of free water in the pore space is necessary for a consistently low specific volumetric electrical resistance in the mineral matrix [42].

The mechanical strength of the anhydrite matrix decreases by 50–60% when saturated with water [17]. It can be assumed that the absence of free water ions will have a negative effect on the threshold percolation coefficient of the electrically conductive cluster structure of the anhydrite matrix [39].

Anhydrite materials have a reduced electrical conductivity up to 10⁴ Ohms•m and are dielectric materials. Electric charges are known to occur when dielectrics are deformed. It is associated with the redistribution of charges in the dielectric under the influence of mechanical load, the so-called electrostatic effect [41].

This effect has a negative practical significance since the charge is often stored in materials with low electrical conductivity [40]. For example, a person can receive an electric charge if the soles of his shoes are insulators, or if he walks on a floor covered with an insulating material.

The key direction of solving the problem of the occurrence of an electrostatic effect as well as increasing the functional load on self-leveling floors based on an anhydrite matrix is to reduce the specific volumetric electrical

resistance by modifying the compositions. As a result of modification, the anhydrite matrix becomes a stable conductor of electric current, which provides low resistance required for the continuous movement of charged electrons both on the coating surface and in the material volume. In this case, the electrically conductive structure of the modified composite will ensure a rapid volumetric flow of charge to the boundaries of the material and its further transition to other conductive materials in direct contact with them.

The main component for ensuring electrical conductivity in the mineral matrix is the component that forms a continuous path for electric current. Some published papers [31, 32, 33] differentiate additives with such particles according to their morphology as following: dispersed additives with highly developed surface area and forming clusters and conductive particles with high elongation such as fibers forming conductive bridges that allow a charge to be transmitted for a long distance.

Other researches [28, 38, 45] have confirmed that the origin of electrically conductive additives has a different impact on electrical properties of mineral composites.

Most cases [26, 31, 35] have shown that man-made electrically conductive particles have an inhomogeneous morphology, which in turn leads to an optimal package of particles in the structure and their satisfying distribution within the volume of a material.

In turn, the dense packing of the mineral matrix and the optimal distribution of the electrically conductive component in its structure makes it possible to provide a lower percolation threshold and a lower breakdown voltage level. [36, 41, 42]. Also, it should be taken into consideration that the content of electrically conductive additive has to be within limits which allow the percolation threshold to be achieved. At the same time this content is not supposed to have negative influence on workability and segregation of a mix and the physical mechanical properties as well [42, 43].

The impact of different man-made materials with electrically conductive particles on mineral matrices have been esteemed for the following materials: carbon black [28], asphaltene [35], steel shaving [34], slag [37], industrial carbon [42], fly ash [38], powdered coke [43], carbon-contained slag from aluminum production [2]. All that researches have provided enough data to make a conclusion that the impact of morphology, size of particles and distribution on structure formation is much more significant than the role of the content.

The aim of the paper is to study the possibility of utilization of man-made wastes to obtain an electrically conductive material based on a fluoranhydrite binder and additives contained nanosized particles.

METHODS AND MATERIALS

Binder. The main binder component of fluoranhydrite is a waste product of the production of hydrofluoric acid and hydrogen fluoride. The raw materials were obtained from the storage facility of the Halogen, Ltd in Perm. The average chemical composition of fluoranhydrite: CaSO_4 (at least 20% of $\gamma\text{-CaSO}_4$ and up to 78% of $\beta\text{-CaSO}_4$); CaF_2 – from 1.0 to 1.8%; H_2SO_4 – from 1.0 to 1.2%.

Hardening activator. Taking into account the previous studies and analysis of publications [7,24], sodium sulfate (Na_2SO_4) was selected as an activator of fluoranhydrite hardening in the amount of 2% by the mass of the binder.

Electrically conductive additive. To ensure stable electrical conductivity, the UPC-MIX-1 pigment concentrate (technical soot suspension) was added in the amount from 0% to 10% by the mass of the binder. The composition of the pigment concentrate contains: technical soot – 62%; water – 20%; propylene glycol – 10%, special additives – 8%. The analysis of the particle distribution in the technical soot suspension shows that the additive has a poly-dimensional dispersed phase with micro- and

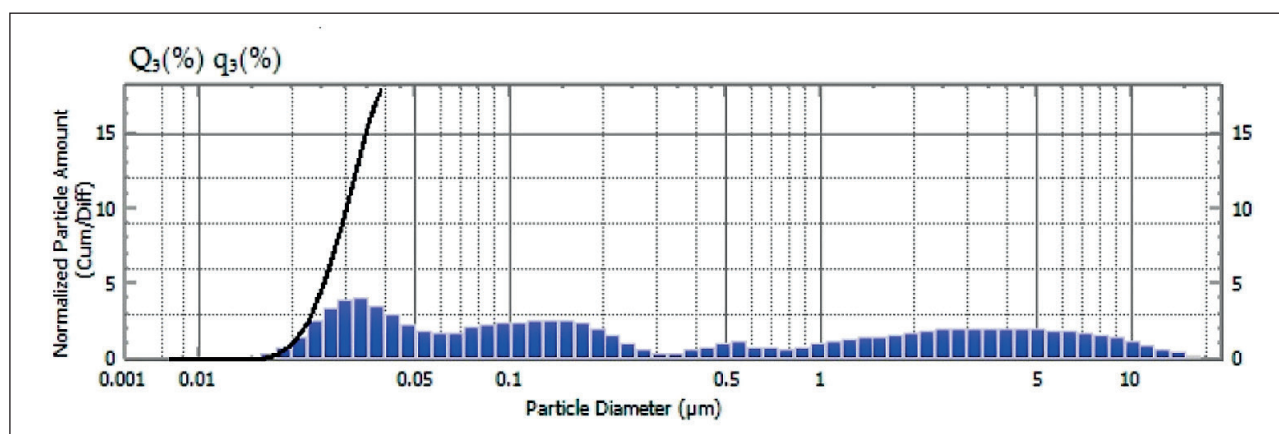


Fig. 1. Granulometric composition of the dispersed phase of the electrically conductive additive

Table 1
Samples compositions

Mixture code	Fluoranthrydrite, g	Sodium sulfate, %	Electrically conductive additive, %	Water-to-binder ratio
Control	1600	2	—	0.32
FD -1			2	0.31
FD -2			4	0.3
FD -3			6	0.28
FD -4			8	0.25
FD -5			10	0.23

nanoparticles in a wide range from 0.03 to 10 microns as shown in Figure 1.

Samples of six compositions were made to study the effect of technical soot suspension on the electrical and hydro physical properties of a fluoranthrydrite-based composite. The formulation characteristics of the experimental compositions considered in this study are presented in Table 1.

The composite samples were made as follows: 2% of sodium sulfate was dissolved in water by intensive mixing and then the binder was mixed with the mixing water. A suspension with the electrically conductive additive was added to the mixture during the mixing process. The water-to-binder ratio was corrected for each composition in order to obtain equally fluidity mixtures taking into account the amount of the additive and the plasticizing effect. Mixing the components was carried out till visual homogenization of the additive in the mixture volume. The resulting mixture was poured into metal molds with geometric dimensions of 40×40×160 mm.

Hydro physical properties. The determination of water resistance was defined as the ratio of the compressive strength of a water-saturated sample to the compressive strength of a dry sample. The determination of compressive strength in a water-saturated state was carried out as follows: samples at the age of 28 days were placed in a container with water at room temperature and kept for two days. Then the samples were removed from the container, water was removed from the surface, then the samples were tested for compression.

The samples were tested for water absorption by mass as follows: the manufactured samples were dried to a constant mass in a drying cabinet at the temperature of 45–55°C. The dried samples were placed in a container filled with water so that the water level in the container was about 50 mm higher than the upper level of the stacked samples. The water temperature in the container was 21°C. The samples were weighed every 24 hours till the results of two consecutive tests differed less than 0.1%. The water absorption of the sample was calculated as a percentage by the formula:

$$W = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \cdot 100,$$

where, m_1 – is the mass of the dried sample to a constant mass, g;

m_2 – is the mass of the water-saturated sample, g.

Mechanical properties. The hydraulic press PGM-100MG4-A was used to determine the compressive and bending strength of the samples of the developed compositions. The 40×40×160 mm prism samples were tested at the age of 28 days on laboratory press with the loading speed of 1 MPa/s.

Electrical properties. The change of the specific volume resistivity was determined by means of the experimental calculation method. At the experimental stage, the resistivity of the samples was measured using the MNIPI E7-20 device and copper electrodes embedded in the prism samples at the molding stage at the distance of 120 mm from each other. At the design stage, the specific volumetric resistivity index was determined in kOm·cm (kOm, kΩ). The calculation of the specific volumetric resistivity index was carried out on the basis of the data obtained from the device and the geometric parameters of the studied samples according to the formula [33]:

$$\rho = R \cdot A / L, \text{ k}\Omega \cdot \text{cm},$$

where ρ – is the specific volume resistivity of the sample;

R – is the resistivity of the sample;

L – is the distance between the electrodes;

A – is the cross-sectional area of the sample.

SEM and IR-ray spectroscopy were used to determine the physical and chemical properties and substantiate the processes that lead to changes in technical characteristics.

SEM. The study of the microstructural features of a fluoranthrydrite-based composite was carried out at the AdMaS Research Center in Brno the Czech Republic and on the basis of the Institute of Physics and Technology of the Ural Federal Research Center of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences on Tescan Mira 3

XMU and Thermo Fisher Scientific Quattro S scanning electron microscopes. Microstructure survey parameters: the vacuum chamber pressure was 50 Pa; the accelerating voltage was HV 30 kV; the beam current was 16 A (Pa).

IR-ray diffraction. Infrared spectroscopy of fine powder obtained by grinding samples of the control and modified composition was performed on the IR Fourier spectrophotometer “IRAffinity-1”.

RESULTS AND DISCUSSION

The amount of the electrically conductive additive varied in the range from 0% to 10% with a constant amount of the sodium sulfate hardening activator. This was done to determine the optimal amount of the electrically conductive additive in the composite. The results of the study of the physical, mechanical, and electrical properties of the developed composites based on fluoranhydrite are presented in Figures 2, 3, 4, and 5.

The analysis of the obtained results makes it possible to determine the optimal composition with the fluoranhydrite: the electrically conductive additive in the amount of 8% and sodium sulfate in the amount of 2%.

The setting time according to the Vicat method for the control composition: the beginning of setting was

after 23 minutes, and the end of setting was after 1 hour 9 minutes. The setting time according to the Vicat method for the optimal composition with 8% of the electrically conductive additive: the beginning of setting was after 1 hour 12 minutes, and the end of setting was after 1 hour 56 minutes. The increase in the setting time is due to the presence of additional components in the suspension. This increase in the setting time is preferable for the technology of self-leveling floors.

The increase of mechanical strength was obtained by increasing the percentage of the electrically conductive additive up to 8%. A further increase of the amount of the electrically conductive additive leads to a decrease of values of strength characteristics (Fig. 2). Analysis of the water-to-binder ratio, particles sizes of the dispersed phase of the additive (Fig. 1) and the increase of strength suggest a possible mechanism of action of the electrically conductive additive as a filler compacting the composite structure. This is indirectly confirmed by an increase of water resistance (Fig. 3), a decrease of water absorption (Fig. 4) and a change of samples' microstructure (Fig. 5).

Comparing the hydro physical parameters of the samples (Fig. 3 and 4), one can conclude that the structure of the pore space of the modified compositions has changed. An increase of the coefficient of water resistance

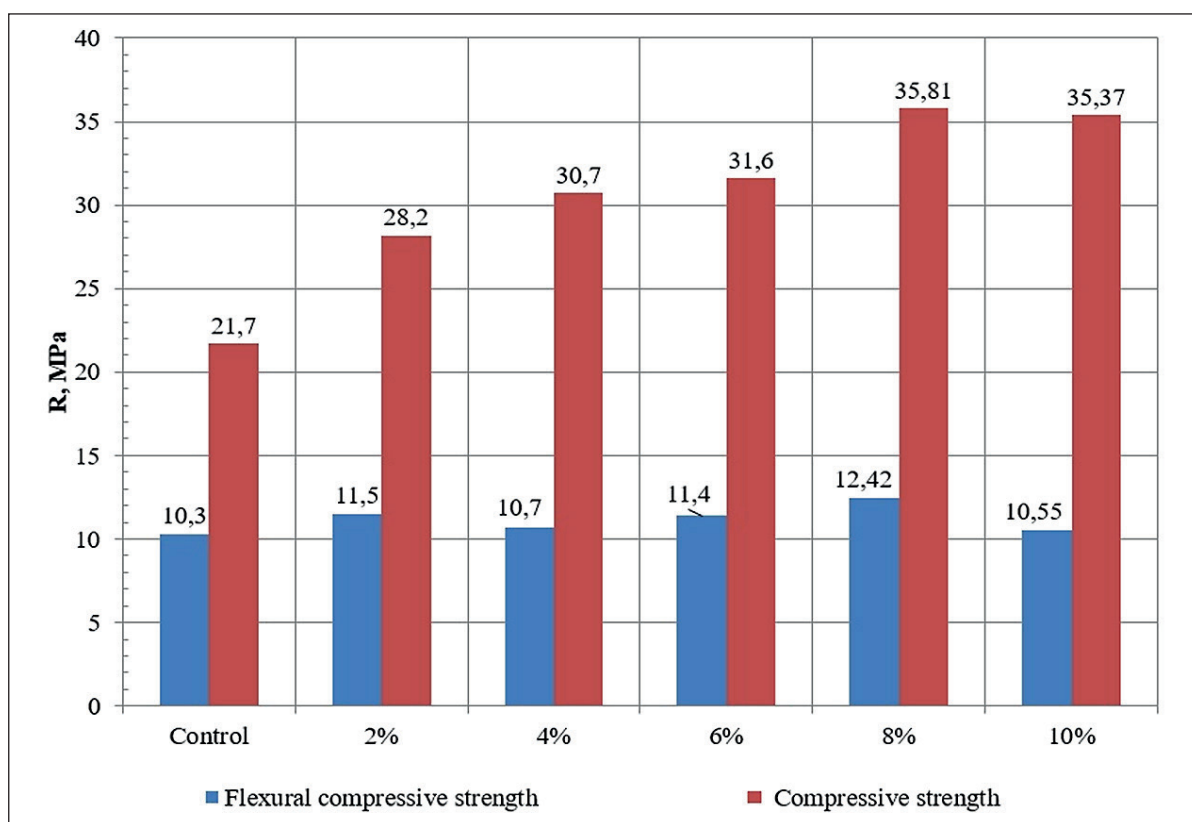


Fig. 2. Comparison of mechanical strength of samples based on fluoranhydrite at the age of 28 days (coefficient of variation is $V = 5.6\%$)

with a simultaneous decrease of water absorption reflects the positive effect of the additive evident in a decrease of open porosity, probably as a result of the compaction of the matrix structure.

The change of electrical conductivity at the age of 28 days depending on the amount of the electrically conductive additive is shown in Figure 6. The fluoranhydrite-based composite has a high specific volume resistivity and is a dielectric that is confirmed by the characteristics of the control composition. The addition of the electrically conductive additive in the amount of up to 10% provides a reduction of resistivity by more than 2 times compared to the control sample. It should be noted that a further increase of the amount of fine particles as a filler leads to

a loss of mechanical strength of samples that is consistent with similar studies performed on cement concrete [38–41].

In Figure 6 the comparison of microstructures is given for the control sample (Fig. 6, a) and the modified one (Fig. 6, b). It can be seen that a denser fine-crystalline structure is formed when the electrically conductive additive is added in the amount of 8%. An increase of the number of contacts among hydration products can be observed, which leads to an increase of mechanical strength and to an improvement of the hydrophysical characteristics of the fluoranhydrite matrix.

The results of a comparative analysis of microstructures are confirmed by infrared spectroscopy data in Fig-

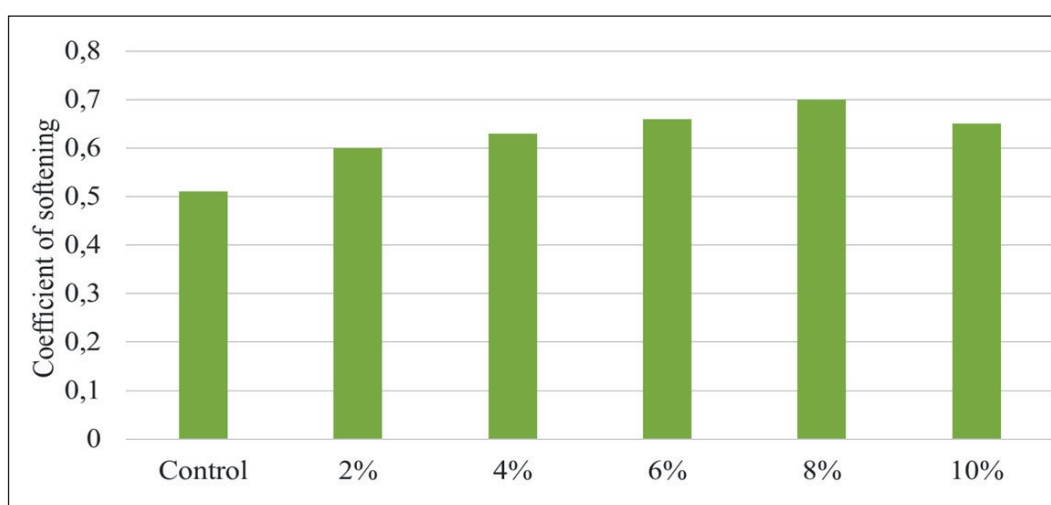


Fig. 3. The value of the softening coefficient of the samples depending on the amount of the electrically conductive additive

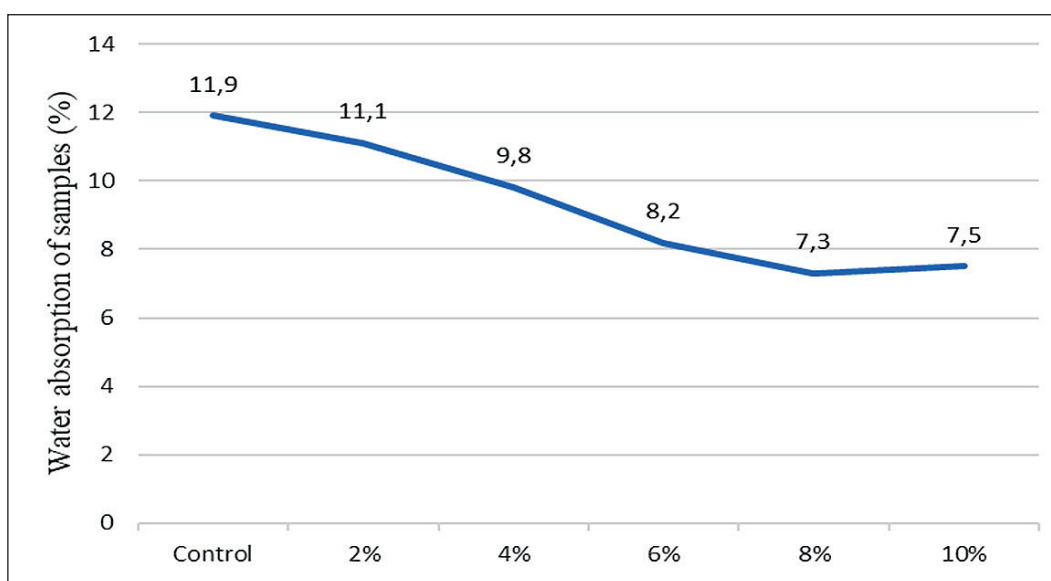


Fig. 4. Water absorption of the samples depending on the amount of the electrically conductive additive

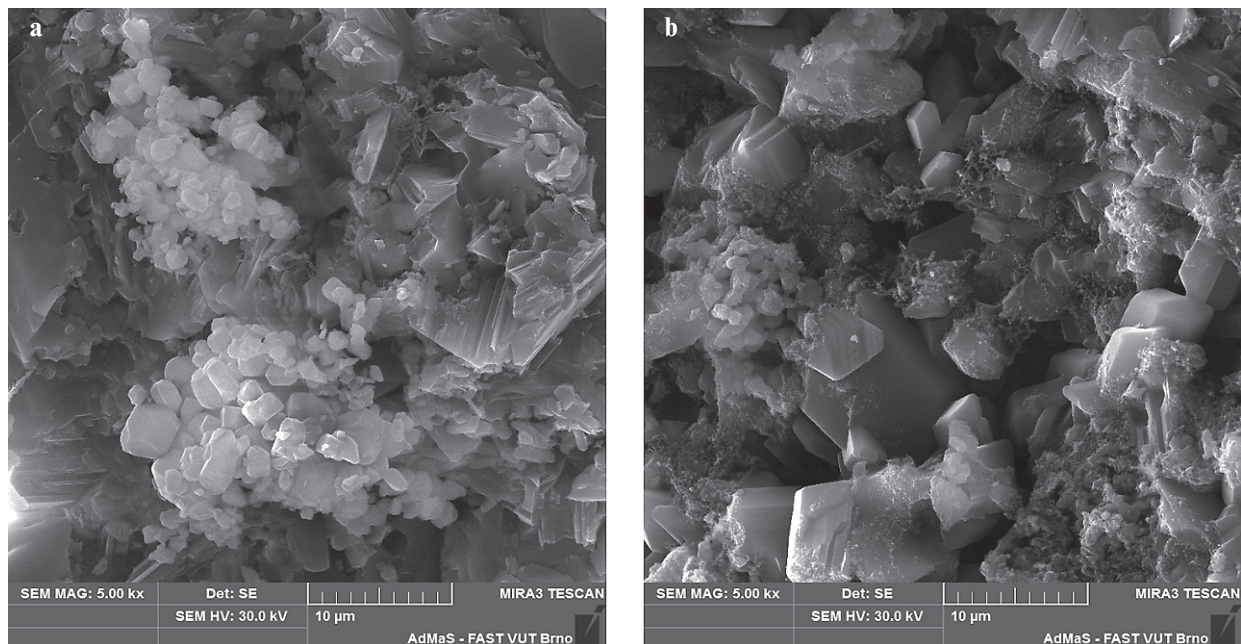


Fig. 5. Microstructure of the control sample (a) and the modified one (8% of conductive additive) (b) at the age of 28 days at a 5000-fold increase

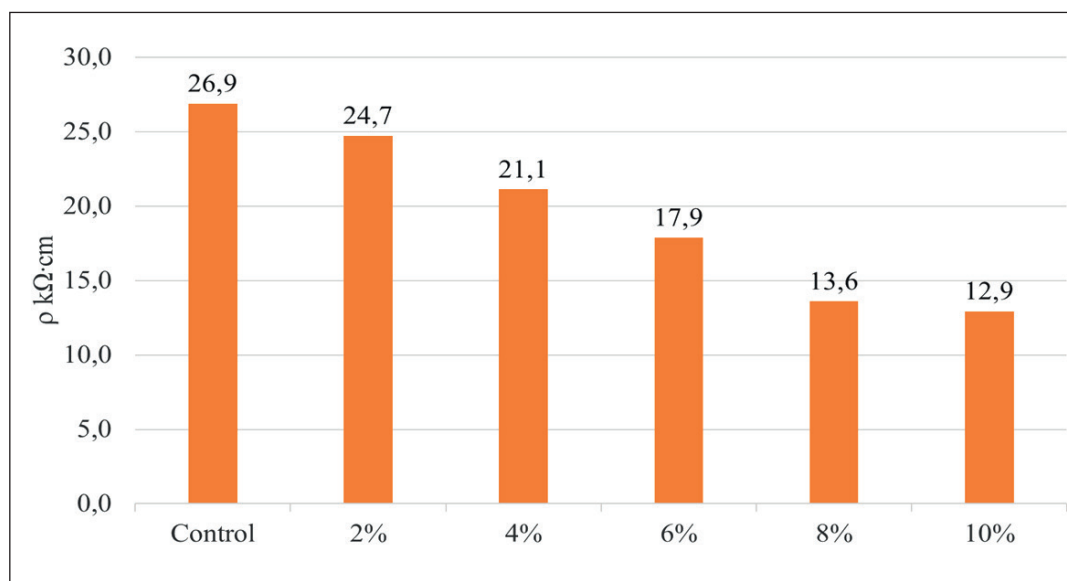


Fig. 6. Change of specific volume resistivity

ure 7. The electrically conductive additive in the amount of 8% changes the nature of peaks in the regions of the main functional groups; in addition, one can note the appearance of new wave numbers that are presented in Table 2. This presumably indicates a change in the crystallization conditions of technogenic anhydrite.

Thus, the optimal composition is characterized by the following indicators: the compressive and bending strengths are 35.81 and 12.42 MPa, accordingly, with the coefficient of variation equal to 5.6%; the softening coef-

ficient is 0.7; the specific volumetric electrical resistivity of the composite is 13.6 $\text{k}\Omega \cdot \text{cm}$.

Analysis of the research literature shows that specific volume resistivity indicators in the range from 10 to $10^3 \text{ Ohms} \cdot \text{cm}$ are required for the functioning of the mineral matrix as a heating element [43]. The developed compositions cannot be used as a heating element without further optimization, while the achieved electrical conductivity is quite sufficient to neutralize the electrostatic effect in self-leveling floors.

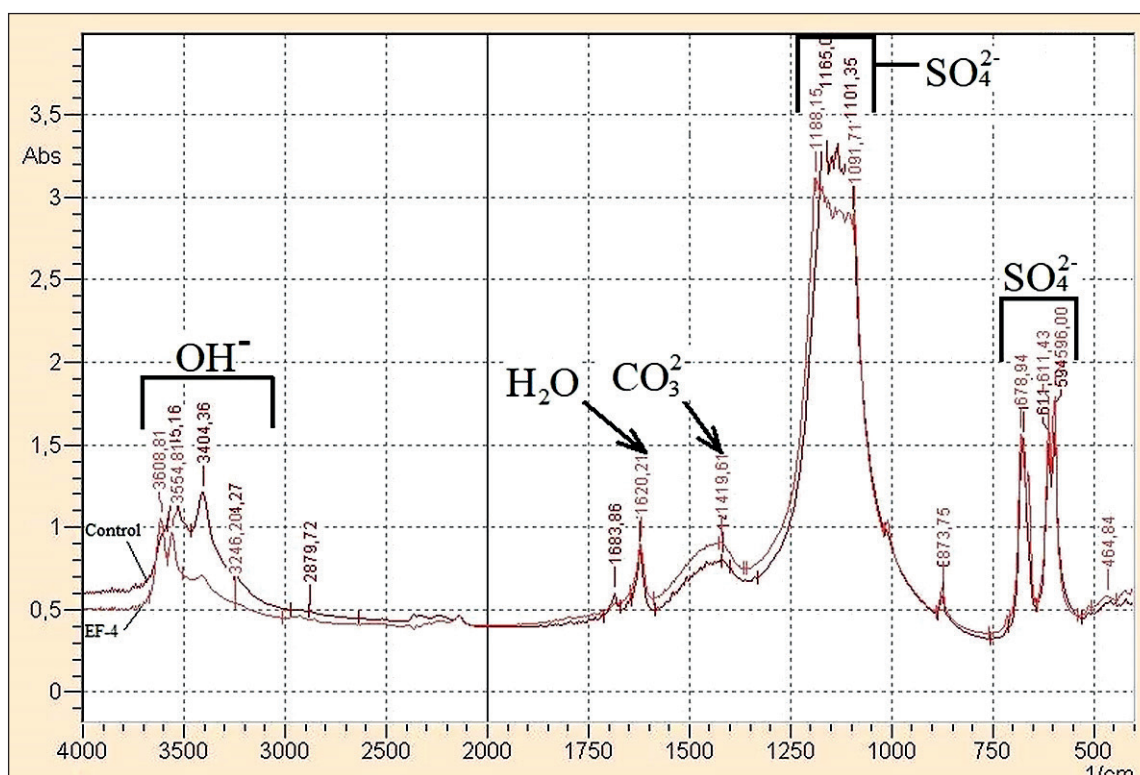


Fig. 7. IR spectra of a control sample and a modified sample with 8% of the electrically conductive additive

Table 2

Characteristic wave numbers of IR spectra of compositions

Ion	Wave number cm^{-1} , reference sample	Wave numbers cm^{-1} , modified sample
SO_4^{2-}	594.08; 611.43; 673.16; 1165.0; 1101.35	611.43; 678.94; 596.00; 1188.15; 1091.71
CO_3^{2-}	1417.68; 873.75	1419.61; 873.75
OH^-	3545.16; 3404.36; 3244.27; 2879.72	3608.81; 3554.81; 3246.20
H_2O	1622.13; 1683.86	1620.21

CONCLUSION

The analysis of the effect of the electrically conductive additive on the structure formation of a mineral matrix based on fluoranhydrite has been performed. The following conclusions can be drawn:

1. The studied fluoranhydrite binder, when activated with sodium sulfate, has sufficient physical and mechanical characteristics to be used as an alternative to traditional gypsum binders.

2. Modification of the suggested composition with the electrically conductive additive increases the mechanical strength depending on its amount. Thus, the bending strength increases up to 51%, the compressive strength increases up to 65% with the addition of 8% of electrically conductive additive, the setting time increases.

3. The electrically conductive additive also improves the hydro physical properties of the composite. The softening coefficient of FD-4 samples increases by 39%, water absorption by mass decreases by 36%.

4. It was found that the addition of the electrically conductive additive significantly reduces the specific volumetric electrical resistivity by 49–52% and is 13.6 $\text{k}\Omega\cdot\text{cm}$ for optimal composition. Analysis of the research literature has shown that specific volumetric resistivity indicators in the range from 10 to $10^3 \text{ Ohms}\cdot\text{cm}$ are required for the functioning of the mineral matrix as a heating element. The developed compositions cannot be used as a heating element without further optimization, while the achieved electrical conductivity is quite enough to neutralize the electrostatic effect of self-leveling floors.

5. The addition of the electrically conductive additive has a significant effect on the structure of the mineral matrix based on fluoranhydrite. The traditional microstructure of the anhydrite matrix represents the formation of idiomorphic prismatic and rhomboid crystals of lamellar shape. The matrix of the modified composition is char-

acterized by a denser structure due to the influence of the dispersed phase of suspension acting as a micro-filler and introducing the additional crystallization centers. These centers overgrown with hydration products, fill the pore space, compact and strength the matrix that explains the higher strength and water resistance of developed material.

REFERENCES

1. Azad N.M., Samarakoon S.M. Utilization of Industrial By-Products/Waste to Manufacture Geopolymer Cement. *Concrete. Materials Science, Engineering*. 2021; 13(2). Available from: <https://doi.org/10.3390/su13020873>
2. Joseph C.G., Taufiq-Yap Y.H., Krishnan V., Li Puma G. Application of modified red mud in environmentally-benign applications: A review paper. *Environmental Engineering Research*. 2022; 25(1). Available from: <https://doi.org/10.4491/eer.2019.374>
3. Katrijn Gijbels, Yiannis Pontikes, Pieter Samyn, Sonja Schreurs, Wouter Schroevers. Effect of NaOH content on hydration, mineralogy, porosity and strength in alkali/sulfate-activated binders from ground granulated blast furnace slag and phosphogypsum. *Constructions*. 2020; 10(2). Available from: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2020.106054>
4. Arunothayan A.R., Nematollahi B., Ranade R., Khayat K.H., Sanjayan J.G. Digital fabrication of eco-friendly ultra-high-performance fiber-reinforced concrete. *Cement and Concrete Composites*, 2022; 125. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2021.104281>
5. Rosales J., Gázquez M., Cabrera M., Bolivar J.P., Francisco Agrela. Application of phosphogypsum for the improvement of eco-efficient cements / In Woodhead Publishing Series in Civil and Structural Engineering, *Waste and Byproducts in Cement-Based Materials, Engineering*. 2021. Available from: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-820549-5.00016-4>
6. Maksim Kamarou, Natalia Korob, Witold Kwapinski, Valentin Romanovski. High-quality gypsum binders based on synthetic calcium sulfate dihydrate produced from industrial waste. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2021; 100. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2021.05.006>
7. Palomo A., Maltseva O., Garcia-Lodeiro I., Fernández-Jiménez A. Portland Versus Alkaline Cement: Continuity or Clean Break: «A Key Decision for Global Sustainability». *Frontiers in Chemistry*. 2021; 653. Available from: <https://doi.org/10.3389/fchem.2021.705475>
8. Valentin Romanovski, Andrei Klyndyuk, Maksim Kamarou. Green approach for low-energy direct synthesis of anhydrite from industrial wastes of lime mud and spent sulfuric acid. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2021; 9(6). Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106711>
9. Budnikov P.P., Zorin S.P. Angidritovytsement. M.: Promstroyizdat. 1954; 90.
10. Brencich A., Łatka D., Matysek P., Orban Z., Sterpi E. Compressive strength of solid clay brickwork of masonry bridges: Estimate through Schmidt Hammer tests. *Construction and Building Materials*. 2021; 306 (124494). Available from: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.124494>
11. Zhakupova G., Sadenova M.A., Varbanov P.S. Possible Alternatives for Cost-Effective Neutralisation of Fluoroanhydrite Minimising Environmental Impact. *Chemical Engineering Transactions*. 2019; 76. Available from: <https://doi.org/10.3303/CET1976179>
12. Rosales J., Gázquez M., Cabrera M., Bolivar J.P., Agrela F. Application of phosphogypsum for the improvement of eco-efficient cements. *Waste and Byproducts in Cement-Based Materials*. 2021. Woodhead Publishing. Available from: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-820549-5.00016-4>
13. Kamarou M., Korob N., Kwapinski W., Romanovski V. High-quality gypsum binders based on synthetic calcium sulfate dihydrate produced from industrial waste. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2021; 100. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2021.05.006>
14. Rajković M., Tošković D.V. Investigation of the possibilities of phosphogypsum application for building partitioning walls-elements of a prefabricated house. *Acta periodicatechnologica*, 2002; 33. Available from: <https://doi.org/10.2298/APT0233071R>
15. Romanovski V., Klyndyuk A., Kamarou M. Green approach for low-energy direct synthesis of anhydrite from industrial wastes of lime mud and spent sulfuric acid. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2021; 9(6). Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106711>

16. Gracioli B., Angulski da Luz C., Beutler C.S., Pereira Filho J.I., Frare A., Rocha J.C., Cheriaf M., Hooton R.D. Influence of the calcination temperature of phosphogypsum on the performance of supersulfated cements. *Construction and Building Materials*. 2020. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.119961>
17. Manjit Singh, Mridul Garg. Activation of gypsum anhydrite-slag mixtures. *Cement and Concrete Research*. 1995; 25(2). Available from: [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(95\)00018-6](https://doi.org/10.1016/0008-8846(95)00018-6)
18. Fedorchuk Y.M., Zamyatin N.V., Smirnov G.V., Rusina O.N., Sadenova M.A. Prediction of the properties anhydrite construction mixtures based on neural network approach. *Journal of Physics: Conference Series*. 2017; 881(1). Available from: <https://doi.org/10.1088/1742-6596/881/1/012039>
19. Zhakupova G., Sadenova M., Varbanov P.S. Possible alternatives for cost-effective neutralization of fluoroanhydrite minimizing environmental impact. *Chemical engineering*. 2020; 76. Available from: <https://doi.org/10.3303/CET1976179>
20. John L. Provis, Angel Palomo, Caijun Shi. Advances in understanding alkali-activated materials. *Cement and Concrete Research*. 2015; 78. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2015.04.013>
21. Liu S., Ouyang J., Ren J. Mechanism of calcination modification of phosphogypsum and its effect on the hydration properties of phosphogypsum-based supersulfated cement. *Construction and Building Materials*. 2020; 243(118226). Available from: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.118226>
22. Guerra-Cossío M.A., González-López J.R., Magallanes-Rivera R.X., Zaldívar-Cadena A.A., Figueroa-Torres M.Z. Anhydrite, blast-furnace slag and silica fume composites: properties and reaction products. *Advances in Cement Research*. 2019; 31 (8). Available from: <https://doi.org/10.1680/jadcr.17.00216>
23. Kamarou M., Korob N., Romanovski V. Structurally controlled synthesis of synthetic gypsum derived from industrial wastes: sustainable approach. *Journal Chem Technol Biotechnol*. 2021; 96. Available from: <https://doi.org/10.1002/jctb.6865>
24. Singh, N.B. The activation effect of K_2SO_4 on the hydration of gypsum anhydrite, $CaSO_4$ (II). *Journal of the american ceramic society*. 2005; 88(1). Available from: <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2004.00020.x>
25. Singh M., Garg M. Activation of fluorogypsum for building materials. *Journal of Scientific and Industrial Research*. 2009; 68(2).
26. Heydar Dehghanpour, Kemalettin Yilmaz, Faraz Afshari, Metin Ipek. Electrically conductive concrete: A laboratory-based investigation and numerical analysis approach, *Construction and Building Materials*. 2020; 260(119948). Available from: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.119948>
27. Magallanes-Rivera R.X., Escalante-García J.I. Anhydrite/hemihydrate-blast furnace slag cementitious composites: Strength development and reactivity. *Construction and Building Materials*. 2014; 65. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.04.056>
28. Wang X., Wu Y., Zhu P., Ning T. Snow Melting Performance of Graphene Composite Conductive Concrete in Severe Cold Environment. *Materials*. 2021; 14(6715). Available from: <https://doi.org/10.3390/ma14216715>
29. Provis J.L., Palomo A., Shi C. Advances in understanding alkali-activated materials. *Cement and Concrete Research*. 2015; 78. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2015.04.013>
30. Bigdeli Y., Barbato M., Gutierrez-Wing M.T., Lofton C.D., Rusch K.A., Jung J., Jang J. Development of new pH-adjusted fluorogypsum-cement-fly ash blends: Preliminary investigation of strength and durability properties. *Construction and Building Materials*. 2018; 182. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.06.086>
31. Xiaoli Liu, Ming Qu, Alan Phong Tran Nguyen, Neil R. Dilley, Kazuaki Yazawa, Characteristics of new cement-based thermoelectric composites for low-temperature applications. *Construction and Building Materials*. 2021; 304 (124635). Available from: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.124635>
32. Dehghanpour H., Yilmaz K., Afshari F., Ipek M. Electrically conductive concrete: A laboratory-based investigation and numerical analysis approach. *Construction and Building Materials*. 2020; 260(119948). Available from: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.119948>
33. Dehghanpour H., Yilmaz K., Ipek M. Evaluation of recycled nano carbon black and waste erosion wires in electrically conductive concretes. *Construction and Building Materials*. 2019; 221. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.06.025>
34. Hong S.H., Choi J.S., Yuan T.F., Yoon Y.S. Mechanical and Electrical Characteristics of Lightweight Aggregate Concrete Reinforced with Steel Fibers. *Materials*. 2021; 14(21), 6505. Available from: <https://doi.org/10.3390/ma14216505>
35. García-Macías E., Castro-Triguero R., Sáez A., Ubertini F. 3D mixed micromechanics-FEM modeling of piezoresistive carbon nanotube smart concrete. *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering*. 2018; 340. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.cma.2018.05.037>
36. Al-Awsh W.A., Al-Amoudi O.S.B., Al-Osta M.A., Ahmad A., Saleh T.A. Experimental assessment of the thermal and mechanical performance of insulated concrete blocks. *Journal of Cleaner Production*. 2021; 283(124624). Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.124624>

37. Liu X., Qu M., Nguyen A.P.T., Dilley N.R., Yazawa K. Characteristics of new cement-based thermoelectric composites for low-temperature applications. *Construction and Building Materials*. 2021; 304(124635). Available from: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.124635>
38. Tian Z., Li Y., Zheng J., Wang S. A state-of-the-art on self-sensing concrete: Materials, fabrication and properties. *Composites Part B: Engineering*. 2019; 177 (107437). Available from: <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.107437>
39. Schultz J. Conductive material prevents build-up of static electricity. *AORN Journal*. 1970; 27(6). Available from: [https://doi.org/10.1016/S0001-2092\(07\)60644-9](https://doi.org/10.1016/S0001-2092(07)60644-9)
40. Kassebaum J.H., Kocken R.A. Controlling static electricity in hazardous (classified) locations. *IEEE Transactions on Industry Applications*. 1997; 33(1).
41. Garcia-Macias E., D'Alessandro A., Castro-Triguero R., Pérez-Mira D., Ubertini F. Micromechanics modeling of the electrical conductivity of carbon nanotube cement-matrix composites. *Composites Part B: Engineering*. 2016; 108. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2016.10.025>
42. Marco Liebscher, Lazaros Tzounis, Dominik Junger, Tin Trong Dinh, Viktor Mechtcherine. Electrical Joule heating of cementitious nanocomposites filled with multi-walled carbon nanotubes: role of filler concentration, water content, and cement age. *Smart Mater. Struct.* 2020; 29(125019). Available from: <https://doi.org/10.1088/1361-665X/abc23b>
43. Hornbostel K., Larsen C.K., Geiker M.R.. Relationship between concrete resistivity and corrosion rate – A literature review. *Cem. Concr. Compos.* 2013; 39. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2013.03.019>
44. Hong S.H., Choi J.S., Yuan, T.F., Yoon Y.S. Mechanical and Electrical Characteristics of Lightweight Aggregate Concrete Reinforced with Steel Fibers. *Materials*. 2021; 14(6505). Available from: <https://doi.org/10.3390/ma14216505>
45. Osama Zaid, Syed Roshan Zamir Hashmi, Fahid Aslam, Zain Ul Abedin, Asmat Ullah. Experimental study on the properties improvement of hybrid graphene oxide fiber-reinforced composite concrete. *Diamond and Related Materials*. 2022; 124(108883). Available from: <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2022.108883>

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Anastasiya F. Gordina – Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor of the Department of Building Materials, Mechanization and Geotechnics, V.A. Shumilov Institute of Construction and Architecture; Kalashnikov Izhevsk State Technical University, Izhevsk, Russia, afspirit@rambler.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8118-8866>

Alexander N. Gumeniuk – Associate Professor of the Department of Building Materials, Mechanization and Geotechnics, V.A. Shumilov Institute of Construction and Architecture; Kalashnikov Izhevsk State Technical University, Izhevsk, Russia, gumeniuk.an@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-2880-8103>

Irina S. Polyanskikh – Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor of the Department of Building Materials, Mechanization and Geotechnics, V.A. Shumilov Institute of Construction and Architecture; Kalashnikov Izhevsk State Technical University, Izhevsk, Russia, irina_maeva@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-1331-9312>

Regina I. Zaripova – Master of the Department of Building Materials, Mechanization and Geotechnics, V.A. Shumilov Institute of Construction and Architecture; Kalashnikov Izhevsk State Technical University, Izhevsk, Russia, zarreg358@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0001-9227-142X>

CONTRIBUTION OF THE AUTHORS

Anastasiya F. Gordina – idea and research concept, methodology development, follow-on revision of the text.

Alexander N. Gumenyuk – scientific management, participation in development of curricula and their implementation, follow-on revision of the text, laboratory testing.

Irina S. Polyanskikh – methodology development, writing the draft, final conclusions.

Regina I. Zaripova – data gathering and processing, laboratory testing.

The authors declare no conflicts of interests.

The article was submitted 05.09.2022; approved after reviewing 03.10.2022; accepted for publication 06.10.2022.

Исследование влияния суспензии технического углерода на характеристики фторангидритовой матрицы

Анастасия Федоровна Гордина , Александр Николаевич Гуменюк* , Ирина Сергеевна Полянских ,
Регина Ильшатовна Зарипова 

Ижевский государственный технический университет имени М.Т. Калашникова, Ижевск, Россия

* Автор, ответственный за переписку: e-mail: gumeniuk.an@gmail.com

АННОТАЦИЯ: Введение. Тенденции в области повышения функциональной нагрузки строительных материалов и необходимость широкого внедрения электропроводящих бетонов требуют повышения экономической эффективности, которого можно достигнуть за счет применения техногенных отходов. В то же время регулирование электротехнических характеристик композиционных материалов на основе вяжущих материалов техногенного происхождения является актуальной, малоизученной проблемой. При этом особый интерес представляет роль высокодисперсной части компонентов добавок, используемых в качестве модификаторов структуры и свойств композиционных материалов. **Материалы и методы.** Для исследования возможностей регулирования электротехнических свойств матрицы изготавливались составы на основе фторангидрита, сульфата натрия, в качестве активатора твердения и суспензии UPC-MIX-1, в качестве электропроводящей добавки. Исследовано влияние суспензии UPC-MIX-1 на электротехнические показатели и структурообразование минеральной матрицы, содержащей дисперсные частицы технического углерода. Определена полидисперсная природа модифицирующей добавки и соотношение нанодисперсной и микродисперсной части твердой фазы. Показатели для расчета удельного объемного электрического сопротивления определялись зондовым методом. Влияние дисперсной добавки на характеристики фторангидритового композита оценивалось стандартными лабораторными методами. Особенности структурообразования оценивались с помощью методов физико-химического анализа. **Результаты и обсуждение.** Установлено, что фторангидритовое вяжущее, активированное сульфатом натрия, обладает достаточными физико-механическими показателями для использования в качестве альтернативы гипсового вяжущего. При этом модификация предлагаемого состава электропроводящей добавкой повышает показатели механической прочности: на изгиб на 51%, прочность на сжатие увеличивается на 65%. Кроме того, улучшаются гидрофизические свойства композита. Так, коэффициент размягчения образцов состава FD-4 увеличивается на 39%, водопоглощение по массе снижается на 36%. В свою очередь, при введении 8% электропроводящей добавки удельное объемное электрическое сопротивление снижается на 49–52% и составляет 13,6 кОм·см. Основные изменения физико-технических параметров представленного композита обусловлены значительными изменениями физико-химических свойств, включая особенности структурообразования. **Выводы.** Разработанные составы требуют дополнительной оптимизации для применения в качестве нагревательного элемента, при этом достигнутой электропроводности достаточно для нивелирования электростатического эффекта наливных полов. Установлены закономерности формирования структуры фторангидритового композита, которые проявляются в формировании большего количества контактов срастания кристаллогидратных новообразований, обеспечивающихся наличием нанодисперсной части в модифицирующей добавке.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: фторангидрит, электропроводность, активатор твердения, модифицирующая добавка, микроструктура, структурообразование, дисперсия, технический углерод, нанодисперсные частицы.

БЛАГОДАРНОСТИ: Работа выполнена при поддержке Гранта Президента РФ (грант МК-3391.2022.4).

ДЛЯ ЦИТИРОВАНИЯ: Гордина А.Ф., Гуменюк А.Н., Полянских И.С., Зарипова Р.И. Исследование влияния суспензии технического углерода на характеристики фторангидритовой матрицы // Нанотехнологии в строительстве. 2022. Т. 14, № 5. С. 381–391. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2022-14-5-381-391>. – EDN: NDYIGI.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Azad N.M., Samarakoon S.M. Utilization of Industrial By-Products / Waste to Manufacture Geopolymer Cement / Concrete. *Materials Science, Engineering*. 2021, 13(2), 873. <https://doi.org/10.3390/su13020873>

© Гордина А.Ф., Гуменюк А.Н., Полянских И.С., Зарипова Р.И., 2022

2. Joseph C.G., Taufiq-Yap Y.H., Krishnan V., Li Puma G. Application of modified red mud in environmentally-benign applications: A review paper. *Environmental Engineering Research*, 2022, 25(1), 795–806. <https://doi.org/10.4491/eer.2019.374>
3. Katrijn Gijbels, Yiannis Pontikes, Pieter Samyn, Sonja Schreurs, Wouter Schroyers Effect of NaOH content on hydration, mineralogy, porosity and strength in alkali/sulfate-activated binders from ground granulated blast furnace slag and phosphogypsum. *Constructions*, 2020, 10(2), 103–112. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2020.106054>
4. Arunothayan A.R., Nematollahi B., Ranade R., Khayat K.H., Sanjayan J.G. Digital fabrication of eco-friendly ultra-high-performance fiber-reinforced concrete. *Cement and Concrete Composites*, 2022, 125, 104281. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2021.104281>
5. Rosales J., Gázquez M., Cabrera M., Bolivar J.P., Francisco Agrela. 6 – Application of phosphogypsum for the improvement of eco-efficient cements / In Woodhead Publishing Series in Civil and Structural Engineering, Waste and Byproducts in Cement-Based Materials, Engineering, 2021, p. 153–189. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-820549-5.00016-4>
6. Maksim Kamarou, Natalia Korob, Witold Kwapinski, Valentin Romanovski. High-quality gypsum binders based on synthetic calcium sulfate dihydrate produced from industrial waste, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2021, 100, 324–332. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2021.05.006>
7. Palomo A., Maltseva O., Garcia-Lodeiro I., & Fernández-Jiménez A. (2021). Portland Versus Alkaline Cement: Continuity or Clean Break: «A Key Decision for Global Sustainability». *Frontiers in Chemistry*, 653.
8. Valentin Romanovski, Andrei Klyndyuk, Maksim Kamarou. Green approach for low-energy direct synthesis of anhydrite from industrial wastes of lime mud and spent sulfuric acid. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 2021, 9, 6, 106711. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106711>
9. Будников П.П., Зорин С.П. Ангидритовый цемент. М.: Промстройиздат, 1954. 90 с.
10. Brencich A., Łatka D., Matysek P., Orban Z., Sterpi E. Compressive strength of solid clay brickwork of masonry bridges: Estimate through Schmidt Hammer tests. *Construction and Building Materials*, 2021, 306, 124494.
11. Zhakupova G., Sadenova M.A., Varbanov P.S., Possible Alternatives for Cost-Effective Neutralisation of Fluoroanhydrite Minimising Environmental Impact. *Chemical Engineering Transactions*, 2019, 76, 1069–1074. <https://doi.org/10.3303/CET1976179>
12. Rosales J., Gázquez M., Cabrera M., Bolivar J. P., Agrela F. Application of phosphogypsum for the improvement of eco-efficient cements. *Waste and Byproducts in Cement-Based Materials*, 2021, pp. 153–189. Woodhead Publishing. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-820549-5.00016-4>
13. Kamarou M., Korob N., Kwapinski W., Romanovski V. High-quality gypsum binders based on synthetic calcium sulfate dihydrate produced from industrial waste. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2021 100, 324–332. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2021.05.006>
14. Rajković M., Tošković D.V. (2002). Investigation of the possibilities of phosphogypsum application for building partitioning walls-elements of a prefabricated house. *Acta periodica technologica*, 2002, (33), 71–92. <https://doi.org/10.2298/APT0233071R>
15. Romanovski V., Klyndyuk A., Kamarou M. Green approach for low-energy direct synthesis of anhydrite from industrial wastes of lime mud and spent sulfuric acid. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021 9(6), 106711. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106711>
16. Gracioli B., Angulski da Luz C., Beutler C.S., Pereira Filho J.I., Frare A., Rocha J.C., Cherif M., Hooton R.D. Influence of the calcination temperature of phosphogypsum on the performance of supersulfated cements. *Construction and Building Materials*. 2020. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.119961>
17. Singh N.B. The activation effect of K_2SO_4 on the hydration of gypsum anhydrite, $CaSO_4(II)$. *Journal of the American Ceramic Society*. 2005. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2004.00020.x>
18. Fedorchuk Y.M., Zamyatin N.V., Smirnov G.V., Rusina O.N., Sadenova M.A. (2017). Prediction of the properties anhydrite construction mixtures based on neural network approach. *Journal of Physics: Conference Series*. 2017. 881, 1, p. 012039. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/881/1/012039>
19. Zhakupova G., Sadenova M., Varbanov P.S. Possible alternatives for cost-effective neutralisation of fluoroanhydrite minimizing environmental impact. *Chemical engineering*, 76, 1069–1074. <https://doi.org/10.3303/CET1976179>
20. John L. Provis, Angel Palomo, Caijun Shi. Advances in understanding alkali-activated materials. *Cement and Concrete Research*, 2015, 78, Part A, 110–125. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2015.04.013>
21. Liu S., Ouyang J., Ren J. Mechanism of calcination modification of phosphogypsum and its effect on the hydration properties of phosphogypsum-based supersulfated cement. *Construction and Building Materials*, 2020, 243, 118226. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.118226>

22. Guerra-Cossío M.A., González-López J.R., Magallanes-Rivera R.X., Zaldívar-Cadena A.A., Figueroa-Torres M.Z. Anhydrite, blast-furnace slag and silica fume composites: properties and reaction products. *Advances in Cement Research*, 31, 8, 2019, pp. 362–369. <https://doi.org/10.1680/jadcr.17.00216>
23. Kamarou M., Korob N., Romanovski V. Structurally controlled synthesis of synthetic gypsum derived from industrial wastes: sustainable approach. *Journal Chem Technol Biotechnol*, 2021, 96, 3134–3141. <https://doi.org/10.1002/jctb.6865>
24. Singh N.B. The activation effect of K_2SO_4 on the hydration of gypsum anhydrite, $CaSO_4$ (II). *Journal of the american ceramic society*, 2005 88(1), 196–201. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2004.00020.x>
25. Singh M., Garg M. Activation of fluorogypsum for building materials. *Journal of Scientific and Industrial Research*, 2009, 68(2), 130–134.
26. Heydar Dehghanpour, Kemalettin Yilmaz, Faraz Afshari, Metin Ipek, Electrically conductive concrete: A laboratory-based investigation and numerical analysis approach, *Construction and Building Materials*, 2020, 260, 119948, <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.119948>
27. Magallanes-Rivera R.X., Escalante-García J.I. Anhydrite/hemihydrate-blast furnace slag cementitious composites: Strength development and reactivity. *Construction and Building Materials*. 2014. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.04.056>
28. Hong S.-H., Choi J.-S., Yuan T.-F., Yoon Y.-S. Mechanical and Electrical Characteristics of Lightweight Aggregate Concrete Reinforced with Steel Fibers. *Materials* 2021, 14, 6505. <https://doi.org/10.3390/ma14216505>
29. Provis J.L., Palomo A., Shi C. Advances in understanding alkali-activated materials. *Cement and Concrete Research*, 2015, 78, 110–125. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2015.04.013>
30. Bigdeli Y., Barbato M., Gutierrez-Wing M.T., Lofton C.D., Rusch K.A., Jung J., Jang J. Development of new pH-adjusted fluorogypsum-cement-fly ash blends: Preliminary investigation of strength and durability properties. *Construction and Building Materials*, 2018 182, 646–656. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.06.086>
31. Xiaoli Liu, Ming Qu, Alan Phong Tran Nguyen, Neil R. Dilley, Kazuaki Yazawa, Characteristics of new cement-based thermoelectric composites for low-temperature applications. *Construction and Building Materials*, 2021, 304, 124635. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.124635>
32. Dehghanpour H., Yilmaz K., Afshari F., Ipek M. Electrically conductive concrete: A laboratory-based investigation and numerical analysis approach. *Construction and Building Materials*, 2020 260, 119948. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.119948>
33. Dehghanpour H., Yilmaz K., Ipek M. Evaluation of recycled nano carbon black and waste erosion wires in electrically conductive concretes. *Construction and Building Materials*, 2019, 221, 109–121. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.06.025>
34. Hong S.H., Choi J.S., Yuan T.F., Yoon Y.S. Mechanical and Electrical Characteristics of Lightweight Aggregate Concrete Reinforced with Steel Fibers. *Materials*, 2021, 14(21), 6505. <https://doi.org/10.3390/ma14216505>
35. García-Macías E., Castro-Triguero R., Sáez A., Ubertini F. 3D mixed micromechanics-FEM modeling of piezoresistive carbon nanotube smart concrete. *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering*, 2018. 340, 396–423. <https://doi.org/10.1016/j.cma.2018.05.037>
36. Al-Awsh W.A., Al-Amoudi O.S.B., Al-Osta M.A., Ahmad A., Saleh T.A. *Experimental assessment of the thermal and mechanical performance of insulated concrete blocks*. *Journal of Cleaner Production*, 2021 283, 124624. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.124624>
37. Liu X., Qu M., Nguyen A.P.T., Dilley N.R., Yazawa K. Characteristics of new cement-based thermoelectric composites for low-temperature applications. *Construction and Building Materials*, 2021, 304, 124635. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.124635>
38. Tian Z., Li Y., Zheng J., Wang S. A state-of-the-art on self-sensing concrete: Materials, fabrication and properties. *Composites Part B: Engineering*, 2019, 177, 107437. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.107437>
39. Schultz J. Conductive material prevents build-up of static electricity. *AORN journal*, 1970, 27(6), 1226–1228. [https://doi.org/10.1016/S0001-2092\(07\)60644-9](https://doi.org/10.1016/S0001-2092(07)60644-9)
40. Kassebaum J.H., Kocken R.A. Controlling static electricity in hazardous (classified) locations. *IEEE Transactions on Industry Applications*, 1997, 33(1), 209–215.
41. Garcia-Macias E., D'Alessandro A., Castro-Triguero R., Pérez-Mira D., Ubertini F. Micromechanics modeling of the electrical conductivity of carbon nanotube cement-matrix composites. *Composites Part B: Engineering*, 2016, 108, 451–469. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2016.10.025>
42. Marco Liebscher, Lazaros Tzounis, Dominik Junger, Tin Trong Dinh, Viktor Mechtcherine. Electrical Joule heating of cementitious nanocomposites filled with multi-walled carbon nanotubes: role of filler concentration, water content, and cement age. *Smart Mater. Struct.* 2020. 29. 125019. <https://doi.org/10.1088/1361-665X/abc23b>

43. Hornbostel K., Larsen C.K., Geiker M.R. Relationship between concrete resistivity and corrosion rate – A literature review. *Cem. Concr. Compos.* 2013, 39, 60–72. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2013.03.019>
44. Hong S.-H., Choi J.-S., Yuan T.-F., Yoon Y.-S. Mechanical and Electrical Characteristics of Lightweight Aggregate Concrete Reinforced with Steel Fibers. *Materials*, 2021, 14, 6505. <https://doi.org/10.3390/ma14216505>
45. Osama Zaid, Syed Roshan Zamir Hashmi, Fahid Aslam, Zain Ul Abedin, Asmat Ullah. Experimental study on the properties improvement of hybrid graphene oxide fiber-reinforced composite concrete. *Diamond and Related Materials*. 2022, 124, 108883. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2022.108883>

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Гордина Анастасия Федоровна – кандидат технических наук, доцент кафедры строительных материалов, механизации и геотехники, Институт строительства и архитектуры имени В.А. Шумилова; Ижевский государственный технический университет имени М.Т. Калашникова, Ижевск, Россия, afspirit@rambler.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8118-8866>

Гуменюк Александр Николаевич – старший преподаватель кафедры строительных материалов, механизации и геотехники, Институт строительства и архитектуры имени В.А. Шумилова; Ижевский государственный технический университет имени М.Т. Калашникова, Ижевск, Россия, gumeniuk.an@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-2880-8103>

Полянских Ирина Сергеевна – кандидат технических наук, доцент кафедры строительных материалов, механизации и геотехники, Институт строительства и архитектуры имени В.А. Шумилова; Ижевский государственный технический университет имени М.Т. Калашникова, Ижевск, Россия, irina_maeva@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-1331-9312>

Зарипова Регина Ильшатовна – магистр кафедры строительных материалов, механизации и геотехники, Институт строительства и архитектуры имени В.А. Шумилова; Ижевский государственный технический университет имени М.Т. Калашникова, Ижевск, Россия, zarreg358@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0001-9227-142X>

ВКЛАД АВТОРОВ

Гордина А.Ф. – идея и концепция исследования, разработка методологии, последующая доработка текста.

Гуменюк А.Н. – научное руководство, участие в разработке учебных планов и их реализации, последующая доработка текста, лабораторные испытания.

Полянских И.С. – разработка методики, написание проекта, окончательные выводы.

Зарипова Р.И. – сбор и обработка данных, лабораторные исследования.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Статья поступила в редакцию 05.09.2022; одобрена после рецензирования 03.10.2022; принята к публикации 06.10.2022.

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 founding 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



materials 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 Gu Binglin, an academican of the Chinese Academy of Sciences, is the Chair of the laboratory's academic committee, and Professor Fu Zhengyi, an academican of the Chinese Academy of Engineering, is the Director of the laboratory. The laboratory is located in the Wuhan University of Technology, and it is a state key laboratory that specializes in the field of new materials. The Department of Materials Science and Engineering at the Wuhan University of Technology has been classified as a first-class State Key Discipline, included in the national “985” project of “Build a world-class discipline program,” and is ranked as A+ in the fourth round of national discipline evaluation. Aiming at the global frontier research of materials science and addressing the primary national needs, this laboratory provides a world-class platform for materials compounding and preparation technology, for developing advanced composite materials for national major projects and pillar industries, and for providing support at the national strategic level. Original and systematic research results, with international impact in transformative technologies, frontier new materials, and interdisciplinary fields, have been reported in this laboratory, and therefore, it leads the international development in several strategic frontier new materials. The laboratory fosters the development of global first-class research talent through advanced scientific research in the field of materials science and technology. In addition, the laboratory has

created a culture of international collaborative innovation and has carried out “Win-Win” international cooperative research, thereby enhancing the international influence, attractiveness, and cohesion of the laboratory. The laboratory has achieved a historic breakthrough in the evaluation of the State Key laboratories in the field of materials science.

Centering on the overall vision and objectives, the laboratory focuses on the establishment and development of multi-component, multi-scale, and multi-level composite principles and material design theories that are built on core research platforms comprising material gradient composite technology, in-situ composite technology, nanocomposite technology, and their integrated 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 thirty recipients of the “national talent Support Plan”. etc. This laboratory has been actively supporting outstanding scholars to visit and conduct collaborative research worldwide in world-class universities and research institutions. In recent years, the laboratory has sent several outstanding young scholars to world-class international universities for more than one year to conduct visits and collaborative research.

The laboratory emphasizes global academic exchange and collaboration. In the last five years, we have hired twenty-five international scholars as honorary and 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: sklwt@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 — Мафангшан, 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 & rsquo; 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 идее 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 Бейхан) 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 синтеза 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 Чханги 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 Пханг, 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. Лициан Май получила награду the Research Excellence на Международной конференции по электрохимической энергетике и технологиям в 2018 за свой вклад в перспективное локальное исследование однананопроводных 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 «Уханьскую 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 позволят глобальному сообществу понять будущий план развития, анонсированный в Уханьской декларации.

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

Государственная стратегическая лаборатория передовых технологий для синтеза 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 A+ в 4 туре государственной оценки направлений. Ставя целью достичь мирового уровня 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, нанокompозиты 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, нанокompозитные 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, нанокompозитные 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 ака-

демии 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-

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 быстро публикуемым 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 Хубей, г. Ухань,
район Хуншан, 122 Луоши Роуд,
Тел: 86-27-87884448; Факс: 86-27-87879466
E-mail: sklwt@whut.edu.cn
Контактные лица: Джао Сянг, Джоу Лихуа

R

Development of heavy metal-based nanostructured complex technology for use in building mortar

Vladimir M. Ilin , Evgeni V. Boev , Aigul' A. Islamutdinova , El'mira K. Aminova* 

Ufa State Petroleum Technological University, Ufa, Russia

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

ABSTRACT: Introduction. Heavy metals (copper, zinc, nickel, lead, chromium, cobalt, cadmium) get into constructional materials with natural and man-made raw materials. The chemical and mineralogical composition of large-tonnage wastes from the petrochemical industry is perfect for constructional materials production. Heavy metals in constructional compositions provide high strength and frost resistance. Currently, nanostructured metal-containing complexes are used in the production of mortars. Therefore, it is necessary to ensure the reliable binding of heavy metals into structurally stable compounds to avoid their emission and secondary environmental pollution. The steadily growing volumes of sludge reservoirs with high concentrations of heavy metals such as chromium (Cr +6), copper (+2), lead (+2), iron (+2), and Fe (+3) cause particular interest to researchers. Qualified extraction of the listed metals and binding them as nanocomponents in the composition of the complexing agent will ensure the creation of a nanostructural composition in the recipe for the preparation of mortar for various purposes. **Methods and materials.** Sorption methods are the main way to isolate heavy metals. The paper proposes a method for the production of alkyleneaminopolycarboxylic acids and studies its ability to form nanometallic complex compounds for the extraction of heavy metals. **Results and discussions.** In order to bind metal nanoparticles in oil sludge, the efficiency of the produced compounds, carboxymethyl derivatives of hexamine, was investigated. Optimum synthesis conditions were selected and the structure of the obtained complexing agents was proved by infrared and ultraviolet radiation methods as well as by the method of nuclear magnetic resonance. **Conclusion.** The resulting nanostructured additions have binding properties that provide high adhesion of the heavy metal to the organic substrate and mortar components, which makes it possible to provide a strong composition that maintains operational properties that meet technical requirements.

KEYWORDS: nanostructured complexes, mortars, acrylic acid nitrile, monochloroacetic acid, piperazine, ethylenediamine, benzimidazole, heavy metals.

FOR CITATION: Ilin V.M., Boev E.V., Islamutdinova A.A., Aminova E.K. Development of heavy metal-based nanostructured complex technology for use in building mortar. *Nanotechnologies in Construction*. 2022; 14(5): 398–404. Available from: <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2022-14-5-398-404>. – EDN: MDXRQS.

INTRODUCTION

One of the main tasks of modern organometallic chemistry is the development of new nanocatalytic systems and materials with predetermined practically useful properties. Varying the nature of the ligand in transition metal complexes by using compounds of various natures, including chelating ones, leads to a significant change in the properties of metal complexes, including their stability and reactivity. Among the numerous nitrogen-containing ligands obtained over the past decades, tweezer-type ligands are becoming increasingly important due to their special characteristics and the ability to “tune” the electronic properties of the complexes

formed by them. Such an adjustment makes it possible to increase the thermodynamic stability of metal-complex systems, and in some cases it is possible to stabilize unstable degrees of oxidation of the metal center during the formation of chelated metal cycles [1–3]. The chemistry of such transition metal complexes is currently undergoing a period of intensive development due to their unique catalytic properties. The number of publications on this topic reaches several thousand and continues to increase rapidly. Due to the discovery of a powerful catalytic potential of transition metal complexes based on tweezer-type ligands in various chemical transformations, there has been a clear tendency in the last few years to increase the total number of articles related to these ligands [5–7].

Organometallic complexes of this type have proven themselves to be highly effective catalysts for such processes as ketone hydrogenation [8], alkane dehydrogenation [8], oligo- and polymerization of unsaturated hydrocarbons [9], hydrosilylation and hydroboration [10] and a number of others.

The environmental situation around the world, including in the town of Sterlitamak (Republic of Bashkortostan, Russia), requires the development of effective solutions for the disposal of long-term burials of solid and liquid wastes from petrochemical industries, which have not yet found a qualified method of processing and disposal.

The main waste generating source is the large industrial associations, such as Joint-Stock Company “Bashkir Soda Company”, Management Company TAU “Neft-ekhim”, which includes JSC “Sterlitamak Petrochemical Plant” and JSC “Syntez-Kauchuk”, Federal State-owned Enterprise “Avangard” and other low-tonnage production.

As a result, emissions contain 24 types of solid substances (6023.9 t/g), 51 gaseous substances (5844 t/g). The main environmental pollutants are ethylene, vinyl chloride, dichloroethane, mercury, ammonia and heavy metals. These wastes contain carcinogenic metals such as chromium Cr (VI), copper Cu (II), lead Pb (II), iron Fe (II) and Fe (III), the search for binding methods and the use of which is of interest to the scientific community. When using man-made raw materials in the production of constructional materials in accordance with methodical instructions (MU 2.1.674-97) “Sanitary and hygienic assessment of constructional materials with the addition of Industrial waste” [1], it is necessary that the content of water-soluble forms of heavy metals does not exceed the maximum permissible concentrations for surface waters (MPC) [2], since the impact of aggressive media, mechanical damage and other factors can lead to violation of the integrity of the product, its design and contribute to the migration of hazardous components from the constructional material.

Therefore, the purpose of the research is a method for obtaining nanostructured complexing agents based on N,N’-bis(piperazinoethyl) ethylenediamine. Currently, one of the effective methods for removing heavy metals from oil sludge is the use of fibrous sorbents based on modified polyacrylonitrile or its copolymers. Sorption of metal nanoparticles in such sorbents occurs due to ion exchange reactions and complex formation of metal ions with the functional groups of the sorbent.

Heavy metals are always present in natural rocks, in addition to the main and secondary components. Their smallest amount is found in carbonate, the largest - in clayey rocks. Industrial waste is more enriched in heavy metals. Exceeding the maximum permissible concentra-

tions (MPC) is observed in pyrite cinders, ash, phosphogypsum, mineral sludge, used foundry sands (UFS), etc.

According to the gross content of heavy metals in some industrial wastes of enterprises in the Republic of Bashkortostan, the MPC is exceeded: for lead from 1.3 to 45 times, for copper from 1.2 to 225 times, for zinc from 1.4 to 21 times, and for nickel by 5.7 times. The content of toxic metals, such as lead and chromium, belonging to hazard classes I and II, especially in an ionized state, is dangerous both for human health and the environment.

Complexing agents are also used in various areas of the chemical and petrochemical industries for the purification of various media from heavy metals. The reaction of N,N’-bis(piperazinoethyl)ethylenediamine with monochloroacetic acid yielded new alkyleneaminopolycarboxylic acids, which are of interest as highly effective complexing agents.

At present, compounds containing one or more nitrogen atoms are widely used in alkylation reactions in order to obtain industrially important corrosion inhibitors, complexing agents and surface-active compounds. The presence of metal leads to a greater destabilization of the products of secondary oil refining [3, 4]. Sorbents known in the prior art are characterized by low sorption properties, as well as instability and fragility of sorbent complexes with metal ions. Thus, it can lead to the destruction of the sorbent complexes and the desorption of toxic ions into purified water [5–8]. In addition, sorbents are characterized by low kinetic parameters, and most sorbents have an increased degree of swelling in water, which makes it difficult to use them in water treatment systems [9].

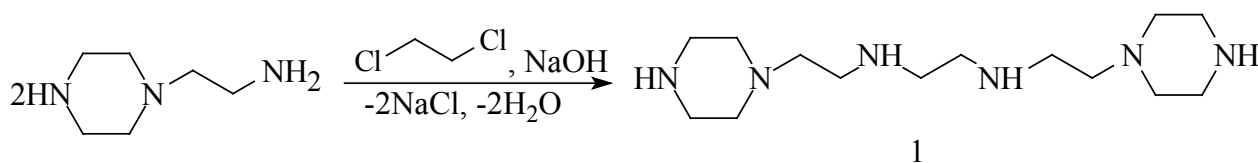
METHODS AND MATERIALS

Piperazine and its derivatives are not among the large-scale products of the organic synthesis industry, but many drugs and biologically active compounds have been created on their basis.

It should be obvious that the topic of discussion right now is the synthesis of new piperazine derivatives, which enables the production of innovative complexing agents with metal nanoparticles.

The interaction of N-(β aminoethyl) piperazine (AEP) with dichloroethane (DCE) at a temperature of 80–95°C in the presence of stabilizers (antioxidants) gave N,N’-bis(piperazinoethyl) ethylenediamine (hexamine) dihydrochloride, which was isolated as free base after treatment with an aqueous solution (44–46%) of caustic sodium or potassium with yields of 96.4–97.4% [10].

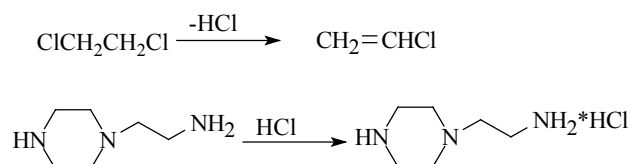
The reaction between AEP and DCE proceeds smoothly at a moderate temperature in the molar ratio of AEP: DCE: NaOH = 2: 1: 4 in an aqueous medium with the formation of hexamine 1. Screened phenols are used as stabilizers (antioxidants), which are taken in an



amount of 0.05–1% by weight of AEP and EDC. As a result, the yield of target products in the presence of stabilizers increases, and the process proceeds without technological difficulties.

It should be noted that the interaction of amines with chlorohydrocarbons is accompanied by partial dehydrochlorination of the initial chlorohydrocarbon, in this case by DCE under the action of the AED itself.

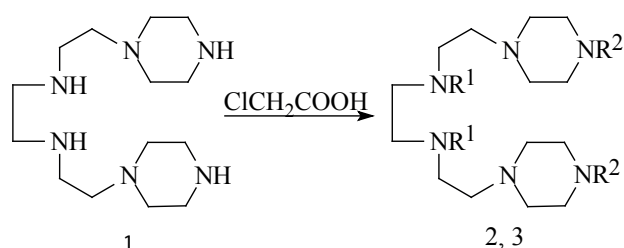
Obviously, there is dehydrochlorination of chlorohydrocarbon under the catalytic action of amines, which leads to a decrease in the yield of target products.



As a result of these side reactions, the raw materials used to obtain the target product are partially consumed. AEP hydrochloride A becomes inactive, but it also contributes to the dehydrochlorination of DCE. It has been established that screened phenols, including piperazino-phenols, taken as stabilizers (antioxidants) in the preparation of compound 1, suppress the process of DCE dehydrochlorination by 5–12%. 2, 6-di-tert-butylphenol, 2, 6-di-tert-butyl-4-methylphenol (ionol) were used as stabilizers in the reaction of the formation of hexamine.

We have obtained alkylene aminopolycarboxylic acids based on hexamine, which can be used in the technology of basic organic synthesis [11, 12].

Hexamine reacts with MCA (Chloroacetic acid) at a temperature of 80–85°C in a molar ratio of 1:2 for 6 hours with the formation of its hydrochloride carboxymethyl derivatives of hexamine. Treatment of the reaction mixture with an excess of alkali at 20–40°C for 4–6 hours led to its carboxymethyl derivatives 2, 3:



R¹ = H, R² = CH₂COOH (2); R¹ = R² = CH₂COOH (3).

RESULTS

The effectiveness of compounds 2, 3 as complexing agents for extracting metals from sludge was studied. As an illustrative example, a 10 g sample of oil sludge was taken for testing, which was treated with 100 ml of a 3% solution of compounds 2, 3 for 30 min. The effectiveness of compounds 2, 3 as a complexing agent was determined from the residual content of the metal in the sample after treatment with a complexing agent. Table 1 shows the results of laboratory tests. The well-known complexone Trilon B, which is the disodium salt of ethylenediamine-tetraacetic acid, was used as a comparison.

Table 1 shows that compounds 2, 3 show a high effect in the extraction of metals from activated carbon taken as a sample.

Table 2 shows the characteristics of alkyleneaminopolycarboxylic acids. Compounds 1–3 are viscous, high-boiling substances that decompose upon distillation in a vacuum.

The IR spectra of compounds 4–9 are complex. Their IR spectra contain absorption bands at 1590 and 1430 cm⁻¹, typical for the ionized carboxyl group. There are also absorption bands at 1570 and 1550 cm⁻¹, indicating the presence of a free NH group in compounds 1, 2, 4, 6, 10, 12.

IR spectra of di- and tetracyanoethyl derivatives of hexamine 2, 3 have absorption bands at 2230 cm⁻¹ characteristic of the nitrile (CN) group.

The UV spectra of benzimidazole compounds 10–15 contain absorption bands with maxima at 247, 277, 284 nm, which are characteristic of the benzimidazole chromophore.

IR spectra were recorded on a UR-20 instrument in a thin layer or suspension in Nujol. UV spectra were taken on a Specord Uvvis instrument for alcohol solutions. ¹H and ¹³C NMR spectra (JMOD mode) were recorded on a Bruker AM 500 spectrometer (500.13 and 75.47 MHz, respectively) in CDCl₃, internal standard Me₄Si. The determination of primary, secondary, and tertiary amino groups is carried out by potentiometric titration. First, the mass fraction of total amine nitrogen is determined by potentiometrically titrating a 0.1 M solution of HBr in glacial acetic acid after protection of the amino group with cis-3, 6-endomethylene-1, 2, 3, 6-tetrahydrophthalic anhydride. The tertiary amino group is determined by potentiometric titration with 0.1 M HBr after treatment of the sample with a mixture of acetic acid and acetic anhydride (1:4).

Table 1

Extraction of metal salts contained in a sample of oil sludge after treatment with complexones

The designation of metal salts in oil sludge	% metal salt content	The content of metal salts after treatment with the obtained complexones		
		Compounds, g		Trilon B, ml
		2	3	
HgCl ₂	5.40	0.0004	0.0002	0.35
CuSO ₄ ×5H ₂ O	3.62	0.0003	0.0001	0.6
ZnCl ₂	3.68	0.004	0.001	0.2
FeCl ₃ ×6 H ₂ O	2.88	0.03	0.007	0.2
NiCl ₂ ×6 H ₂ O	3.24	0.002	0.0006	0.4
6 MnCl ₂	4.28	0.003	0.0008	0.3

Table 2

Characteristics of the synthesized compounds

Compound	Found, %	Molecular- formular	Computed, %	IR spectra (ν, cm ⁻¹)	Yield, %
	N		N		
1	29.23	C ₁₄ H ₃₂ N ₆	29,57	1570(NH)	96.4
2	21.38	C ₁₈ H ₃₆ N ₆ O ₄	21,00	1570 (NH) отс. (CN)	80.7
3	15.84	C ₂₂ H ₄₀ N ₆ O ₈	16,28	отс. (NH)	81.3

N, N1 bis[(piperazinoethyl)]ethylenediamine (1). A solution of 38.7 g (0.3 mol) of AEP in the form of a 65% aqueous solution, 0.48 g (1% weight of AEP and DCE) of ionol (compound 2), and 9.9 g of DCE is dosed at 90°C. The reaction mixture is heated at 90–95°C for 4 hours, then it is cooled and neutralized with a 46% aqueous sodium hydroxide solution. The molar ratio of AEP : DCE : NaOH = 3:1:4. The upper (amine) layer is separated and distilled in vacuum. As a result, there is 27.6 g (97.2%) of the product and composition, wt. %: compound (1) 98.8; DABO 0.9; EDA 0.05; DEET 0.1; unidentified compounds 0.15.

N,N1-[carboxymethyl (piperazinoethyl)]ethylenediamine (2). A mixture of 28.4 g (0.1 mol) of hexamine and 18.9 g (0.2 mol) of MCA at 85°C for 4–5 hours, the reaction mass is treated with an excess of 36% aqueous sodium hydroxide solution. Obtained compound C₁₈H₃₆N₆O₄ (6) yields 33.8 g (84.5%). Found, %: N 20.59. Computed, %: N 21.00.

¹H NMR spectrum (CDCl₃, δ, ppm, J/Hz): 2.16–2.40 (m, 2H, NH + 16H, piperazine), 2.45–2.52 (m, 4H, C⁴H₂, C⁶H₂), 2.55–2.62 (m, 4H, C¹¹H₂, C¹⁴H₂), 2.65–2.70 (m, 4H, C¹²H₂, C¹⁵H₂), 4.24–4.40 (t, 4H, C¹H₂, C²H₂, ²J 6.0, ³J 11.8), 2.77–2.85 (m, 4H, C³H₂, C⁵H₂), 8.33 (s, 2H, C¹³OOH, C¹⁶OOH).

¹³C NMR spectrum (CDCl₃; δ, ppm): 18.45 (C¹²), 19.00 (C¹⁵), 45.60 (C⁸, C^{8'}, C¹⁰, C^{10'}), 48.10 (C¹), 48.23 (C²), 49.05 (C¹¹), 49.08 (C¹⁴), 52.26 (C⁴), 52.32 (C⁶), 53.00 (C³), 53.18 (C⁵), 45.75 (C⁷, C^{7'}, C⁹, C^{9'}), 174.45 174.50 (C¹³OOH), 174.52 (C¹⁶OOH).

N, N, N¹, N¹-tetracarboxymethyl-N, N¹-bis[(piperazinoethyl)]ethylenediamine(3). A mixture of 28.4 g (0.1 mol) hexamine and 37.8 g (0.4 mol) MCA in a molar ratio of hexamine: MCA = 1:4 at 80–85 °C for 6 hours under the conditions for obtaining compound (4). As a result, the obtained compound C₂₂H₄₀N₆O yields 43.2 g (83.8%). Found, %: N 15.84. Computed, %: 16.27.

Table 3
Concentration of heavy metals in aqueous extracts

Additives, wt. % of the amount of UFS in concrete	Concentration of heavy metals in water extracts, mg/l	
	Cr ⁶⁺	Pb ²⁺
Sample 1 0.01%	< 0.006	0.0235
Sample 1 0.03%	< 0.006	0.0188
Sample 2 0.01%	< 0.006	0.0324
Sample 2 0.03%	< 0.006	0.0311
MAC, mg/l	0.05	0.03

Note: Sandy concrete composition 1:3, W/C = 0.45.

¹H NMR spectrum (CDCl₃, δ, ppm, J/Hz): 2.16–2.36 (m, 16H, piperazine), 2.77–2.85 (m, 4H, C³H₂, C⁵H₂), 2.50–2.65 (m, 4H, C⁴H₂, C⁶H₂), 3.82–3.85 (d, 4H, C¹⁵H₂, C¹⁷H₂, ²J 15.4), 3.74–3.76 (d, 4H, C¹¹H₂, C¹³H₂, ²J 15.7), 4.24–4.40 (t, 4H, C¹H₂, C²H₂, ²J 6.0, ³J 11.8), 9.42 (s, 2H, C¹²OOH, C¹⁴OOH), 9.45 (s, 2H, C¹⁶OOH, C¹⁸OOH).

¹³C NMR spectrum (CDCl₃; δ, ppm): 16.42 (C¹²), 16.44 (C¹⁴), 18.45 (C¹⁸), 19.00 (C²¹), 45.60 (C⁸, C^{8'}, C¹⁰, C^{10'}), 48.10 (C¹), 48.23 (C²), 49.14 (C¹¹), 49.20 (C¹³), 52.26 (C⁴), 52.32 (C⁶), 53.00 (C³), 53.18 (C⁵), 55.76 (C¹¹), 55.78 (C¹³), 56.36 (C¹⁵), 56.40 (C¹⁷), 174.65 (C¹²OOH), 174.70 (C¹⁴OOH), 176.50 (C¹⁶OOH), 176.65 (C¹⁸OOH).

DISCUSSION

A novel developed technology that binds heavy carcinogenic metals such as chromium Cr (VI), copper Cu (II), lead Pb (II), iron Fe (II), and Fe (III) into a complex nanostructure capable of creating a stable composition in the mortar composition is N,N-bis(piperazinoethyl)ethylenediamine-based compounds. As a result, the study demonstrates that reacting N,N-bis(piperazinoethyl)ethylenediamine with monochloroacetic acid can result in new nanocomplexing agents called cyclic alkyleneaminopolycarboxylic acids.

In experiments, it was discovered that copper, zinc, nickel, cobalt, and iron are reliably blocked in the composition of concrete, and lead and hexavalent chromium

are washed out with water; to bind the latter in a concrete solution, the possibility of retaining the washed-out metals with the help of hexamine derivatives was studied.

The study took into account that the proposed nano-additive should not impair the properties of concrete, ensure the concentration of lead and chromium in aqueous extracts is below the MPC, while binding both lead and hexavalent chromium, be compatible, and also economically affordable.

The concentration of Cr⁶⁺ and Pb²⁺ in water extracts from sandy concrete on UFS after 10 days of exposure using nanostructured complex additives is given in Table 3.

Hexavalent chromium compounds are known not to be present in water extracts from concrete on UFS when sample 1 is added (0.01 weight percent of the UFS mass in concrete). Using sample 2 and values of 0.01 and 0.03 led to the determination of the maximum lead content.

Thus, the most effective method for reducing the concentration of free lead and chromium nanoparticles is sample 1-N, N1-bis[carboxymethyl (piperazinoethyl)]ethylenediamine.

CONCLUSION

The resulting nanostructured additions have binding capabilities that promote high adherence of the heavy metal to the organic substrate and mortar constituents, enabling the provision of a strong composition with operational properties that satisfy technical requirements.

REFERENCES

1. Parshall G.W. Intramolecular Aromatic Substitution in Transition Metal Complexes. *Accounts of Chemical Research*. 1970; 3 (4): 139–144.
2. Dehand J., Pfeffer M. Cyclometallated compounds. *Coordination Chemistry Reviews*. 1976; 18 (3): 327–352.
3. Shilov A.E., Shul'pin G.B. Activation of C–H bonds by metal complexes. *Chemical Reviews*. 1997; 97 (8): 2879–2932.
4. Peris, Crabtree R.H. Key factors in pincer ligand design. *Chemical Society Reviews*. 2018; 47 (6): 1959–1968.
5. Selander N., Szabó K.J. Catalysis by palladium pincer complexes. *Chemical Reviews*. 2011; 111 (3): 2048–2076.
6. González-Sebastián L., Morales-Morales D. Cross-coupling reactions catalysed by palladium pincer complexes. A review of recent advances. *Journal of Organometallic Chemistry*. 2019; 893: 39–51.
7. Kumar L.M., Bhat B.R. Cobalt pincer complex catalyzed Suzuki-Miyaura cross coupling-A green approach. *Journal of Organometallic Chemistry*. 2017; 827: 41–48.
8. Albrecht M., Van Koten G. Platinum group organometallics based on “pincer” complexes: Sensors, switches, and catalysts. *Angewandte Chemie. International Edition*. 2001; 40 (20): 3750–3781.
9. Motolko K.S., Price J.S., Emslie D.J., Jenkins H.A., Britten J.F. Zirconium complexes of a rigid, dianionic pincer ligand: Alkyl cations, arene coordination, and ethylene polymerization. *Organometallics*. 2017; 36 (16): 3084–3093.
10. Obligation J.V., Chirik P.J. Earth-abundant transition metal catalysts for alkene hydrosilylation and hydroboration. *Nature Reviews Chemistry*. 2018; Vol. 2 (5): 15–34.
11. MU 2.1.674–97. Sanitarno-gigienicheskaya ocenka strojmaterialov s dobavleniem promotkhodoV. M.: Minzdrav Rossii; 1997.
12. SaNPIN 2.1.3684–21. Sanitarno-ehpidemiologicheskie trebovaniya k sodержaniyu territorij gorodskikh i sel'skikh poselenij, k vodnym ob'ektam, pit'evoj vode i pit'evomu vodosnabzheniyu, atmosfernomu vozdukhу, pochvam, zhilym pomeshcheniyam, ehkspluatatsii proizvodstvennykh, obshchestvennykh pomeshchenij, organizatsii i provedeniyu sanitarno-protivoehpidemicheskikh (profilakticheskikh) meropriyatij. Moscow: As amended on February 14; 2022.
13. Shadrnova I.V., Mineeva I.A., Shadrnov V.A. *Rol' i mekhanizm dejstviya organicheskikh kompleksobrazovatelej pri sernokislotnom vyshchelachivani mednykh i medno-cinkovykh rud*: Tezisy dokladov Mezhdunarodnoj nauchnotekhnicheskoy konferencii. Magnitogorsk; 2001.
14. Beka M., Nad'pal I. *Issledovanie kompleksobrazovaniya novejsimi metodami*. M.: Mir; 1989.
15. B'errum Y.A. *Obrazovanie amminov metallov v vodnom rastvore*. M.: Izd. inost. Literatury; 1961.
16. *Koordinacionnaya khimiya redkozemel'nykh ehlementov*. Metod. posobie pod red. Spicyna V.I., Martynenko J.I.I. M.: Izd. MGU; 1974.
17. Fidelis I., Siekierski S. On the regularities or tetrad effect in complex formation by f-electron elements. A double-double effect. *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1971; V33: 3191–3194.
18. Nugent L.J. Theory of the tetrad effect in the lanthanide (III) and actinide (III) series. *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1970; V32: 3485–3490.
19. Peppard D.F., Mason G.W., Lewis S. A tetrad effect in the liquid-liquid extraction ordering of lanthanide (III). *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1969; V31: 2271–2272.
20. B'errum Y.A. *Obrazovanie amminov metallov v vodnom rastvore*. M.: Izd. inost. Literatury; 1961.
21. *Koordinacionnaya khimiya redkozemel'nykh ehlementov*. Metod. posobie. red. Spicyna V.I., Martynenko J.I.I. M.: Izd. MGU; 1974.

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Vladimir M. Ilin – Cand. Sci. (Chem.), Director, Sterlitamak branch of USPTU in Sterlitamak, Republic of Bashkortostan, Russia, iliynvm@rusoil.net, <https://orcid.org/0000-0002-3252-3776>

Evgeni V. Boev – Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor, Head of the Department of General Chemical Technology, branch of USPTU in Sterlitamak, Republic of Bashkortostan, Russia, 9196011116@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9255-6142>

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

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

CONTRIBUTION OF THE AUTHORS

All authors made an equivalent contribution to the preparation of the publication.

The authors declare no conflicts of interests.

The article was submitted 26.08.2022; approved after reviewing 19.09.2022; accepted for publication 23.09.2022.

Научная статья

УДК 547.461.4:678.745.2:678.746.52

<https://doi.org/10.15828/2075-8545-2022-14-5-398-404>

CC BY 4.0

Разработка технологии применения наноструктурированных комплексов на основе тяжелых металлов в строительных растворах

Владимир Михайлович Ильин , Евгений Владимирович Боев , Айгуль Акрамовна Исламутдинова ,
Эльмира Курбангалиевна Аминова* 

Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа, Россия

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

РЕЗЮМЕ: Введение. Тяжелые металлы (медь, цинк, никель, свинец, хром, кобальт, кадмий) попадают в строительные материалы с природным и техногенным сырьем. Химический и минералогический состав крупнотоннажных отходов нефтехимической отрасли прекрасно подходит для производства строительных материалов. Присутствие тяжелых металлов в составе строительных композиций обеспечивает высокую прочность и морозостойкость. В настоящее время наноструктурированные металлосодержащие комплексы применяются в производстве строительных растворов, поэтому необходимо обеспечить надежное связывание тяжелых металлов в структурно устойчивые соединения, чтобы не происходила их эмиссия и вторичное загрязнение окружающей среды. Особый интерес исследователей вызывают ежегодно увеличивающиеся объемы шламонакопителей, содержащие высокие концентрации тяжелых металлов, таких как хром Cr (+6), медь Cu (+2), свинец Pb (+2), железо Fe (+2) и Fe (+3). Квалифицированное извлечение перечисленных металлов и связывание их в качестве наноконпонентов в составе комплексообразователя обеспечит создание наноструктурной композиции в рецептуре приготовления строительного раствора различного назначения. **Методы и материалы.** Основным способом выделения тяжелых металлов являются сорбционные методы. В работе предложен способ получения алкиленаминополикарбоновых кислот и изучена его способность образовывать нанометаллические комплексные соединения для извлечения тяжелых металлов. **Результаты и обсуждение.** Проведены исследования эффективности полученных соединений – карбоксиметильных производных гексамина в качестве наноструктурированных комплексообразователей для связывания наночастиц металлов в нефтешламе. Подобраны оптимальные условия синтеза и доказана структура полученных комплексообразователей методами инфракрасного и ультрафиолетового излучения, а также методом ядерно-магнитного резонанса. **Заключение.** Полученные наноструктурированные добавки обладают связывающими свойствами, обеспечивающими высокое сцепление тяжелого металла с органическим субстратом и компонентами строительного раствора, что позволяет обеспечить прочную композицию, сохраняющую эксплуатационные свойства, удовлетворяющие техническим требованиям.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: наноструктурированные комплексы, строительные растворы, нитрил акриловой кислоты, монохлоруксусная кислота, пиперазин, этилендиамин, бензимидазол, тяжелые металлы.

ДЛЯ ЦИТИРОВАНИЯ: Ильин В.М., Боев Е.В., Исламутдинова А.А., Аминова Э.К. Разработка технологии применения наноструктурированных комплексов на основе тяжелых металлов в строительных растворах // Нанотехнологии в строительстве. 2022. Т. 14, № 5. С. 398–404. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2022-14-5-398-404>. – EDN: MDXRQS.

ВВЕДЕНИЕ

Одной из основных задач современной металлоорганической химии является разработка новых нанокаталитических систем и материалов с заранее заданными практически полезными свойствами. Варьирование природы лиганда в комплексах переходных металлов путем использования соединений

различной природы, в том числе хелатирующих, приводит к значительному изменению свойств металлокомплексов, включая их стабильность и реакционную способность. Среди многочисленных азотсодержащих лигандов, полученных за последние десятилетия, все большее значение приобретают лиганды пинцерного типа благодаря их особым характеристикам и способности «настраивать»

© Ильин В.М., Боев Е.В., Исламутдинова А.А., Аминова Э.К., 2022

электронные свойства образованных ими комплексов. Такая настройка дает возможность увеличивать термодинамическую стабильность металло-комплексных систем, а в некоторых случаях можно стабилизировать неустойчивые степени окисления металлического центра при образовании хелатных металлоциклов [1–3]. Химия таких комплексов переходных металлов переживает в настоящее время период интенсивного развития благодаря их уникальным каталитическим свойствам. Количество публикаций по данной теме достигает нескольких тысяч и продолжает быстро увеличиваться. В связи с обнаружением мощного каталитического потенциала комплексов переходных металлов на основе лигандов пинцерного типа в различных химических превращениях в последние несколько лет отчетливо наблюдается тенденция к увеличению общего количества статей, связанных с данными лигандами [5–7]. Металлоорганические комплексы данного типа зарекомендовали себя как высокоэффективные катализаторы таких процессов, как гидрирование кетонов [8], дегидрирование алканов [8], олиго- и полимеризация ненасыщенных углеводородов [9], гидросилилирование и гидроборирование [10] и ряд других.

Экологическая обстановка во всем мире, в том числе и в г. Стерлитамаке (Республика Башкортостан), требует разработки эффективных решений по утилизации многолетних захоронений твердых и жидких отходов нефтехимических производств, которые до настоящего времени не нашли квалифицированного способа переработки и утилизации.

Основным источником накопления отходов является концентрация крупных производственных объединений, таких как АО «Башкирская содовая компания», УК ТАУ «Нефтехим», в состав которой входят ОАО «Стерлитамакский нефтехимический завод» и ОАО «Синтез-Каучук», ФКП «Авангард» и другие малотоннажные производства.

В итоге в выбросах присутствуют 24 наименования твердых веществ (6023,9 т/г), 51 газообразных (5844 т/г). Основными веществами, загрязняющими окружающую среду, являются этилен, винилхлорид, дихлорэтан, ртуть, аммиак и тяжелые металлы. Данные отходы в своем составе имеют канцерогенные металлы, такие как хром Cr (VI), медь Cu (II), свинец Pb (II), железо Fe (II) и Fe (III), поиск способов связывания и применения которых вызывает интерес научного сообщества. При использовании техногенного сырья в производстве строительных материалов в соответствии с МУ 2.1.674-97. «Санитарно-гигиеническая оценка стройматериалов с добавлением промоторов» [11] необходимо, чтобы содержание водорастворимых форм тяжелых металлов не превышало предельно допустимых концентраций для

вод поверхностных водоемов (ПДК_в) [12], так как воздействие агрессивных сред, механические повреждения и другие факторы могут привести к нарушению целостности изделия, его конструкции и способствовать миграции из строительного материала опасных компонентов.

Таким образом, целью данной работы является способ получения наноструктурированных комплексообразователей на основе N,N'-бис(пиперазиноэтил)этилендиамина. В настоящее время одним из эффективных методов удаления из нефтешламов тяжелых металлов является использование волокнистых сорбентов на основе модифицированного полиакрилонитрила или его сополимеров. Сорбция наночастиц металлов в подобных сорбентах происходит за счет реакций ионного обмена и комплексообразования ионов металлов с функциональными группами сорбента.

В породах естественного происхождения всегда присутствуют, кроме основных и второстепенных компонентов, тяжелые металлы. Наименьшее их количество содержится в карбонатных, наибольшее — в глинистых породах. Промышленные отходы более обогащены тяжелыми металлами. Превышение предельно допустимых концентраций (ПДК) наблюдается в пиритных огарках, золе, фосфогипсе, минеральных шламах, отработанных формовочных смесях (ОФС) и др.

По валовому содержанию тяжелых металлов в некоторых промышленных отходах предприятий Республики Башкортостан превышение ПДК составляет: по свинцу от 1,3 до 45 раз, по меди от 1,2 до 225 раз, по цинку от 1,4 до 21 раза и по никелю в 5,7 раза. Содержание токсичных металлов, таких как свинец и хром, относящихся к I и II классам опасности, особенно в ионизированном состоянии, является опасным как для здоровья человека, так и для окружающей среды.

Также комплексообразователи используются в различных областях химической и нефтехимической промышленности для очистки различных сред от тяжелых металлов. Реакцией N, N'-бис(пиперазиноэтил)этилендиамина с монохлоруксусной кислотой получены новые алкиленаминоподикарбоновые кислоты, представляющие интерес в качестве высокоэффективных комплексообразователей.

В настоящее время соединения, содержащие один или несколько атомов азота, широко используются в реакциях алкилирования с целью получения промышленно важных ингибиторов коррозии, комплексообразователей и поверхностно-активных соединений. Наличие металла приводит к большей дестабилизации продуктов вторичной переработки нефти [13, 14]. Известные в уровне техники сорбен-

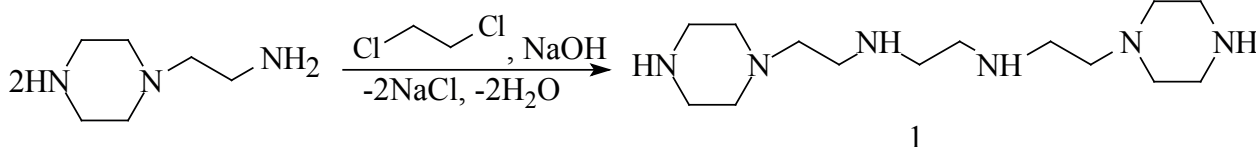
ты характеризуются невысокими сорбционными свойствами, а также неустойчивостью и непрочностью комплексов сорбента с ионами металлов, что может приводить к разрушению этих комплексов и десорбции токсичных ионов в очищенную воду [15–18]. Кроме того, сорбенты характеризуются низкими кинетическими показателями. Помимо этого, большинство сорбентов обладает повышенной степенью набухания в воде, что затрудняет их применение в системах водоочистки [19].

МЕТОДЫ И МАТЕРИАЛЫ

Пиперазин и его производные не относятся к числу крупнотоннажных продуктов промышленности органического синтеза, однако на их основе создано немало лекарственных препаратов и биологически активных соединений.

Совершенно очевидно, что сейчас речь должна идти о синтезе новых производных пиперазина, что позволяет получать новые комплексообразователи, содержащие наночастицы металлов.

При взаимодействии N-(β-аминоэтил) пиперазина (АЭП) с дихлорэтаном (ДХЭ) при температуре 80–95°C в присутствии стабилизаторов (антиоксидантов) получен дихлоргидрат N,N'-бис(пиперазиноэтил) этилендиамина (гексамин), который был выделен в виде свободного основания после обработки водным раствором (44–46%) едкого натрия или калия с выходами 96,4–97,4% [20].

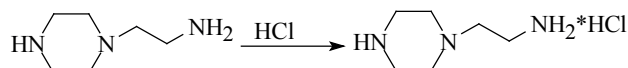


Реакция между АЭП и ДХЭ проходит гладко при умеренной температуре в мольном соотношении АЭП : ДХЭ : NaOH = 2:1:4 в водной среде с образованием гексамина 1.

В качестве стабилизаторов (антиоксидантов) используют экранированные фенолы, которые берут в количестве 0,05–1 % от веса АЭП и ДХЭ. В результате чего выход целевых продуктов в присутствии стабилизаторов повышается, и процесс проходит без технологических затруднений.

Следует отметить, что взаимодействие аминов с хлоруглеводородами сопровождается частичным дегидрохлорированием исходного хлоруглеводорода, в данном случае, ДХЭ под действием самого АЭП.

Очевидно, имеет место дегидрохлорирование хлоруглеводорода под каталитическим действием аминов, которое приводит к снижению выхода целевых продуктов.

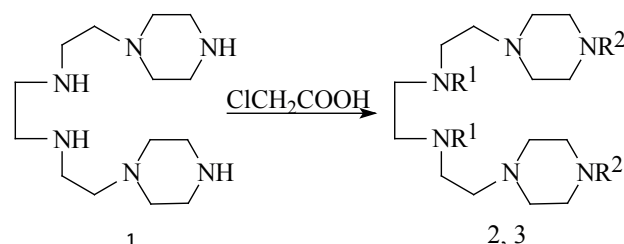


В результате протекания этих побочных реакций частично расходуется сырье, применяемое для получения целевого продукта. А хлоргидрат АЭП становится неактивным, однако способствует также дегидрохлорированию ДХЭ. Установлено, что экранированные фенолы, в том числе пиперазино-фенолы, взятые в качестве стабилизаторов (антиоксидантов), при получении соединения 1 подавляют процесс дегидрохлорирования ДХЭ на 5–12%. В качестве стабилизаторов в реакции образования гексамина были использованы 2, 6-дитретбутилфенол, 2, 6-дитрет-бутил-4-метилфенол (ионол).

Нами получены алкиленаминополикарбоновые кислоты на основе гексамина, которые могут найти применение в технологии основного органического синтеза [21, 22].

Гексамин реагирует с МХУК при температуре 80–85°C в мольном соотношении, равном 1:2 в течение 6 ч с образованием его хлоргидратов карбоксиметильных производных гексамина. Обработка реакционной смеси с избытком щелочи при 20–40°C

в течение 4–6 ч привела к его карбоксиметильным производным 2, 3:



R¹ = H, R² = CH₂COOH (2); R¹ = R² = CH₂COOH (3)

РЕЗУЛЬТАТЫ

Проведены исследования эффективности соединений 2, 3 в качестве комплексообразователей для извлечения металлов из шламов. В качестве при-

мера для испытаний взяли 10 г образца нефтешлама, который обрабатывали 100 мл 3%-ного раствора соединений 2, 3 в течение 30 мин. Эффективность соединений 2, 3 в качестве комплексообразователя определяли по остаточному содержанию металла в образце после обработки комплексоном. В табл. 1 приведены результаты лабораторных испытаний. В качестве сравнения взят известный комплексон Трилон Б – двунариевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты.

Из табл. 1 видно, что соединения 2, 3 проявляют высокий эффект при извлечении металлов из активированного угля, взятого в качестве образца.

В табл. 2 приведены характеристики алкиленаминопикарбоновых кислот. Соединения 1–3 представляют собой вязкие высококипящие вещества, которые при перегонке в вакууме разлагаются.

ИК спектры соединений 4–9 сложны. В их ИК спектрах имеются полосы поглощения при 1590 и 1430 см^{-1} , характерные для ионизированной карбоксильной группы. Имеются полосы поглощения также при 1570 и 1550 см^{-1} , указывающие на присутствие свободной группы NH у соединений 1, 2, 4, 6, 10, 12.

ИК спектры ди- и тетрацианэтильных производных гексамина 2, 3 имеют полосы поглоще-

ния при 2230 см^{-1} , характерные для нитрильной (CN)-группы.

УФ спектры соединений бензимидазолов 10–15 содержат полосы поглощения с максимумами при 247, 277, 284 нм, характерные для хромофора бензимидазола.

ИК спектры записаны на приборе UR-20 в тонком слое или суспензии в нуйоле. УФ спектры сняты на приборе Specord Uvvis для спиртовых растворов. Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C (режим JMOD) регистрировали на спектрометре «Bruker AM-500» (500.13 и 75.47 МГц, соответственно) в CDCl_3 , внутренний стандарт – Me_4Si . Определение первичных, вторичных и третичных аминогрупп проводят потенциометрическим титрованием. Сначала определяют массовую долю общего аминного азота титрованием потенциометрически 0,1 М раствора НВг в ледяной уксусной кислоте после защиты аминогруппы цис-3, 6-эндометилен-1, 2, 3, 6-тетрагидрофталевым ангидридом. Третичную аминогруппу определяют титрованием потенциометрически с 0,1 М НВг после обработки пробы смесью уксусной кислоты и уксусного ангидрида (1:4).

N, N'-бис(пиперазиноэтил)этилендиамин (1). Раствор 38,7 г (0,3 моль) АЭП в виде 65%-ного водного раствора, 0,48 г (1% отвеса АЭП и ДХЭ) ионола (со-

Таблица 1

Извлечение солей металлов, содержащихся в образце нефтешлама после обработки комплексоном

Наименование солей металлов в нефтешламе	Содержание солей металлов, %	Содержание солей металлов после обработки полученными комплексоном		
		Соединения, г		Трилон Б, мл
		2	3	
HgCl_2	5,40	0,0004	0,0002	0,35
$\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$	3,62	0,0003	0,0001	0,6
ZnCl_2	3,68	0,004	0,001	0,2
$\text{FeCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$	2,88	0,03	0,007	0,2
$\text{NiCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$	3,24	0,002	0,0006	0,4
6 MnCl_2	4,28	0,003	0,0008	0,3

Таблица 2

Характеристики синтезированных соединений

Соединение	Найдено, %	Брутто-формула	Вычислено, %	ИК спектры (ν , см^{-1})	Выход, %
	N		N		
1	29,23	$\text{C}_{14}\text{H}_{32}\text{N}_6$	29,57	1570(NH)	96,4
2	21,38	$\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{N}_6\text{O}_4$	21,00	1570 (NH) отс. (CN)	80,7
3	15,84	$\text{C}_{22}\text{H}_{40}\text{N}_6\text{O}_8$	16,28	отс. (NH)	81,3

единение 2), дозируют 9,9 г ДХЭ при 90°C. Реакционную смесь нагревают при 90–95°C в течение 4 ч. Смесь охлаждают и нейтрализуют 46%-ным водным раствором едкого натра. Молярное соотношение АЭП : ДХЭ : NaOH = 3:1:4. Верхний (аминный слой) слой отделяют и перегоняют в вакууме. Получают 27,6 г (97,2%) продукта, состава, % масс: соединение (1) 98,8; ДАБО 0,9; ЭДА 0,05; ДЭТА 0,1; неидентифицированных соединений 0,15.

N, N'-бис[карбоксиметил (пиперазиноэтил)этилендиамин (2). Смесь 28,4 г (0,1 моль) гексамина, 18,9 г (0,2 моль) МХУК при 85°C в течение 4–5 ч, реакционную массу обрабатывают избытком 36%-ного водного раствора едкого натра. Получают 33,8 г (выход 84,5 %) соединения $C_{18}H_{36}N_6O_4$ (6). Найдено, %: N 20,59. Вычислено, %: N 21,00.

Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$, δ , м.д., J/Гц): 2.16–2.40 (м., 2H, NH + 16H, пиперазин), 2.45–2.52 (м., 4H, C^4H_2 , C^6H_2), 2.55–2.62 (м. 4H, $C^{11}H_2$, $C^{14}H_2$), 2.65–2.70 (м. 4H, $C^{12}H_2$, $C^{15}H_2$), 4.24–4.40 (т., 4H, C^1H_2 , C^2H_2 , 2J 6.0, 3J 11.8), 2.77–2.85 (м., 4H, C^3H_2 , C^5H_2), 8.33 (с. 2H, $C^{13}OON$, $C^{16}OON$).

Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$; δ , м.д.): 18.45 (C^{12}), 19.00 (C^{15}), 45.60 (C^8 , C^8' , C^{10} , $C^{10'}$), 48.10 (C^1), 48.23 (C^2), 49.05 (C^{11}), 49.08 (C^{14}), 52.26 (C^4), 52.32 (C^6), 53.00 (C^3), 53.18 (C^5), 45.75 (C^7 , C^7' , C^9 , C^9'), 174.45 174.50 ($C^{13}OON$), 174.52 ($C^{16}OON$).

N, N, N', N'-тетракарбоксиметил-N, N'-бис(пиперазиноэтил)-этилендиамин (3). Смесь 28,4 г (0,1 моль) гексамина, 37,8 г (0,4 моль) МХУК в молярном соотношении гексамин : МХУК = 1:4 в условиях получения соединения (4) при 80–85 °C в течение 6 ч. Получают 43,2 г (выход 83,8%) соединения $C_{22}H_{40}N_6O_8$ (7). Найдено, %: N 15,84. Вычислено, %: N 16,27.

Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$, δ , м.д., J/Гц): 2.16–2.36 (м., 16H, пиперазин), 2.77–2.85 (м., 4H, C^3H_2 , C^5H_2), 2.50–2.65 (м., 4H, C^4H_2 , C^6H_2). 3.82–3.85 (д., 4H, $C^{15}H_2$, $C^{17}H_2$, 2J 15.4), 3.74–3.76 (д., 4H, $C^{11}H_2$, $C^{13}H_2$, 2J 15.7), 4.24–4.40 (т., 4H, C^1H_2 , C^2H_2 , 2J 6.0, 3J 11.8), 9.42 (с. 2H, $C^{12}OON$, $C^{14}OON$), 9.45 (с. 2H, $C^{16}OON$, $C^{18}OON$).

Таблица 3

Концентрация тяжелых металлов в водных вытяжках

Добавки, мас. % от количества ОФС в бетоне	Концентрация тяжелых металлов в водных вытяжках, мг/л	
	Cr^{6+}	Pb^{2+}
Образец 1 0,01%	< 0,006	0,0235
Образец 1 0,03%	< 0,006	0,0188
Образец 2 0,01%	< 0,006	0,0324
Образец 2 0,03%	< 0,006	0,0311
ПДКв, мг/л	0,05	0,03

Примечание. Песчаный бетон состава 1:3, В/Ц = 0,45.

Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$; δ , м.д.): 16.42 (C^{12}), 16.44 (C^{14}), 18.45 (C^{18}), 19.00 (C^{21}), 45.60 (C^8 , C^8' , C^{10} , $C^{10'}$), 48.10 (C^1), 48.23 (C^2), 49.14 (C^{11}), 49.20 (C^{13}), 52.26 (C^4), 52.32 (C^6), 53.00 (C^3), 53.18 (C^5), 55.76 (C^{11}), 55.78 (C^{13}), 56.36 (C^{15}), 56.40 (C^{17}), 174.65 ($C^{12}OON$), 174.70 ($C^{14}OON$), 176.50 ($C^{16}OON$), 176.65 ($C^{18}OON$).

ОБСУЖДЕНИЕ

Разработана уникальная технология получения новых соединений на основе N, N'-бис(пиперазиноэтил)этилендиамина, способных связывать тяжелые канцерогенные металлы: хром Cr (VI), медь Cu (II), свинец Pb (II), железо Fe (II) и Fe (III) в комплексную наноструктуру, способную создавать устойчивую композицию в составе строительного раствора. Таким образом, в работе изучена возможность получения новых наноконкомплекс-образователей, представляющих собой циклические алкиленаминополикарбоновые кислоты реакцией N, N'-бис(пиперазиноэтил)этилендиамина с монохлоруксусной кислотой.

Экспериментально выявлено, что медь, цинк, никель, кобальт, железо надежно блокируются в составе бетона, а водой вымываются свинец и шестивалентный хром, для связывания последних в растворе бетона исследовалась возможность удерживания вымываемых металлов с помощью производных гексамина.

При исследовании учитывалось, что предлагаемая нами нанодобавка не должна ухудшать свойства бетонов обеспечивать концентрацию свинца и хрома в водных вытяжках ниже ПДК_в, при связывании одновременно свинца и шестивалентного хрома быть совместимой, а также экономически доступной.

Концентрация Cr^{6+} и Pb^{2+} в водных вытяжках из песчаного бетона на ОФС через 10 сут экспозиции при использовании наноструктурированных комплексных добавок приведена в табл. 3.

Установлено, что при введении в бетоны на ОФС образца 1 (0,01 мас. % от массы ОФС в бетоне) в во-

дных вытяжках не были обнаружены соединения шестивалентного хрома. Максимальное содержание свинца определено при использовании образца 2 с концентрацией 0,01 и 0,03.

Таким образом, наиболее эффективным способом снижения концентрации свободных наночастиц свинца и хрома обладает образец 1 – N, N¹-бис[карбоксиметил (пиперазиноэтил)этилендиамин].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные наноструктурированные добавки обладают связывающими свойствами, обеспечивающими высокое сцепление тяжелого металла с органическим субстратом и компонентами строительного раствора, что позволяет обеспечить прочную композицию, сохраняющую эксплуатационные свойства, удовлетворяющие техническим требованиям.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Parshall G.W. Intramolecular Aromatic Substitution in Transition Metal Complexes // Accounts of Chemical Research. – 1970. – Vol. 3 (4). – P. 139–144.
2. Dehand J., Pfeffer M. Cyclometallated compounds // Coordination Chemistry Reviews. – 1976. – Vol. 18 (3). – P. 327–352.
3. Shilov A.E., Shul'pin G.B. Activation of C–H bonds by metal complexes // Chemical Reviews. – 1997. – Vol. 97 (8). – P. 2879–2932.
4. Peris E., Crabtree R.H. Key factors in pincer ligand design // Chemical Society Reviews. – 2018. – Vol. 47 (6). – P. 1959–1968.
5. Selander N., Szabó K.J. Catalysis by palladium pincer complexes // Chemical Reviews. – 2011. – Vol. 111 (3). – P. 2048–2076.
6. González-Sebastián L., Morales-Morales D. Cross-coupling reactions catalysed by palladium pincer complexes. A review of recent advances // Journal of Organometallic Chemistry. – 2019. – Vol. 893. – P. 39–51.
7. Kumar L. M., Bhat B. R. Cobalt pincer complex catalyzed Suzuki-Miyaura cross coupling—A green approach // Journal of Organometallic Chemistry. – 2017. – Vol. 827. – P. 41–48.
8. Albrecht M., Van Koten G. Platinum group organometallics based on “pincer” complexes: Sensors, switches, and catalysts // Angewandte Chemie – International Edition. – 2001. – Vol. 40 (20). – P. 3750–3781.
9. Motolko K.S., Price J.S., Emslie D.J., Jenkins H.A., Britten J.F. Zirconium complexes of a rigid, dianionic pincer ligand: Alkyl cations, arene coordination, and ethylene polymerization // Organometallics. – 2017. – Vol. 36 (16). – P. 3084–3093.
10. Obligation J.V., Chirik P.J. Earth-abundant transition metal catalysts for alkene hydrosilylation and hydroboration // Nature Reviews Chemistry. – 2018. – Vol. 2 (5). – P. 15–34.
11. МУ 2.1.674-97. Санитарно-гигиеническая оценка стройматериалов с добавлением промотходов. М.: Минздрав России. 1997. 40 с.
12. СанПиН 2.1.3684-21 «Санитарно-эпидемиологические требования к содержанию территорий городских и сельских поселений, к водным объектам, питьевой воде и питьевому водоснабжению, атмосферному воздуху, почвам, жилым помещениям, эксплуатации производственных, общественных помещений, организации и проведению санитарно-противоэпидемических (профилактических) мероприятий» (с изменениями на 14 февраля 2022 года)
13. Шадрунова И.В., Минеева И.А., Шадрунов В.А. Роль и механизм действия органических комплексообразователей при сернокислотном выщелачивании медных и медно-цинковых руд: Тезисы докладов Международной науднотехнической конференции. Магнитогорск. 2001. С. 77
14. Бека М., Надьпал И. Исследование комплексообразования новейшими методами. М.: Мир, 1989. 413 с.
15. Бьеррум Я. Образование аминов металлов в водном растворе. М.: Изд. иност. литературы, 1961. 308 с.
16. Координационная химия редкоземельных элементов // Метод. пособие под ред. Спицына В.И., Мартыненко Л. И. М.: Изд. МГУ, 1974. С. 17.
17. Fidelis I., Siekierski S. On the regularities or tetrad effect in complex formation by f-electron elements. A double-double effect // J. Inorg. Nucl. Chem. – 1971. – V. 33. – P. 3191–3194.
18. Nugent L.J. Theory of the tetrad effect in the lanthanide (III) and actinide (III) series // J. Inorg. Nucl. Chem. – 1970. – V. 32. – P. 3485–3490.

19. Peppard D.F., Mason G.W., Lewis S. A tetrad effect in the liquid-liquid extraction ordering of lanthanide (III) // J. Inorg. Nucl. Chem. — 1969. — V. 31. P. 2271–2272.
20. Бьеррум Я. Образование амминов металлов в водном растворе. М.: Изд. иностр. литературы, 1961. 308 с.
21. Координационная химия редкоземельных элементов // Метод, пособие под ред. Спицына В.И., Мартыненко Л. И. М.: Изд. МГУ, 1974. С. 17.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Ильин Владимир Михайлович – канд. хим. наук, директор, филиал Уфимского государственного нефтяного университета в г. Sterlitaмаке, Республика Башкортостан, Россия, ilyinvm@rusoil.net, <https://orcid.org/0000-0002-3252-3776>

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

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

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

ВКЛАД АВТОРОВ

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Статья поступила в редакцию 26.08.2022; одобрена после рецензирования 19.09.2022; принята к публикации 23.09.2022.

Evaluation of the effectiveness of mineral additives in cement systems in the development of “core – shell” photocatalytic compositions

Artemy S. Balykov* , Tatyana A. Nizina , Vladimir M. Kyashkin , Sergey V. Volodin 

National Research Mordovia State University, Saransk, Russia

* Corresponding author: e-mail: artbalrun@yandex.ru

ABSTRACT: Introduction. Creation of highly efficient photocatalysts for construction composites, which are characterized by increased activity and an extended spectral range of action, is a very important area of research. It is known that “core (substrate) – shell (photocatalyst)” compositions, where mineral raw materials of various genesis can act as carriers, are one of the most effective types of photocatalytic additives for cement systems. It is worth noting that for integrated assessment of the substrate efficiency, we need to obtain information on the composition and properties of raw materials used among which its chemical activity and structure-forming role in cement systems are of paramount importance. The purposes of this study are (1) to establish the influence pattern of four types of mineral additives (silica fume, metakaolin, expanding sulfoaluminate modifier and microcalcite) on the structure formation processes of plasticized cement systems and (2) to identify the most effective modifiers for further use as mineral substrates in the photocatalytic compositions. **Methods and materials.** Specific surface area and granulometric composition of mineral modifiers were determined by the Kozeny-Karman and laser diffraction methods. The phase composition of mineral additives and modified cement systems were studied using X-ray diffraction phase analysis. **Results and discussion.** Features of mineralogical and granulometric compositions of mineral additives were revealed. It was determined that the use of individual and complex mineral additives based on silica fume, metakaolin and ESAM made it possible to directionally influence on content of the main phases of cement stone such as ettringite, portlandite, calcium hydrosilicates of different basicity. **Conclusions.** The increased chemical activity of these modifiers in cement systems, due to presence of reactive minerals in the structure, along with features of the granulometric composition (high dispersity and narrow particle size distribution), indicated the potential prospects for their use as mineral substrate in “core – shell” photocatalytic compositions.

KEYWORDS: cement system, photocatalytic composite nanomodifier, substrate, mineral raw materials, phase composition, activity, granulometry, structure parameter, efficiency.

FOR CITATION: Balykov A.S., Nizina T.A., Kyashkin V.M., Volodin S.V. Evaluation of the effectiveness of mineral additives in cement systems in the development of “core – shell” photocatalytic compositions. *Nanotechnologies in Construction*. 2022; 14(5): 405–418. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2022-14-5-405-418>. – EDN: NJAFFT.

INTRODUCTION

The development and application of photocatalytically active construction materials is one of the promising directions for improving environmental safety and ensuring sustainable development of settlements and territories that contribute to reducing concentrations of pollutants in the atmospheric air (volatile organic substances, ammonia, nitrogen and sulfur oxides, etc.) due to their decomposition to low-toxic or non-toxic products (oxygen, carbon dioxide, water, sulfates, nitrates and nitrites) as a result of redox reactions occurring in the structure of the

material when irradiated with light [1–8]. Achieving the self-cleaning mechanism of the outer layers of composites with photocatalysts through more efficient flushing of pollutants with water due to surface hydrophilization is another positive aspect of the use of such materials, which makes it possible to maintain the original purity and color of building products and structures for a long time under the influence of adverse environmental factors [6, 9–11].

Anatase form of titanium dioxide is currently the most widely studied and successfully used photocatalyst [4, 5, 7, 8, 9–15] due to its chemical stability, non-toxicity, and the special band structure, which determines its high

photocatalytic activity. However, photocatalysis using titanium dioxide also has a number of disadvantages.

As a rule, the efficiency of the photocatalytic action of TiO_2 increases by varying the sizes of titanium dioxide crystallites, in particular, by decreasing them down to a few nanometers [16]. At the same time, the production of TiO_2 powder with such particle sizes involves the use of special techniques and technologies for the preparation of nanoscale samples, which leads to an increase in the cost of the photocatalyst.

The narrow spectral range of action, characterized by insensitivity to the main visible region of the solar spectrum, is another significant disadvantage of titanium dioxide. In particular, the band gap of rutile and anatase is 3.0 and 3.2 eV, respectively, which is higher than that of other known semiconductors (for example, GaAs, CdSe, Fe_2O_3 , CDs, GaP, WO_3 , SiC with band gap of 1.4–3.0 eV [11]).

Thus, increasing the photocatalytic activity of titanium dioxide is an urgent task of modern photocatalysis. The preparation of photocatalytically active compositions by deposition of TiO_2 nanoparticles on particulate carriers (“core – shell” systems) is a promising direction. The photocatalytic activity of such systems grows due to an increase in the TiO_2 active surface and its more uniform distribution in the material volume [11].

When developing photocatalytic composite modifiers, special attention is paid to the selection and evaluation of the raw materials efficiency, in particular, particulate carriers (substrates) of photocatalytic agents. At the same time, the following basic requirements for mineral raw materials as a photocatalyst substrate for cement systems are indicated in [17–21], such as increased values of the material amorphization degree and SiO_2 content (at least 70 and 50%, respectively), homogeneous granulometric composition with a tendency to monodisperse particle size distribution, highly developed chemically active surface (the presence of micro- and nanopores, the predominant content of Brönsted acid centers), etc.

It is worth noting that natural and technogenic pozzolanic materials of silica and aluminosilicate compositions, in particular, diatomite, silica fume, metakaolin, mordeinite, zeolite, etc. [11, 17], are among the most effective substrates in the synthesis of “core – shell” photocatalytic nanomodifiers for cement systems. The prospect of using this kind of raw material as a carrier lies in its wide applicability in building composites, as well as increased values of porosity and amorphous phase content, which contribute to the formation of an active acid-base surface, which has a high chemical affinity with cement hydration products and provides improved adhesion of the photocatalytic material to cement matrix [18, 22–27].

It is known that the action mechanism of the above mineral modifiers is associated with their high pozzolanic activity, which consists in the ability of amorphous silica and aluminosilicate to react with calcium hydroxide of the

hardening cement system to form high-strength calcium hydrosilicates and calcium hydroaluminosilicates of low basicity. The formation of these compounds is accompanied by acceleration of hydration processes, increase in the amount of chemically bound water, decrease in the content of low-strength portlandite crystals, and increase in the specific surface area and strength of cement stone [28–32].

There are other promising types of particulate carriers of photocatalytic agents for cement systems:

- expanding additives of the sulfoaluminate type [33, 34], which make it possible to control the deformations of cement systems by stimulating the formation of crystalline hydrates with increased volume (ettringite, etc.);
- carbonate rocks (limestone, chalk, marble, dolomite), characterized by high content of calcite [35, 36, 37], which can act as the crystallization center for new phases of various compositions (calcium hydrosilicates, AF_m hydrate phases, etc.), which makes it possible to regulate the kinetics of structure formation of cement composites.

Thus, domestic and foreign experience in the development and application of photocatalytic composite modifiers for cement systems shows that the main parameters of the synthesized material largely depend on the choice of the photocatalyst carrier. At the same time, for integrated assessment of the substrate efficiency, you need to have information on the composition and properties of raw materials used among which its chemical activity and structure-forming role in cement systems are of paramount importance.

The purpose of this study was to establish the influence regularities of four types of mineral additives (silica, aluminosilicate, sulfoaluminate and carbonate) on the structure formation processes of plasticized cement systems and to identify the most effective modifiers for later use as mineral substrate in the photocatalytic compositions of “core (particulate carrier) – shell (photocatalyst)” types.

The following tasks were solved during the research:

- 1) the phase (mineralogical) and granulometric composition of mineral additives was studied;
- 2) the effects of type and content of mineral additives on the hydration degree of plasticized Portland cement and phase composition of cement stone at the age of 28 days were researched;
- 3) the effective modifiers and their complexes, allowing you to directionally manage the structure parameters of cement composites, were installed.

METHODS AND MATERIALS

Materials

The following main components were used to prepare the cement systems:

- Portland cement CEM I 42.5R (PC) produced by Mordovcement PJSC;
- Melflux 1641 F polycarboxylate superplasticizer (PS) produced by BASF Construction Solutions;
- four types of mineral additives (MA):
 - 1) condensed uncompact silica fume SF-85 (CUSF) produced by Kuznetskie Ferrosplavy JSC is silica MA;
 - 2) MKZhL-2 highly active metakaolin (HAMK) produced by Plast-Rifey LLC is aluminosilicate MA;
 - 3) expanding sulfoaluminate modifier (ESAM) produced by Parade-Rus LLC is sulfoaluminate MA;
 - 4) KM100 microcalcite (MCCT) produced by Polypark LLC is carbonate MA.

The efficiency of the above modifiers was evaluated in cement systems with water-binder ratio $W/(PC+MA) = 0.24$ and the total dosage of mineral additives of 20% by weight of the binder. Composition without mineral additives with plasticizer content of 1% by weight of Portland cement was adopted as control composition.

Two groups of factors varied according to the experimental study plan:

- dosage of superplasticizer and carbonate filler (Table 1): x_1 (PS); x_2 (MCCT);
- type and content of active mineral additives (AMA) (Table 2): v_1 (CUSF); v_2 (HAMK); v_3 (ESAM).

Table 1

Numerical values of variation levels for the first group of studied factors

Factors Variation levels	Type of component, % by weight of binder (PC+MA)	
	x_1 (PS)	x_2 (MCCT)
–1	0.5	0
0	1.0	5
+1	1.5	10

Table 2

Numerical values of variation levels for the second group of studied factors

Factors Variation levels	Type of active mineral additive (AMA), % by weight of binder (PC+MA)		
	v_1 (CUSF)	v_2 (HAMK)	v_3 (ESAM)
0	0	0	0
0.333	3.33/5/6.67*	3.33/5/6.67*	3.33/5/6.67*
0.5	5/7.5/10*	5/7.5/10*	5/7.5/10*
1.0	10/15/20*	10/15/20*	10/15/20*

Note. *The amount of active mineral additive at the content of the carbonate filler (MCCT), respectively, equal to 10/5/0% by weight of the binder (PC+MA).

The following conditions were met during the planning of experimental study:

$$\begin{aligned} x_i &= -1, 0, +1; i = 1, 2; \\ 0 &\leq v_i \leq 1; \sum v_i = 1; i = 1, 2, 3. \end{aligned} \quad (1)$$

Methods

The specific surface area and granulometric composition of mineral modifiers were determined by the methods of Kozeny-Karman and laser diffraction using the PSKh-12 dispersion analysis device and the Shimadzu Sald-3101 particle size analyzer.

The phase composition of mineral additives and modified cement systems was studied using X-ray diffraction (XRD) phase analysis on the Empyrean diffractometer by PANalytical (Netherlands) with a vertical goniometer in the radiation of a copper anode with a nickel filter. Shooting was done in the geometry according to Bragg-Brentano ($\theta-2\theta$ scanning) using a spectral doublet $K_{\alpha 1,2}$ with weighted average wavelength $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$.

The main controlled parameters of the cement stone structure were:

- the hydration degree of Portland cement (α), which was estimated by reducing the intensity of the C_3S main reflex ($d=1.76-1.77 \text{ \AA}$) in the hydrated sample of cement stone at the time under study relative to the sample of the original binder (cement + mineral additives) before hydration;
- the relative content of ettringite ($Ca_6Al_2(SO_4)_3(OH)_{12} \cdot 26H_2O$), which was estimated by the intensity ratio of the main reflex at $d = 9.81-9.83 \text{ \AA}$ for cement stone samples of modified and control compositions;
- the relative content of portlandite ($Ca(OH)_2$), which was estimated by the intensity ratio of the main reflex at $d = 4.94-4.96 \text{ \AA}$ for cement stone samples of modified and control compositions;
- the relative amounts of low-basic ($C-S-H(I)$) and high-basic ($C-S-H(II)$) calcium hydrosilicates,

which were estimated by comparing the intensities of the main reflexes of α -CS ($d = 3.23\text{--}3.25 \text{ \AA}$) and β -CS ($d = 2.97\text{--}2.99 \text{ \AA}$) for C–S–H(I) and β -C₂S ($d = 2.79\text{--}2.80 \text{ \AA}$) for C–S–H(II) in the samples of cement stone of modified and control compositions calcined at 980–1000°C.

According to the analysis results of diffraction patterns, the crystallinity degree (α_c) of mineral modifiers containing amorphous halo (silica fume and metakaolin) was calculated using the formula:

$$\alpha_c = \frac{I_c}{(I_c + I_a)} \cdot 100\%, \quad (2)$$

where I_c is the integrated intensity (total area) of all crystalline peaks;

I_a is the integral intensity (area) of amorphous halo.

RESULTS AND DISCUSSION

Phase (mineralogical) composition of the studied mineral additives

Figure 1 presents the diffraction patterns of the studied mineral additive powders. The results of qualitative XRD phase analysis to determine the main phases for modifier samples are given in Table 3.

Analysis of the experimental study results indicated the prospects for the use of CUSF, HAMK, ESAM and MCCT mineral additives in cement materials due to the presence in their structure of reactive phases of silica,

aluminosilicate and sulfate composition, in particular, amorphous silica (for CUSF); amorphous phase of metakaolinite and dehydroxylation products of the illite group minerals (for HAMK); anhydrite and thermal destruction products of micas and hydromicas (for ESAM).

It was established that the crystallinity degree of silica fume and metakaolin samples was 11.8 and 25.0%, respectively. The high level of material structure amorphization with predominance of active silica and alumina forms caused increased physico-chemical efficiency of silica fume and metakaolin in cement systems.

Granulometric composition of the studied mineral additives

According to the study results (Fig. 2 and Table 4), the specific surface area values of 20.0, 1.65, 1.00 and 0.25 m²/g, as well as the particle size ranges of 0.2–13.7, 0.2–23.7, 0.2–11.0 and 0.3–137.8 μm , were established for samples of silica fume, metakaolin, ESAM and microcalcite, respectively. The indicator d_{50} %, which characterized the average volumetric diameter of powder particles, increased in the range of CUSF → ESAM → HAMK → MCCT; 0.7, 2.5, 3.7 and 13.3 microns, respectively.

Thus, analysis of the experimental data showed that silica fume, metakaolin and sulfoaluminate modifier were characterized by increased dispersity and narrowed particle size range, which indicated high homogeneity of their granulometric composition. The noted features of the granulometric composition of CUSF, HAMK and

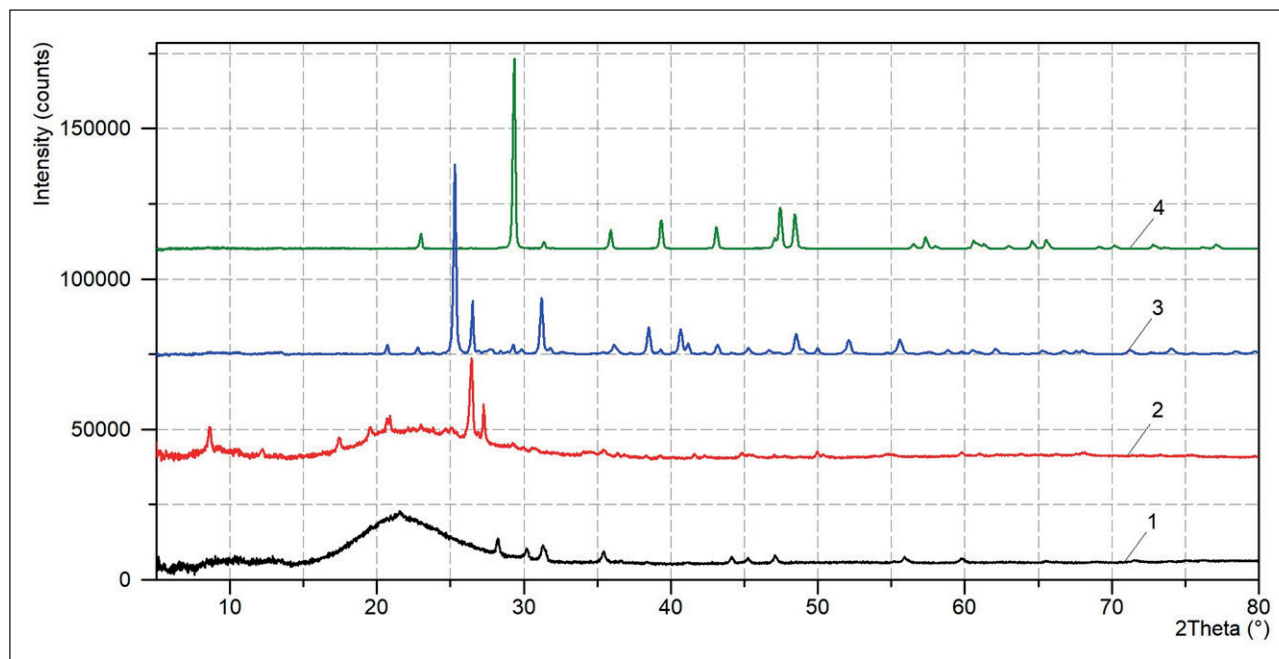


Figure 1. Diffraction patterns of the studied mineral additive powders: silica fume (1); metakaolin (2); ESAM (3); microcalcite (4)

Table 3

Main phases of the mineralogical composition of the studied mineral additives

Type of mineral additive	Phase name	Reflection position of the main phases on the diffraction pattern (2θ, °)
silica fume (CUSF)	amorphous phase (amorphous silica (SiO ₂))	15–30 (halo)
	quartz (SiO ₂) modifications of different crystallographic systems (syngonies): triclinic, cubic and tetragonal	28.2; 30.2; 31.4; 35.4
metakaolin (HAMK)	amorphous phase (metakaolinite)	15–32 (halo)
	kaolinite group (Al ₂ (Si ₂ O ₅)(OH) ₄)	12.2; 20.1; 22.1; 23.3; 25.1; 25.4; 38.3
	quartz (SiO ₂) modifications	8.6; 17.4; 20.8; 26.4; 50.0
	feldspars	21.0; 24.0; 26.4; 27.2; 27.3; 41.7
	illite group (micas and hydromicas)	8.7; 19.6; 25.4; 26.5; 34.8; 35.1
expanding sulfoaluminate modifier (ESAM)	anhydrite (CaSO ₄)	22.8; 25.3; 31.2; 31.9; 36.2; 38.5; 40.7; 41.2; 43.2; 45.4; 46.7; 48.5; 52.1; 55.6
	quartz (SiO ₂) modifications	20.7; 21.8; 26.5; 39.4; 50.0
	gehlenite (Ca ₂ Al ₂ SiO ₇)	23.8; 28.9; 31.2; 52.1
	illite group (micas and hydromicas)	25.3; 26.5; 27.8; 29.9
	feldspars	26.5; 27.8; 29.3
microcalcite (MCCT)	calcite (CaCO ₃)	23.0; 29.4; 31.4; 36.0; 39.4; 43.1; 47.1; 47.5; 48.5; 56.5; 57.4; 58.1

ESAM could be considered as indicators of their potential efficiency as a photocatalyst carrier in the assumption that when synthesizing “core – shell” compositions using monodisperse substrates, their surface coverage with photocatalytic component was more uniform.

Influence of mineral additives on the structure formation processes of cement systems

Using XRD phase analysis of the cement stone at the age of 28 days it was found that the hydration degree of Portland cement in compositions with mineral additives differed from the indicator of the control composition in both greater and lesser directions, in particular, changes varied from –17 to +8%. At the same time, the average value of the indicator in the considered modified cement systems was 71%, which was close to the indicator of the control composition (74%). It was worth noting that the lack of clear patterns of change in the hydration degree of Portland cement when varying the content of plasticizer and mineral additives of different chemical nature in the formulation could be due to the complexity and

multicomponent nature of the considered cement system compositions, in which the modifiers showed complex and non-additive effect on the studied indicator.

Figures 3–6 show the study results of the effect of CUSF, HAMK, ESAM and MCCT mineral additives on the main controlled indicators of the phase composition of cement systems with the establishment of correlation dependencies.

An important phase of the hardening cement system is ettringite (Ca₆Al₂(SO₄)₃(OH)₁₂•26H₂O), which can potentially contribute to the nanoreinforcing of the cement stone structure. According to Figure 3, the ratio of CUSF, HAMK, ESAM and MCCT additives in the mineral complexes used had a significant effect on the ettringite content in the phase composition of cement stone at the age of 28 days. In particular, the increase in the share of ESAM in the total weight of mineral additives led to a significant increase in the ettringite concentration, reaching maximum values equal to 3.0 rel. units (i.e., 3 times higher than the similar indicator of the control composition without mineral additives) in the cement stone sample with the highest ESAM content (20% by

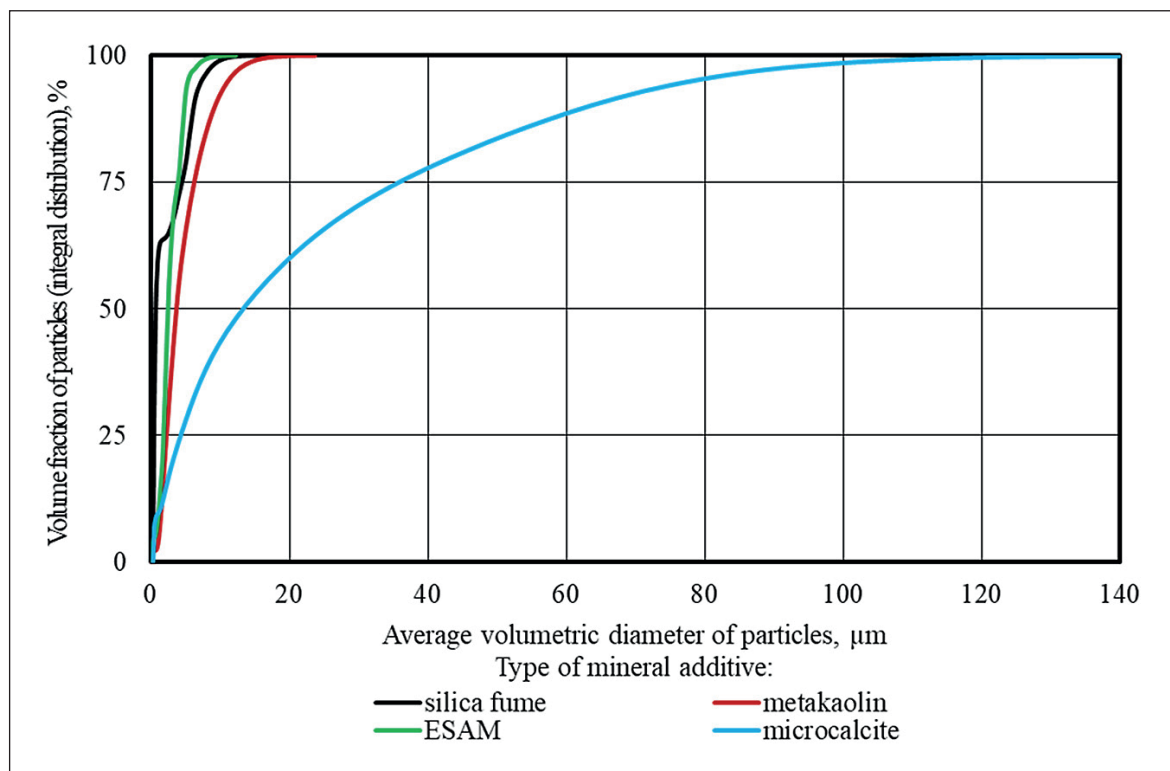


Figure 2. Integral curves of the volumetric distribution of particles of the studied mineral modifier powders

Table 4

Key indicators of the granulometric composition of the studied mineral additive powders

Type of mineral additive	Specific surface area m ² /g	Particle size range, μm	Particle size, μm		
			d 90%	d 50%	d 10%
silica fume	20.00	0.2–13.7	6.2	0.7	0.3
metakaolin	1.65	0.2–23.7	9.3	3.7	1.4
ESAM	1.00	0.2–11.0	4.9	2.5	1.1
microcalcite	0.25	0.3–137.8	63.5	13.3	1.2

weight of the binder (PC+MA) or 100% by the weight of MA) and polycarboxylate superplasticizer (1.5% by weight of the binder (PC+MA)). Thus, the results obtained indicated the potential prescription efficiency of the ESAM additive to achieve expanding effect and to contain of shrinkage deformations in the hardening cement system. The experimental data obtained were consistent with the study results of other sulfoaluminate modifiers presented in the works [33, 34].

Complete or partial replacement of the expanding sulfoaluminate modifier with silica fume, metakaolin, microcalcite, and their complexes led to a decrease in the ettringite content in the phase composition of cement stone (Figure 3). In the absence of ESAM the highest concentration of $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$, equal to 1.4 rel. units (i.e., by 40% higher than the indicator of

the control composition), was recorded in composition without microcalcite when the ratio of CUSF/HAMK = 1/1 (10% by the total weight of the binder (PC+MA) each) and the superplasticizer dosage of 1% by weight of the binder.

The patterns of changes in the content of the main hydrated phases (portlandite and calcium hydrosilicates) of cement stone at the age of 28 days depending on the type and concentration of the studied mineral additives were established based on the analysis results of Figures 4, 5 and 6.

It was found that the use of silica fume, metakaolin and ESAM in the cement system compositions allowed to reduce the content of high-basic calcium hydrosilicates C–S–H(II) and low-strength $\text{Ca}(\text{OH})_2$ crystals up to 2.4 and 2.3 times, respectively (Fig. 4 and 5 (a)), as well as to

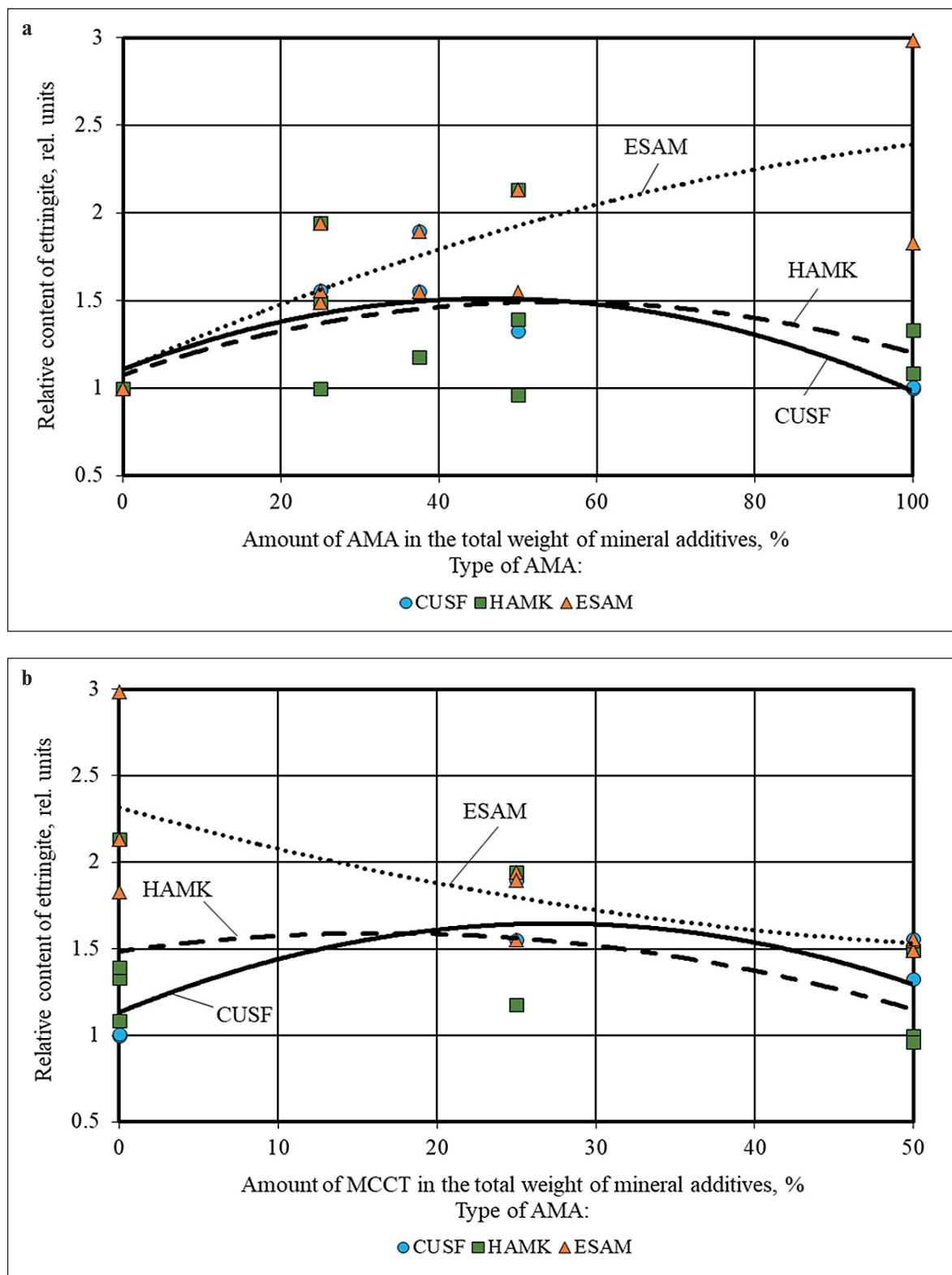


Figure 3. Change in the relative content of ettringite in the phase composition of cement stone at the age of 28 days (relative to the control composition) depending on the amount of AMA (a) and MCCT (b) in the total weight of mineral additives

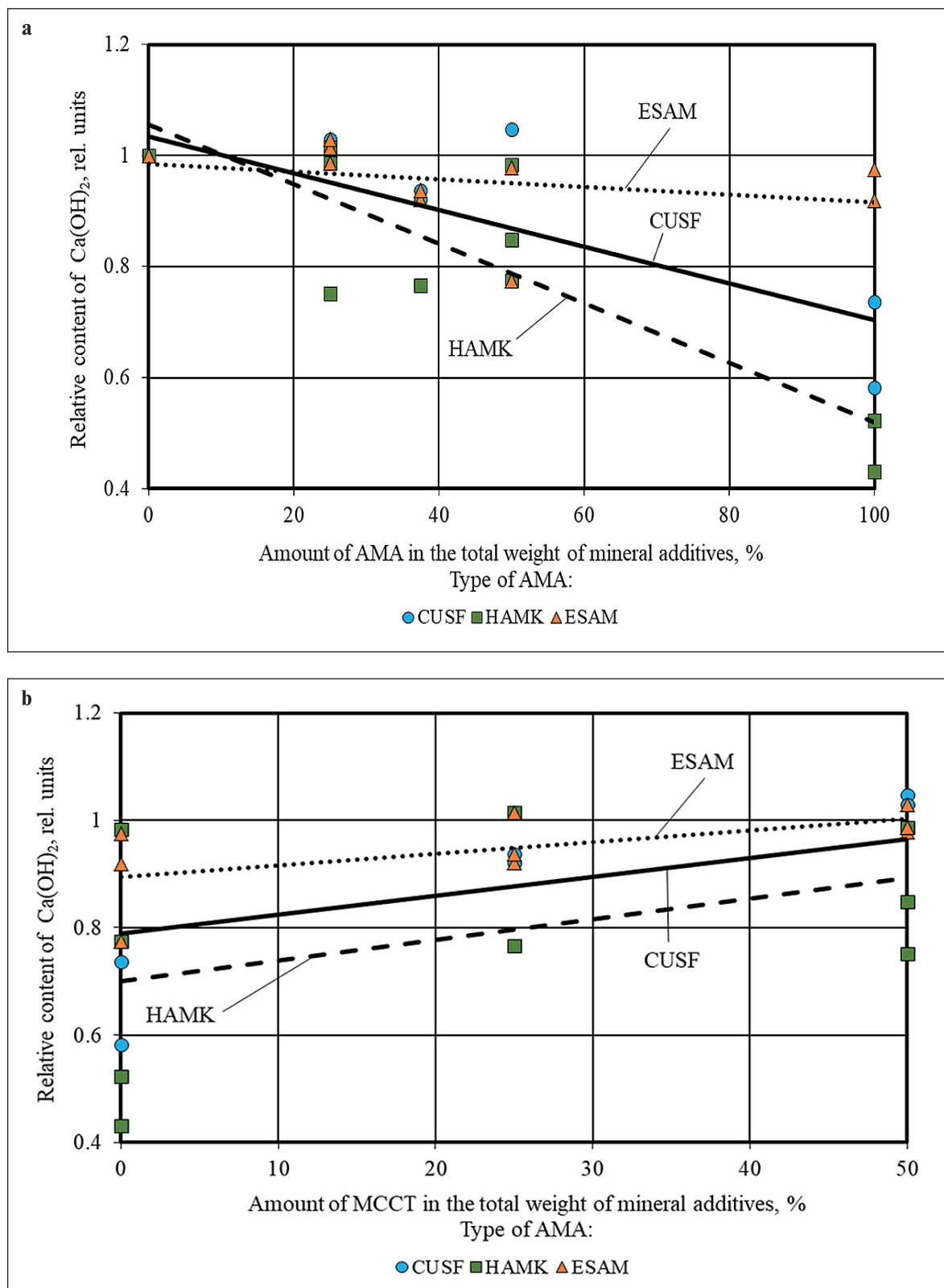


Figure 4. Change in the relative content of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in the phase composition of cement stone at the age of 28 days (relative to the control composition) depending on the amount of AMA (a) and MCCT (b) in the total weight of mineral additives

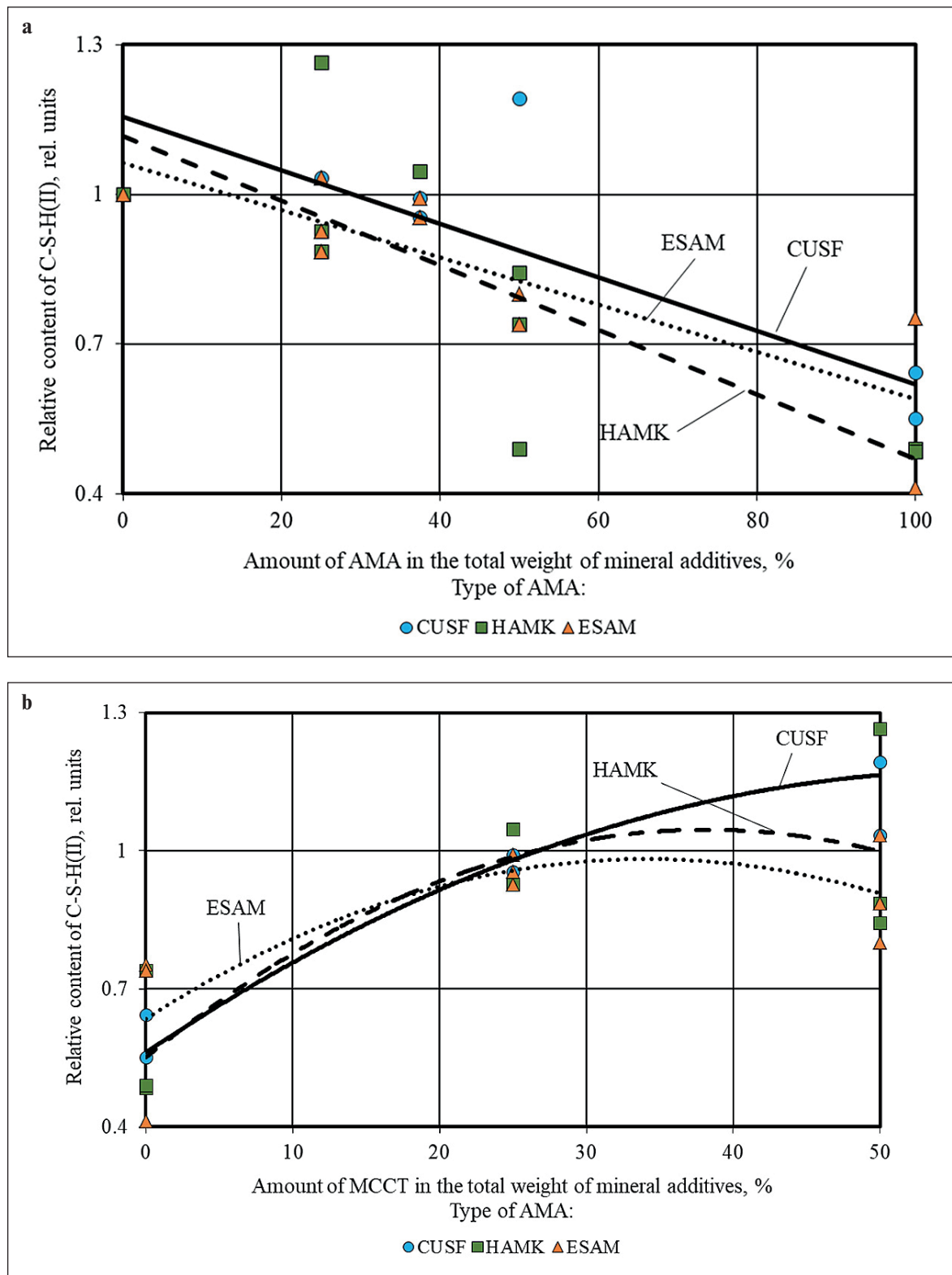


Figure 5. Change in the relative content of high-basic calcium hydrosilicates (C–S–H(II)) in the phase composition of cement stone at the age of 28 days (relative to the control composition) depending on the amount of AMA (a) and MCCT (b) in the total weight of mineral additives

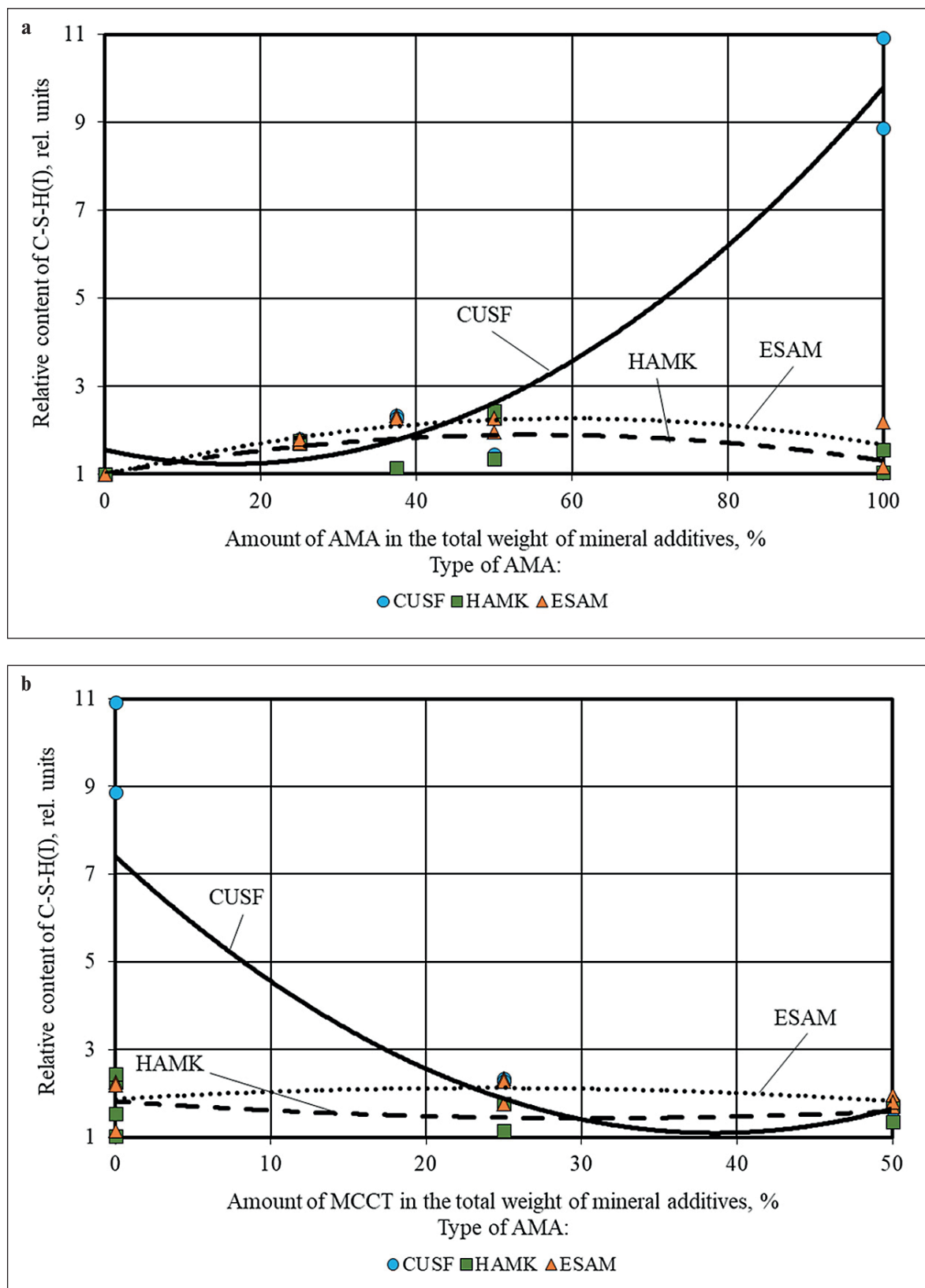


Figure 6. Change in the relative content of low-basic calcium hydrosilicates (C–S–H(I)) in the phase composition of cement stone at the age of 28 days (relative to the control composition) depending on the amount of AMA (a) and MCCT (b) in the total weight of mineral additives

increase up to 11 times the amount of low-basic calcium hydrosilicates C–S–H(I) (Fig. 6 (a)), characterized by high dispersity and strength.

The established change in the balance between the hydrate phases in the structure of cement stone with additives of silica fume, metakaolin and ESAM towards an increase in the volume of more strength and steady low-basic calcium hydrosilicates C–S–H(I) with a ratio of $\text{CaO}/\text{SiO}_2 \leq 1.5$ instead of primary crystallohydrates of portlandite and high-basic calcium hydrosilicates C–S–H(II) with a ratio of $\text{CaO}/\text{SiO}_2 > 1.5$ was a manifestation of the chemical effect in the mechanism of action of these mineral modifiers. This chemical effect was associated with the pozzolanic activity of CUSF, HAMK, and ESAM mineral additives in cement systems and was due to the presence of active components (reactive phases with amorphized structure or metastable crystal lattice) in their mineralogical composition.

The reverse pattern was observed when introducing microcalcite into cement systems. Increasing the proportion of MCCT in the complex of mineral additives (AMA+MCCT) helped to increase the amount of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and high-basic calcium hydrosilicates C–S–H(II) (Figures 4 and 5 (b)). At the same time, the content of low-basic calcium hydrosilicates changed in different ways, in particular, the content of C–S–H(I) significantly decreased in compositions with MCCT and practically did not change in compositions with HAMK and ESAM (Figure 6 (b)). The results obtained confirmed the relative chemical inertia of microcalcite in cement systems.

The highest amount of low-basic calcium hydrosilicates was recorded in the compositions with a maximum content of silica fume (with the CUSF share equal to 100% by the total weight of the mineral complex (CUSF+HAMK+ESAM+MCCT) and amounted to 10.9 and 8.9 rel. units at Melflux superplasticizer dosages of 0.5 and 1.5% by weight of the binder (PC+MA), respectively, i.e., 11 and 9 times higher than the indicator of the control composition without mineral additives. At the same time, threshold level of CUSF concentration was set equal to 50% of the total weight of mineral additives, above which the amount of C–S–H(I) in the phase composition of cement stone sharply increased (up to 7.5 times) (Figure 6 (a)).

Replacing silica fume with metakaolin, ESAM and their complexes led to a decrease in the content of C–S–H(I) in the phase composition of cement stone, while according to Figure 6 (a), the optimal ratio of HAMK/ESAM to reduce this effect was 50/50 (% by the total weight of the MA complex). In particular, among cement systems without silica fume, composition without microcalcite with equal share of HAMK and ESAM (10% by the total weight of the binder (PC+MA) each) and superplasticizer dosage of 1% by weight of the binder had the highest content of C–S–H(I) equal to 2.3 rel. units. The results showed that the content of low-basic calcium hydrosilicates in the phase composition of cement stone directly depended on the amount of amorphous silica and the specific surface area of the mineral additive introduced into the formulation of cement systems.

CONCLUSIONS

The conducted experimental studies allowed us to obtain the following scientific results:

- 1) the features of phase (mineralogical) and granulometric composition of four types of mineral additives (silica fume, metakaolin, expanding sulfoaluminate modifier and microcalcite) were established;
- 2) the effects of type and content of mineral additives on the hydration degree of plasticized Portland cement and phase composition of cement stone at the age of 28 days were revealed;
- 3) the effective modifiers and their complexes, allowing us to manage the structure parameters of cement composites, were installed.

The use of individual and complex mineral additives based on silica fume, metakaolin and ESAM made it possible to directionally influence on content of the main phases of cement stone such as ettringite, portlandite, calcium hydrosilicates of different basicity.

Thus, the increased chemical activity of CUSF, HAMK and ESAM in cement systems, due to the presence of reactive minerals in the structure, along with features of the granulometric composition (high dispersity and narrow particle size distribution), indicated the potential prospects for their use as a mineral substrate in “core – shell” photocatalytic compositions.

REFERENCES

1. Gallus M., Akylas V., Barmpas F. et al. Photocatalytic de-pollution in the Leopold II tunnel in Brussels: NO_x abatement results. *Building and Environment*. 2015; 84: 125–133. <https://doi.org/10.1016/j.buildenv.2014.10.032>
2. George C., Beeldens A., Barmpas F., Doussin J.F., Manganelli G., Herrmann H., Kleffmann J., Mellouki A. Impact of photocatalytic remediation of pollutants on urban air quality. *Frontiers of Environmental Science & Engineering*. 2016; 10(5): 2. <https://doi.org/10.1007/s11783-016-0834-1>

3. Yang L., Hakki A., Wang F., Macphee D.E. Photocatalyst efficiencies in concrete technology: The effect of photocatalyst placement. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2018; 222: 200–208. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.10.013>
4. Amor F., Baudys M., Racova Z., Scheinherrová L., Ingrisova L., Hajek P. Contribution of TiO₂ and ZnO nanoparticles to the hydration of Portland cement and photocatalytic properties of High Performance Concrete. *Case Studies in Construction Materials*. 2022; 16: e00965. <https://doi.org/10.1016/j.cscm.2022.e00965>
5. Janczarek M., Klapiszewski Ł., Jędrzejczak P., Klapiszewska I., Ślosarczyk A., Jesionowski T.. Progress of functionalized TiO₂-based nanomaterials in the construction industry: A comprehensive review. *Chemical Engineering Journal*. 2022; 430(3): 132062. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.132062>
6. Falikman V.R. Nanocoatings in modern construction. *Nanotechnologies in Construction*. 2021; 13(1): 5–11. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2021-13-1-5-11>
7. Tyukavkina V.V., Tsyryatyeva A.V. The structure of the cement stone modified by nanodispersed titanium-bearing additive. *Proceedings of the Fersman Scientific Session of the State Institute of the CSC RAS*. 2019; 16: 597–601. <https://doi.org/10.31241/FNS.2019.16.122>
8. Lukutsova N.P., Pykin A.A., Postnikova O.A., Golovin S.N., Borovik E.G. The structure of cement stone with dispersed titanium dioxide in daily age. *Bulletin of Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov*. 2016; 11: 13–17. <https://doi.org/10.12737/22432>
9. Emeline A.V., Rudakova A.V., Sakai M., Murakami T., Fujishima A. Factors affecting UV-induced superhydrophilic conversion of TiO₂ surface. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2013; 117(23): 12086–12092. <https://doi.org/10.1021/jp400421v>
10. Falikman V.R. About the use of nanotechnologies and nanomaterials in construction. Part 1. *Nanotechnologies in Construction*. 2009; 1(1): 24–34.
11. Antonenko M.V., Ogurtsova Yu.N., Strokova V.V., Gubareva E.N. Photocatalytic active self-cleaning cement-based materials. Compositions, properties, application. *Bulletin of Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov*. 2020; 3: 16–25. <https://doi.org/10.34031/2071-7318-2020-5-3-16-25>
12. Li Y.-N., Chen Z.-Y., Bao S.-J., Wang M.-Q., Song C.-L., Pu S., Long D. Ultrafine TiO₂ encapsulated in nitrogen-doped porous carbon framework for photocatalytic degradation of ammonia gas. *Chemical Engineering Journal*. 2018; 331: 383–388. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.08.119>
13. Henderson M.A. A surface science perspective on TiO₂ photocatalysis. *Surface Science Reports*. 2011; 66: 185–297. <https://doi.org/10.1016/j.surfrep.2011.01.001>
14. Nakata K., Fujishima A. TiO₂ photocatalysis: Design and applications. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*. 2012; 13(3): 169–189. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2012.06.001>
15. Timokhin D.K., Geranina Yu.S. Titanium Dioxide as a Photocatalyst in Cement Concrete. *Scientific Review*. 2015; 8: 46–50.
16. Hela R., Bodnarova L. Research of Possibilities of Testing Effectiveness of Photoactive TiO₂ in Concrete. *Construction materials*. 2015; 2: 77–81.
17. Falikman V.R., Vainer A.Y. New high performance nanoadditives for photocatalytic concrete: synthesis and study. *Nanotechnologies in Construction*. 2015; 7(1): 18–28. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2015-7-1-18-28>
18. Strokova V.V., Gubareva E.N., Ogurtsova Yu.N. Evaluation of the properties of the silica raw materials as a substrate as component of composite photocatalytic material. *Bulletin of Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov*. 2017; 2: 6–12. <https://doi.org/10.12737/23819>
19. Wang D., Hou P., Stephan D., Huang S., Zhang L., Yang P., Cheng X. SiO₂/TiO₂ composite powders deposited on cement-based materials: Rhodamine B removal and the bonding mechanism. *Construction and Building Materials*. 2020; 241: 118124. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.118124>
20. Fatimah I., Prakoso N.I., Sahroni I., Miqudam Musawwa M., Sim Y.-L., Kooli F., Muraza O. Physicochemical characteristics and photocatalytic performance of TiO₂/SiO₂ catalyst synthesized using biogenic silica from bamboo leaves. *Heliyon*. 2019; 5(11): e02766. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.e02766>
21. Pal A., Jana T.K., Chatterjee K. Silica supported TiO₂ nanostructures for highly efficient photocatalytic application under visible light irradiation. *Materials Research Bulletin*. 2016; 76: 353–357. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2015.12.040>
22. Nedunuri S.S.S.A., Sertse S.G., Muhammad S. Microstructural study of Portland cement partially replaced with fly ash, ground granulated blast furnace slag and silica fume as determined by pozzolanic activity. *Construction and Building Materials*. 2020; 238: 117561. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.117561>
23. Chand G., Happy S.K., Ram S. Assessment of the properties of sustainable concrete produced from quaternary blend of portland cement, glass powder, metakaolin and silica fume. *Cleaner Engineering and Technology*. 2021; 4: 100179. <https://doi.org/10.1016/j.clet.2021.100179>

24. Taoukil D., El meski Y., Lahlaouti M.L., Djedjig R., El bouardi A. Effect of the use of diatomite as partial replacement of sand on thermal and mechanical properties of mortars. *Journal of Building Engineering*. 2021; 42: 103038. <https://doi.org/10.1016/j.jobe.2021.103038>
25. Balykov A.S., Nizina T.A., Kyashkin V.M., Volodin S.V. Prescription and technological efficiency of sedimentary rocks of various composition and genesis in cement systems. *Nanotechnologies in Construction*. 2022; 14(1): 53–61. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2022-14-1-53-61>
26. Balykov A.S., Nizina T.A., Volodin S.V. Optimization of technological parameters for obtaining mineral additives based on calcined clays and carbonate rocks for cement systems. *Nanotechnologies in Construction*. 2022; 14(2): 145–155. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2022-14-2-145-155>
27. Nizina T.A., Balykov A.S. Formation of experimental-statistical models “composition – property” of physical and mechanical properties of modified fiber-reinforced fine-grained concretes. *Bulletin of Volgograd State University of Architecture and Civil Engineering. Series: Civil Engineering and Architecture*. 2016; 45(64): 54–66.
28. Bazhenov Yu.M., Chernyshov E.M., Korotkikh D.N. Designing of modern concrete structures: determining principles and technological platforms. *Construction materials*. 2014; 3: 6–14.
29. Rassokhin A.S., Ponomarev A.N., Figovsky O.L. Silica fumes of different types for high-performance fine-grained concrete. *Magazine of Civil Engineering*. 2018; 78: 151–160. <https://doi.org/10.18720/MCE.78.12>
30. Kocak Y. Effects of metakaolin on the hydration development of Portland–composite cement. *Journal of Building Engineering*. 2020; 31: 101419. <https://doi.org/10.1016/j.jobe.2020.101419>
31. Chernishov E.M., Artamonova O.V., Slavcheva G.S. Nanomodification of cement-based composites in the technological life cycle. *Nanotechnologies in Construction*. 2020; 12(3): 130–139. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2020-12-3-130-139>
32. Balykov A.S., Nizina T.A., Volodin V.V., Kyashkin V.M. Effects of Calcination Temperature and Time on the Physical-Chemical Efficiency of Thermally Activated Clays in Cement Systems. *Materials Science Forum*. 2021; 1017: 61–70. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.1017.61>
33. Le Saoût G., Lothenbach B., Hori A., Higuchi T., Winnefeld F. Hydration of Portland cement with additions of calcium sulfoaluminates. *Cement and Concrete Research*. 2013; 43: 81–94. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2012.10.011>
34. Carballosa P., García Calvo J.L., Revuelta D., Sánchez J.J., Gutiérrez J.P. Influence of cement and expansive additive types in the performance of self-stressing and self-compacting concretes for structural elements. *Construction and Building Materials*. 2015; 93: 223–229. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.05.113>
35. Lin R.-S., Wang X.-Y., Yi-Han. Effects of cement types and addition of quartz and limestone on the normal and carbonation curing of cement paste. *Construction and Building Materials*. 2021; 305: 124799. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.124799>
36. Celik K., Hay R., Hargis C.W., Moon J. Effect of volcanic ash pozzolan or limestone replacement on hydration of Portland cement. *Construction and Building Materials*. 2019; 197: 803–812. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.11.193>
37. Nizina T.A., Balykov A.S., Korovkin D.I., Volodin V.V. Modified fine-grained concretes based on highly filled self-compacting mixtures. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2019; 481: 012048. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/481/1/012048>

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Artemy S. Balykov – Cand. Sci. (Eng.), Senior Researcher at the Research Laboratory of Ecological and Meteorological Monitoring, Building Technologies and Expertises, National Research Mordovia State University, Saransk, Russia, artbalrun@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9087-1608>

Tatyana A. Nizina – Dr. Sci. (Eng.), Professor, Professor at the Department of Building Constructions, National Research Mordovia State University, Saransk, Russia, nizinata@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-2328-6238>

Vladimir M. Kyashkin – Cand. Sci. (Phys.-Math.), Associate Professor, Associate Professor at the Department of Physical Materials Science, National Research Mordovia State University, Saransk, Russia, kyashkin@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3413-247X>

Sergey V. Volodin – student, National Research Mordovia State University, Saransk, Russia, svolodin12@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0003-2018-4487>

CONTRIBUTION OF THE AUTHORS

The authors contributed equally to this article.

The authors declare no conflicts of interests.

The article was submitted 05.09.2022; approved after reviewing 04.10.2022; accepted for publication 06.10.2022.

Научная статья

УДК 691.54; 691.3

<https://doi.org/10.15828/2075-8545-2022-14-5-405-418>

CC BY 4.0

Оценка эффективности минеральных добавок в цементных системах при разработке фотокаталитических композиций «ядро – оболочка»

Артемий Сергеевич Балыков* , Татьяна Анатольевна Низина , Владимир Михайлович Кяшкин ,
Сергей Валерьевич Володин 

Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарева, Саранск, Россия

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

РЕЗЮМЕ: Введение. Исследования по созданию высокоэффективных фотокатализаторов для строительных композитов, характеризующихся повышенной активностью и расширенным спектральным диапазоном действия, являются весьма актуальными. Известно, что одним из эффективных видов фотокаталитических добавок для цементных систем являются композиции «ядро (подложка) – оболочка (фотокатализатор)», где носителем может выступать минеральное сырье различного генезиса. Стоит отметить, что для комплексной оценки эффективности подложки необходимо владеть информацией о составе и свойствах используемого сырья, среди которых первостепенное значение придается его химической активности и структурообразующей роли в цементных системах. Цель данного исследования – установить закономерности влияния четырех видов минеральных добавок (микрокремнезем, метакаолин, расширяющий сульфатоалюминатный модификатор и микрокальцит) на процессы формирования структуры пластифицированных цементных систем и выявить наиболее эффективные модификаторы для последующего их использования в качестве минеральной подложки в составе фотокаталитических композиций. **Методы и материалы.** Удельная поверхность и гранулометрический состав минеральных модификаторов определялись методами Козени-Кармана и лазерной дифракции. Исследование фазового состава минеральных добавок и модифицированных цементных систем проводилось методом рентгенофазового анализа. **Результаты и обсуждение.** Выявлены особенности минералогического и гранулометрического состава минеральных добавок. Установлено, что использование индивидуальных и комплексных минеральных добавок на основе микрокремнезема, метакаолина и РСАМ позволяет направленно влиять на содержание основных фаз цементного камня – этtringита, портландита, гидросиликатов кальция разной основности. **Заключение.** Повышенная химическая активность указанных модификаторов в цементных системах, обусловленная наличием в структуре реакционноспособных минералов, наряду с особенностями гранулометрического состава (высокая дисперсность и узкий диапазон размеров частиц) свидетельствуют о потенциальной перспективности их применения в качестве минеральной подложки в составе фотокаталитических композиций «ядро – оболочка».

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: цементная система, фотокаталитический композиционный наномодификатор, подложка, минеральное сырье, фазовый состав, активность, гранулометрия, параметр структуры, эффективность.

ДЛЯ ЦИТИРОВАНИЯ: Балыков А.С., Низина Т.А., Кяшкин В.М., Володин С.В. Оценка эффективности минеральных добавок в цементных системах при разработке фотокаталитических композиций «ядро – оболочка» // Нанотехнологии в строительстве. 2022. Т. 14, № 5. С. 405–418. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2022-14-5-405-418>. – EDN: NJAFFT.

ВВЕДЕНИЕ

Одним из перспективных направлений повышения экологической безопасности и обеспечения устойчивого развития населенных пунктов и территорий является разработка и применение фотокаталитически активных строительных материалов, способствующих снижению концентраций загряз-

няющих веществ в атмосферном воздухе (летучие органические вещества, аммиак, оксиды азота и серы и др.) за счет их разложения до малотоксичных или нетоксичных продуктов (кислород, диоксид углерода, вода, сульфаты, нитраты и нитриты) в результате протекания в структуре материала окислительно-восстановительных реакций при облучении светом [1–8]. Другим положительным аспектом использо-

© Балыков А.С., Низина Т.А., Кяшкин В.М., Володин С.В., 2022

вания материалов с фотокатализаторами является достижение механизма самоочищения их наружных слоев за счет более эффективного смыывания загрязнителей водой вследствие гидрофилизации поверхности, что позволяет сохранять длительное время исходные чистоту и цвет строительных изделий и конструкций в условиях воздействия неблагоприятных факторов окружающей среды [6, 9–11].

На данный момент наиболее широко изученным и успешно применяемым фотокатализатором является диоксид титана анатазной модификации [4, 5, 7, 8, 9–15], характеризующийся химической стабильностью, нетоксичностью и особым строением зонной структуры, обуславливающим его высокую фотокаталитическую активность. Тем не менее, фотокатализ с использованием диоксида титана имеет и ряд недостатков.

Как правило, эффективность фотокаталитического действия TiO_2 повышают варьированием размеров кристаллитов диоксида титана, уменьшая их вплоть до единиц нанометра [16]. Вместе с тем, получение порошка TiO_2 с такими размерами частиц требует использования специальных методик и технологий приготовления наноразмерных образцов, что ведет к увеличению стоимости фотокатализатора.

Другим существенным недостатком диоксида титана как фотокатализатора является узкий спектральный диапазон действия, характеризующийся его нечувствительностью к основной видимой области солнечного спектра. В частности, ширина запрещенной зоны рутила и анатаза составляет 3,0 и 3,2 эВ соответственно, что выше, чем у других известных полупроводников (например, GaAs , CdSe , Fe_2O_3 , CdS , GaP , WO_3 , SiC с шириной запрещенной зоны $1,4 \div 3,0$ эВ [11]).

Таким образом, повышение фотокаталитической активности диоксида титана является актуальной задачей современного фотокатализа. Перспективным направлением является получение фотокаталитически активных композиций путем осаждения наночастиц TiO_2 на дисперсные носители (системы типа «ядро – оболочка»). За счет повышения активной поверхности TiO_2 и его более равномерного распределения в объеме материала фотокаталитическая активность таких систем увеличивается [11].

При разработке фотокаталитических композиционных модификаторов особое внимание уделяется выбору и оценке эффективности сырьевых компонентов, в частности, дисперсных носителей (подложек) фотокаталитических агентов. При этом в работах [17–21] обозначены следующие основные требования к минеральному сырью как подложке фотокатализатора для цементных систем: повышенные значения степени аморфизованности материала и содержания SiO_2 – не менее 70 и 50% соответ-

ственно; однородный гранулометрический состав со стремлением к монодисперсному распределению частиц по размерам; высокоразвитая химически активная поверхность (наличие микро- и нанопор, преимущественное содержание кислотных центров Бренстеда) и др.

Стоит отметить, что при синтезе фотокаталитических наномодификаторов «ядро – оболочка» для цементных систем одними из наиболее эффективных подложек являются природные и техногенные пуццолановые материалы кремнеземного и алюмосиликатного состава, в частности, диатомит, микрокремнезем, метакаолин, морденит, цеолит и др. [11, 17]. Перспективность использования такого рода сырья в качестве носителя заключается в его широкой применимости в строительных композитах, а также повышенных значениях пористости и содержания аморфной фазы, способствующих формированию активной кислотно-основной поверхности, имеющей высокое химическое сродство с продуктами гидратации цемента и обеспечивающей улучшенную адгезию фотокаталитического материала к цементной матрице [18, 22–27].

Известно, что механизм действия вышеуказанных минеральных модификаторов связан с их высокой пуццолановой активностью, заключающейся в способности аморфного кремнезема и алюмосиликата вступать в реакцию с гидроксидом кальция твердеющей цементной системы с образованием высокопрочных гидросиликатов и гидроалюмосиликатов кальция низкой основности. Формирование данных соединений сопровождается ускорением процессов гидратации, увеличением количества химически связанной воды, уменьшением содержания малопрочных кристаллов портландита, повышением удельной поверхности и прочности цементного камня [28–32].

Другими перспективными видами дисперсных носителей фотокаталитических агентов для цементных систем могут выступать:

- расширяющие добавки сульфоалюминатного типа [33, 34], позволяющие управлять деформациями цементных систем путем стимуляции процессов образования кристаллогидратов с увеличенным объемом (эттрингит и др.);
- карбонатные породы (известняк, мел, мрамор, доломит), отличающиеся высоким содержанием кальция [35, 36, 37], способного выступать в качестве центра кристаллизации новообразований различного состава (гидросиликаты кальция, гидраты AF_m -фаз и др.), что дает возможность регулировать кинетику структурообразования цементных композитов.

Таким образом, имеющийся отечественный и зарубежный опыт разработки и применения фотокаталитических композиционных модификаторов для

цементных систем показывает, что от выбора носителя фотокатализатора в значительной степени зависят основные параметры синтезируемого материала. При этом для комплексной оценки эффективности подложки необходимо владеть информацией о составе и свойствах используемого минерального сырья, среди которых первостепенное значение придается его химической активности и структурообразующей роли в цементных системах.

Цель данного исследования — установить закономерности влияния четырех видов минеральных добавок (кремнеземная, алюмосиликатная, сульфатоалюминатная и карбонатная) на процессы формирования структуры пластифицированных цементных систем и выявить наиболее эффективные модификаторы для последующего их использования в качестве минеральной подложки в составе фотокаталитических композиций «ядро (дисперсный носитель) — оболочка (фотокатализатор)».

В процессе исследования были решены следующие задачи:

- 1) изучен фазовый (минералогический) и гранулометрический состав минеральных добавок;
- 2) исследовано влияние типа и содержания минеральных добавок на степень гидратации пластифицированного портландцемента и фазовый состав цементного камня в возрасте 28 суток;
- 3) установлены эффективные модификаторы и их комплексы, позволяющие направленно управлять параметрами структуры цементных композитов.

МЕТОДЫ И МАТЕРИАЛЫ

Материалы

Для получения цементных систем использовались следующие основные компоненты:

- портландцемент ЦЕМ I 42,5Б (Ц) производства ПАО «Мордовцемент»;

- поликарбоксилатный суперпластификатор Melflux 1641 F (ПС) производства BASF Construction Solutions;

- четыре вида минеральных добавок (МД):

1) микрокремнезем конденсированный неуплотненный МК-85 (МК) производства АО «Кузнецкие ферросплавы» — кремнеземная МД;

2) метакраин МКЖЛ-2 высокоактивный (ВМК) производства ООО «Пласт-Рифей» — алюмосиликатная МД;

3) модификатор расширяющий сульфатоалюминатный (РСАМ) производства ООО «Парад Русь» — сульфатоалюминатная МД;

4) микроальцит КМ100 (МКМ) производства ООО «Полипарк» — карбонатная МД.

Эффективность вышеуказанных модификаторов оценивалась в цементных системах с водовязущим отношением $V/(Ц+МД) = 0,24$ и суммарной дозировкой минеральных добавок 20% от массы вяжущего. При этом в качестве контрольного был принят состав без минеральных добавок с содержанием пластификатора 1% от массы портландцемента.

Согласно плану экспериментального исследования варьировались две группы факторов:

- дозировка суперпластификатора и карбонатного наполнителя (табл. 1): x_1 — ПС; x_2 — МКМ;

Таблица 1

Численные значения уровней варьирования первой группы исследуемых факторов

Уровни варьирования	Факторы		Вид компонента, % от массы вяжущего (Ц+МД)	
			x_1 (ПС)	x_2 (МКМ)
–1			0,5	0
0			1,0	5
+1			1,5	10

Таблица 2

Численные значения уровней варьирования второй группы исследуемых факторов

Уровни варьирования	Факторы			Вид активной минеральной добавки (АМД), % от массы вяжущего (Ц+МД)		
				v_1 (МК)	v_2 (ВМК)	v_3 (РСАМ)
0				0	0	0
0,333				3.33/5/6,67*	3.33/5/6,67*	3.33/5/6,67*
0,5				5/7,5/10*	5/7,5/10*	5/7,5/10*
1,0				10/15/20*	10/15/20*	10/15/20*

Примечание. *Количество активной минеральной добавки при содержании микроальцита (МКМ), соответственно, 10/5/0% от массы вяжущего (Ц+МД).

- вид и содержание активных минеральных добавок (АМД) (табл. 2): v_1 – МК; v_2 – ВМК; v_3 – РСАМ.

В процессе планирования экспериментального исследования обеспечивалось выполнение следующих условий:

$$\begin{aligned} x_i &= -1, 0, +1; i = 1, 2; \\ 0 \leq v_i \leq 1; \sum v_i &= 1; i = 1, 2, 3. \end{aligned} \quad (1)$$

Методы

Удельная поверхность и гранулометрический состав минеральных модификаторов определялись методами Козени-Кармана и лазерной дифракции с использованием прибора дисперсионного анализа ПСХ-12 и анализатора размеров частиц Shimadzu Sald-3101.

Исследование фазового состава минеральных добавок и модифицированных цементных систем проводилось методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре «Empyrean» (PANalytical, Нидерланды) с вертикальным гониометром в излучении медного анода с никелевым фильтром. Съемка выполнялась в геометрии по Бреггу-Брентано (θ – 2θ сканирование) с применением спектрального дублета $\text{Cu K}_{\alpha 1,2}$ со средневзвешенной длиной волны $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$.

Основными контролируемыми параметрами структуры цементного камня являлись:

- степень гидратации портландцемента (α), оцениваемая по уменьшению интенсивности основного рефлекса C_3S ($d = 1,76 \div 1,77 \text{ \AA}$) в гидратированном образце цементного камня в исследуемый момент времени относительно образца исходного вяжущего (цемент + минеральные добавки) до гидратации;
- относительное содержание этtringита ($\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$), оцениваемое по отношению интенсивностей основного рефлекса при $d = 9,81 \div 9,83 \text{ \AA}$ для образцов цементного камня модифицированных и контрольного составов;
- относительное содержание портландита ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), оцениваемое по отношению интенсивностей основного рефлекса при $d = 4,94 \div 4,96 \text{ \AA}$ для образцов цементного камня модифицированных и контрольного составов;
- относительные количества низкоосновных (C–S–H(I)) и высокоосновных (C–S–H(II)) гидросиликатов кальция, оцениваемые путем сравнения интенсивностей основных рефлексов α -CS ($d = 3,23 \div 3,25 \text{ \AA}$) и β -CS ($d = 2,97 \div 2,99 \text{ \AA}$) для C–S–H(I) и β -C₂S ($d = 2,79 \div 2,80 \text{ \AA}$) для C–S–H(II) в обожженных при $980 \div 1000^\circ\text{C}$ образцах цементного камня модифицированных и контрольного составов.

По результатам анализа дифрактограмм минеральных модификаторов, содержащих аморфное гало (микрокремнезем и метакаолин), рассчитывалась степень их кристалличности (α_c) по формуле:

$$\alpha_c = \frac{I_c}{(I_c + I_a)} \cdot 100\%, \quad (2)$$

где I_c – интегральная интенсивность (суммарная площадь) всех кристаллических пиков;

I_a – интегральная интенсивность (площадь) аморфного гало.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Фазовый (минералогический) состав исследуемых минеральных добавок

Дифрактограммы порошков исследуемых минеральных добавок представлены на рис. 1. Результаты качественного рентгенофазового анализа по определению основных фаз образцов модификаторов приведены в табл. 3.

Анализ результатов экспериментального исследования свидетельствует о перспективности применения в цементных материалах минеральных добавок МК, ВМК и РСАМ ввиду наличия в их структуре реакционноспособных фаз кремнеземного, алюмосиликатного и сульфатного состава – аморфный кремнезем (у МК); аморфная фаза метакаолинита и продукты дегидроксилирования минералов иллитовой группы (у ВМК); ангидрит и продукты терморазрушения слюды и гидрослюда (у РСАМ).

Установлено, что степень кристалличности образцов микрокремнезема и метакаолина составляет соответственно 11,8 и 25,0%. Высокий уровень аморфизированности структуры материала с преобладанием активных форм кремнезема и глинозема обуславливает повышенную физико-химическую эффективность микрокремнезема и метакаолина в цементных системах.

Гранулометрический состав исследуемых минеральных добавок

По результатам исследования (рис. 2 и табл. 4), для образцов микрокремнезема, метакаолина, РСАМ и микрокальцита определены значения удельной поверхности – 20,0; 1,65; 1,00; 0,25 м²/г, а также диапазоны размеров частиц – 0,2÷13,7; 0,2÷23,7; 0,2÷11,0 и 0,3÷137,8 мкм соответственно. Показатель d_{50} , характеризующий средний объемный диаметр частиц порошков, увеличивается в ряду МК → РСАМ → ВМК → МКМ; 0,7, 2,5, 3,7 и 13,3 мкм соответственно.

Таким образом, анализ экспериментальных данных показал, что порошки микрокремнезема, мета-

Таблица 3

Основные фазы минералогического состава исследуемых минеральных добавок

Вид минеральной добавки	Наименование фазы	Положение рефлексов основных фаз на дифрактограмме (2θ , °)
микрокремнезем (МК)	аморфная фаза (аморфный кремнезем (SiO_2))	15÷30 (гало)
	модификации кварца (SiO_2) разных кристаллографических систем (сингоний): триклинной, кубической и тетрагональной	28,2; 30,2; 31,4; 35,4
метакаолин (ВМК)	аморфная фаза (метакаолинит)	15÷32 (гало)
	каолиновая группа ($\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$)	12,2; 20,1; 22,1; 23,3; 25,1; 25,4; 38,3
	модификации кварца (SiO_2)	8,6; 17,4; 20,8; 26,4; 50,0
	полевые шпаты	21,0; 24,0; 26,4; 27,2; 27,3; 41,7
	иллитовая группа (слюды и гидрослюды)	8,7; 19,6; 25,4; 26,5; 34,8; 35,1
расширяющий сульфоалюминатный модификатор (PCAM)	ангидрит (CaSO_4)	22,8; 25,3; 31,2; 31,9; 36,2; 38,5; 40,7; 41,2; 43,2; 45,4; 46,7; 48,5; 52,1; 55,6
	модификации кварца (SiO_2)	20,7; 21,8; 26,5; 39,4; 50,0
	геленит ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$)	23,8; 28,9; 31,2; 52,1
	иллитовая группа (слюды и гидрослюды)	25,3; 26,5; 27,8; 29,9
	полевые шпаты	26,5; 27,8; 29,3
микрокальцит (МКМ)	кальцит (CaCO_3)	23,0; 29,4; 31,4; 36,0; 39,4; 43,1; 47,1; 47,5; 48,5; 56,5; 57,4; 58,1

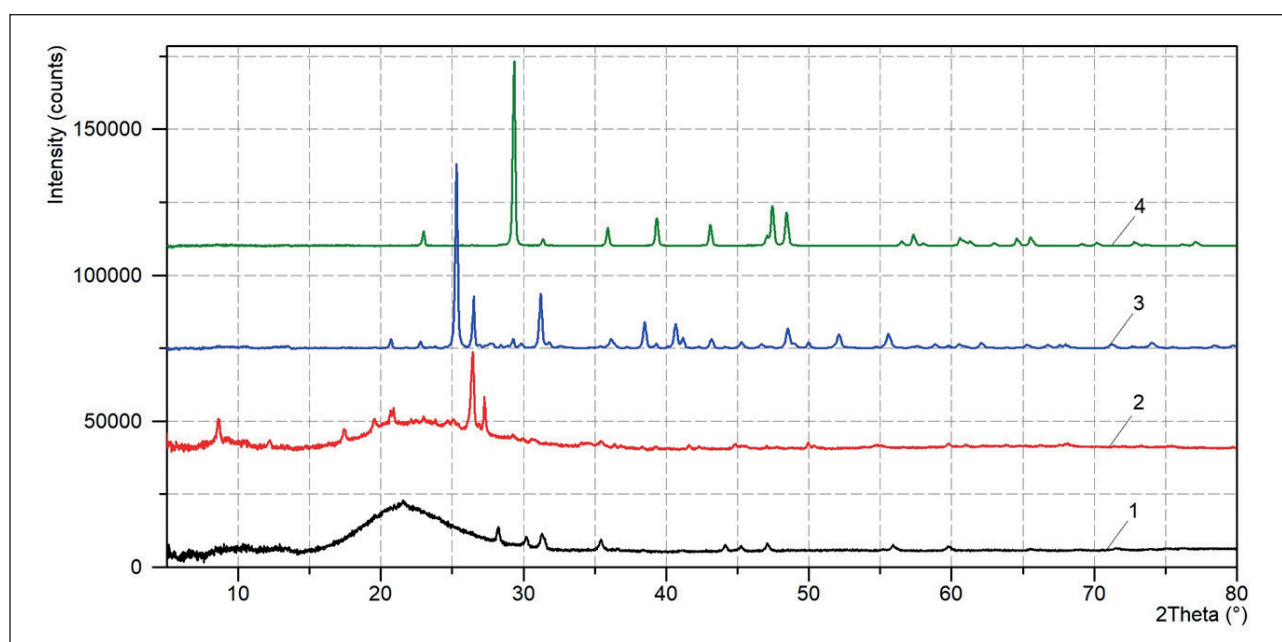


Рис. 1. Дифрактограммы порошков исследуемых минеральных добавок: 1 – микрокремнезем; 2 – метакаолин; 3 – PCAM; 4 – микрокальцит

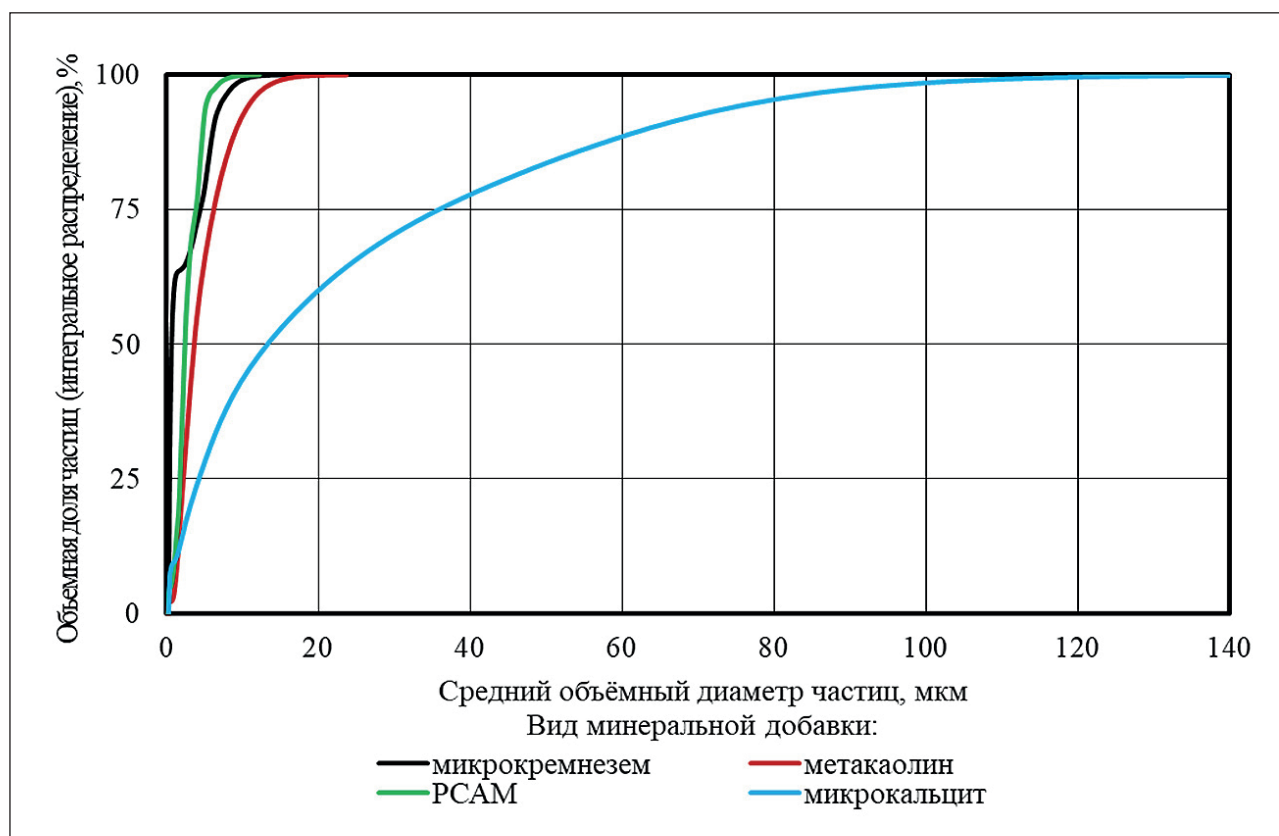


Рис. 2. Интегральные кривые объемного распределения частиц порошков исследуемых минеральных модификаторов

Таблица 4

Основные показатели гранулометрического состава порошков исследуемых минеральных добавок

Вид минеральной добавки	Удельная поверхность, м ² /г	Диапазон размеров частиц, мкм	Размер частиц, мкм		
			d 90%	d 50%	d 10%
микрокремнезем	20,00	0,2÷13,7	6,2	0,7	0,3
метакраолин	1,65	0,2÷23,7	9,3	3,7	1,4
РСАМ	1,00	0,2÷11,0	4,9	2,5	1,1
микрокальцит	0,25	0,3÷137,8	63,5	13,3	1,2

каолина и сульфоалюминатного модификатора отличаются повышенной дисперсностью и суженным диапазоном размеров частиц, что свидетельствует о высокой однородности их гранулометрического состава. Отмеченные особенности гранулометрического состава МК, ВМК и РСАМ можно считать показателями их потенциальной эффективности как носителя фотокатализатора в предположении о том, что при синтезе композиций «ядро — оболочка» с использованием монодисперсных подложек покрытие их поверхности фотокаталитическим компонентом будет более равномерным.

Влияние минеральных добавок на процессы структурообразования цементных систем

Используя метод порошковой рентгеновской дифракции образцов цементного камня в возрасте 28 суток, установлено, что степень гидратации портландцемента в составах с минеральными добавками отличается от показателя контрольного состава как в большую, так и в меньшую сторону — изменения варьируются от –17 до +8%. При этом среднее значение показателя в рассматриваемых модифицированных цементных системах составило 71%, что близко

к показателю контрольного состава (74%). Стоит отметить, что отсутствие явно выраженных закономерностей изменения степени гидратации портланд-цемента при варьировании в рецептуре содержания пластифицирующей и минеральных добавок разной химической природы может быть обусловлено сложностью и многокомпонентностью рассматриваемых составов цементных систем и свидетельствует о комплексном и неаддитивном влиянии модификаторов на исследуемый показатель.

На рис. 3–6 представлены результаты исследования влияния минеральных добавок МК, ВМК, РСАМ и МКМ на основные контролируемые показатели фазового состава цементных систем с установлением корреляционных зависимостей.

Важной фазой твердеющей цементной системы является этtringит $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$, который потенциально может способствовать нано-армированию структуры цементного камня. Согласно рис. 3, соотношение добавок МК, ВМК, РСАМ и МКМ в используемых минеральных комплексах оказывает существенное влияние на содержание этtringита в фазовом составе цементного камня в возрасте 28 суток. В частности, увеличение доли РСАМ в общей массе минеральных добавок приводит к значительному повышению концентрации этtringита, достигая максимальных значений в образце цементного камня с наибольшей дозировкой РСАМ (20% от массы вяжущего (Ц+МД) или 100% от массы МД) и поликарбоксилатного суперпластификатора (1,5% от массы вяжущего (Ц+МД)) – 3,0 отн. ед. (в 3 раза выше, чем аналогичный показатель контрольного состава без минеральных добавок). Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о потенциальной рецептурной эффективности добавки РСАМ по достижению расширяющего эффекта и сдерживанию усадочных деформаций в твердеющей цементной системе. Экспериментальные данные согласуются с результатами исследований других сульфоалюминатных модификаторов, представленными в работах [33, 34].

Полная или частичная замена расширяющего сульфоалюминатного модификатора микрокремнеземом, метакаолином, микрокальцитом и их комплексами приводит к снижению содержания этtringита в фазовом составе цементного камня (рис. 3). При отсутствии РСАМ наибольшая концентрация $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$ зафиксирована в составе без микрокальцита при соотношении МК/ВМК = 1/1 (по 10% от общей массы вяжущего (Ц+МД)) и дозировке суперпластификатора 1% от массы вяжущего – 1,4 отн. ед., т.е. на 40% выше, чем показатель контрольного состава.

Установлены закономерности изменения содержания основных гидратных фаз (портландита

и гидросиликатов кальция (ГСК)) цементного камня в возрасте 28 суток от вида и концентрации исследуемых минеральных добавок (рис. 4, 5 и 6).

Выявлено, что использование в составах цементных систем микрокремнезема, метакаолина и РСАМ позволяет снизить до 2,4 и 2,3 раз содержание высокоосновных гидросиликатов кальция C-S-H(II) и малопрочных кристаллов $\text{Ca}(\text{OH})_2$ соответственно (рис. 4 и 5а), а также увеличить до 11 раз количество низкоосновных гидросиликатов кальция C-S-H(I) (рис. 6а), отличающихся высокой дисперсностью и прочностью.

Установленное изменение баланса между гидратными фазами в структуре цементного камня с добавками микрокремнезема, метакаолина и РСАМ в сторону увеличения объема более прочных и устойчивых низкоосновных гидросиликатов кальция C-S-H(I) с соотношением $\text{CaO/SiO}_2 \leq 1,5$ вместо первичных кристаллогидратов типа портландита и высокоосновных гидросиликатов кальция C-S-H(II) с соотношением $\text{CaO/SiO}_2 > 1,5$ является проявлением химического эффекта в механизме действия указанных минеральных модификаторов. Данный химический эффект связан с пуццолановой активностью минеральных добавок МК, ВМК и РСАМ в цементных системах и обусловлен наличием в их минералогическом составе активных компонентов (реакционно-способных фаз с аморфизированной структурой или метастабильной кристаллической решеткой).

Обратная картина наблюдается при введении в цементные системы микрокальцита. Увеличение доли МКМ в комплексе минеральных добавок (АМД+МКМ) способствует повышению количества $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и высокоосновных ГСК C-S-H(II) (рис. 4 и 5б). При этом содержание низкоосновных ГСК C-S-H(I) изменяется по-разному: в составах с МК значительно снижается, а в составах с ВМК и РСАМ практически не изменяется (рис. 6б). Полученные результаты подтверждают относительную химическую инертность микрокальцита в цементных системах.

Наиболее высокое количество низкоосновных ГСК зафиксировано в составах с максимальным содержанием микрокремнезема (при доле МК в общей массе минерального комплекса (МК+ВМК+РСАМ+МКМ) – 100%) и составило 10,9 и 8,9 отн. ед. при дозировках суперпластификатора Melflux 0,5 и 1,5% от массы вяжущего (Ц+МД) соответственно, т.е. в 11 и 9 раз выше показателя контрольного состава без минеральных добавок. При этом установлен пороговый уровень концентрации МК, равный 50% от общей массы минеральных добавок, при превышении которого в фазовом составе цементного камня происходит резкое повышение количества C-S-H(I) (до 7,5 раз) (рис. 6а).

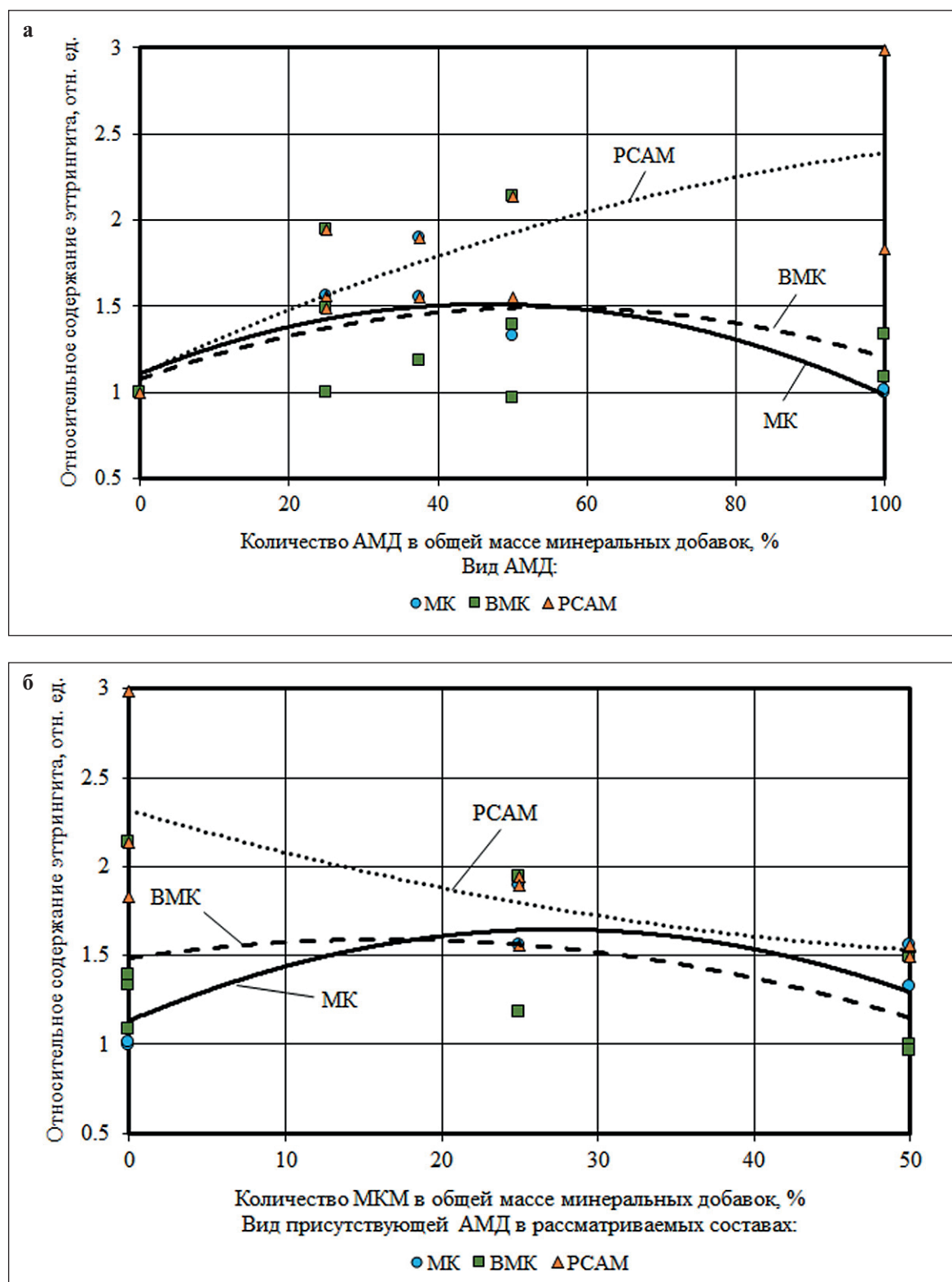


Рис. 3. Изменение относительного содержания этtringита в фазовом составе цементного камня в возрасте 28 суток (по отношению к контрольному составу) в зависимости от количества АМД (а) и МКМ (б) в общей массе минеральных добавок

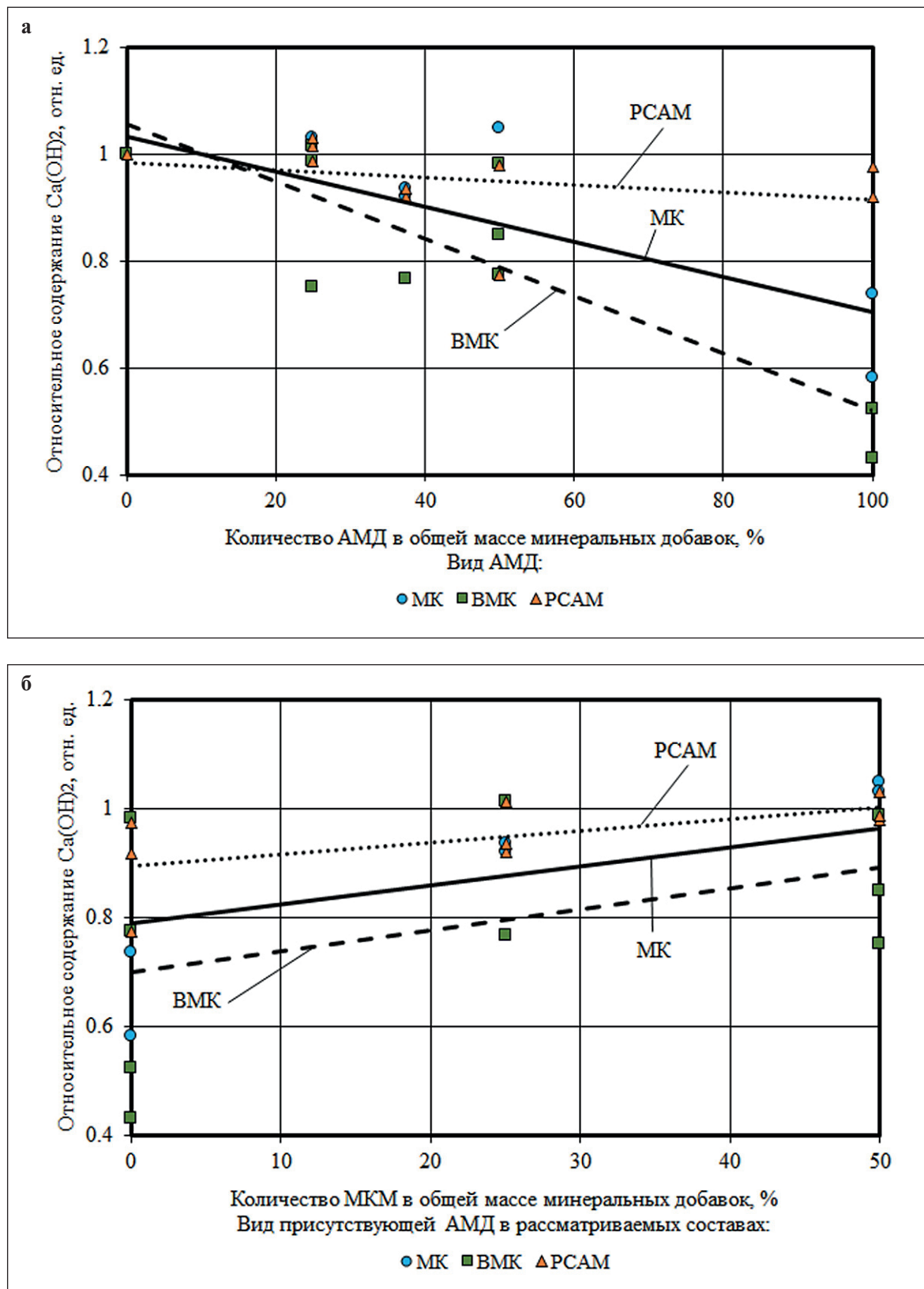


Рис. 4. Изменение относительного содержания $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в фазовом составе цементного камня в возрасте 28 суток (по отношению к контрольному составу) в зависимости от количества АМД (а) и МКМ (б) в общей массе минеральных добавок

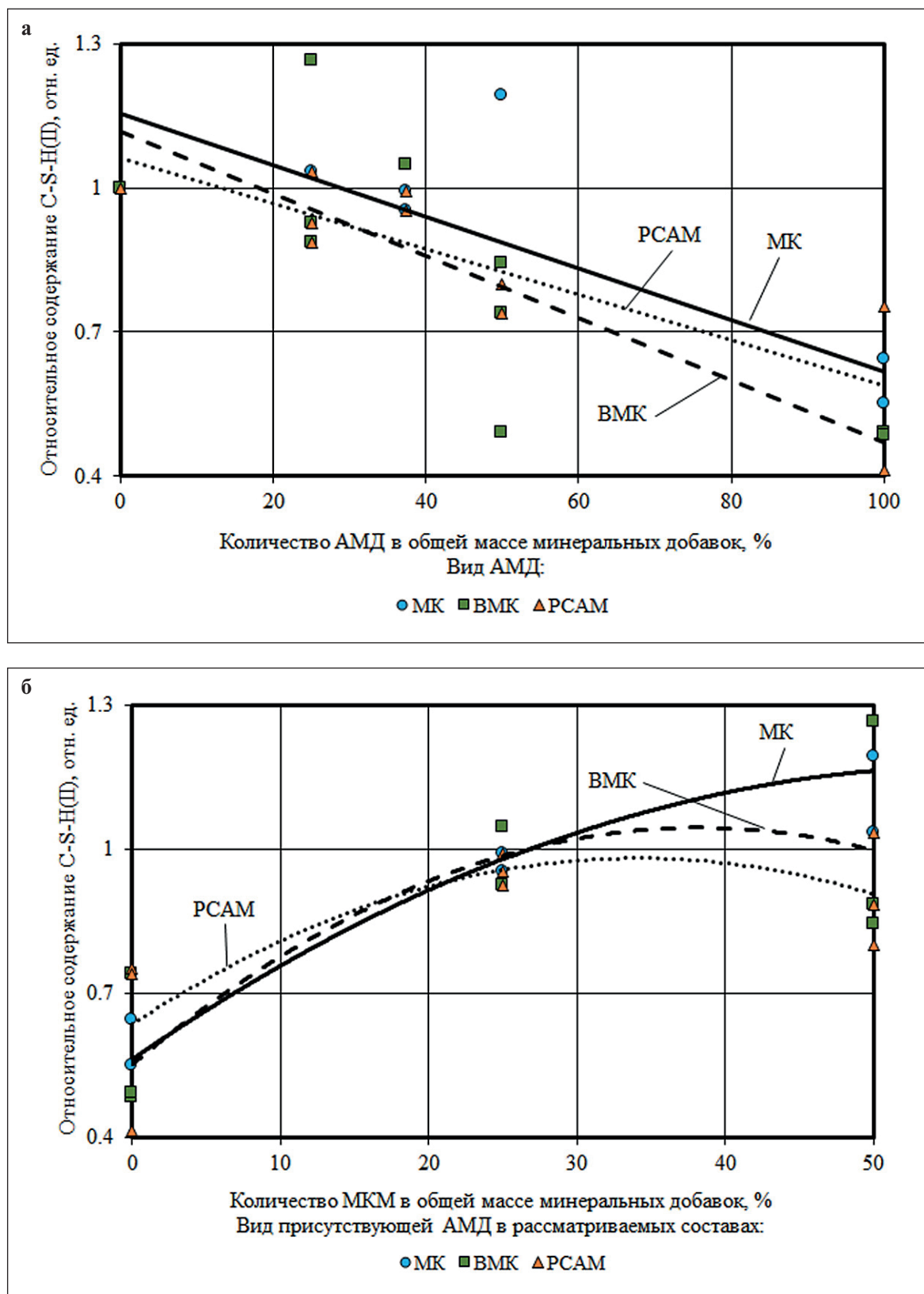


Рис. 5. Изменение относительного содержания высокоосновных ГСК C–S–H(II) в фазовом составе цементного камня в возрасте 28 суток (по отношению к контрольному составу) в зависимости от количества АД (а) и МКМ (б) в общей массе минеральных добавок

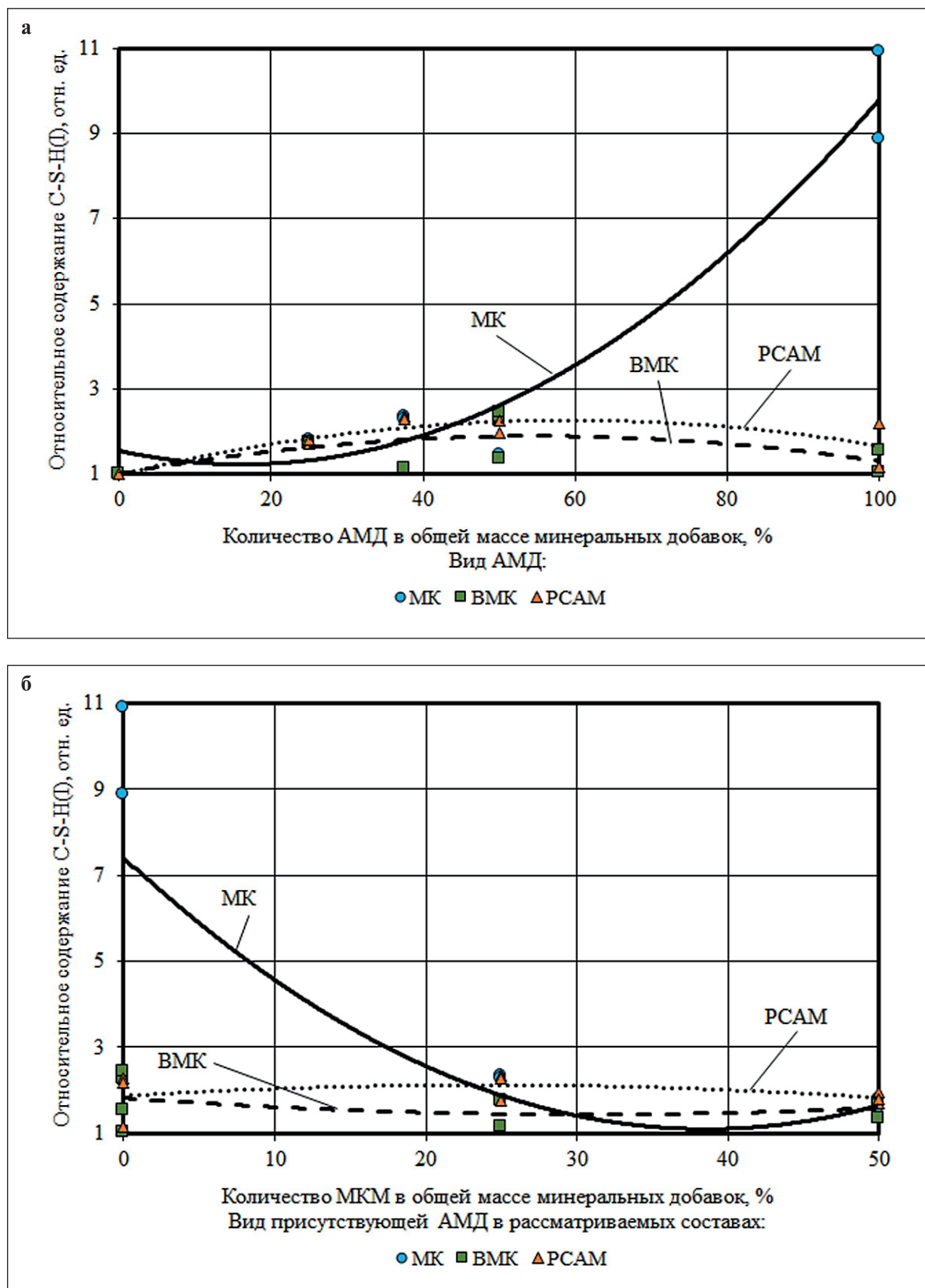


Рис. 6. Изменение относительного содержания низкоосновных ГСК C–S–H(I) в фазовом составе цементного камня в возрасте 28 суток (по отношению к контрольному составу) в зависимости от количества АМД (а) и МКМ (б) в общей массе минеральных добавок

Замена микрокремнезема метаксаолином, РСАМ и их комплексами приводит к снижению содержания С-S-H(I) в фазовом составе цементного камня, при этом согласно рис. 6а оптимальное соотношение ВМК/РСАМ, позволяющее уменьшить данный эффект, составляет 50/50 (% от общей массы комплекса МД). В частности, в цементных системах без микрокремнезема наиболее высокое содержание С-S-H(I), равное 2,3 отн. ед., имеет состав без микрокальцита с равной долей ВМК и РСАМ (по 10% от общей массы вяжущего (Ц+МД)) и дозировкой суперпластификатора 1% от массы вяжущего. Приведенные результаты свидетельствуют о том, что содержание низкоосновных ГСК в фазовом составе цементного камня напрямую зависит от количества аморфного кремнезема и удельной поверхности минеральной добавки, вводимой в рецептуру цементных систем.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные экспериментальные исследования позволили получить следующие научные результаты:

1) установлены особенности фазового (минералогического) и гранулометрического состава 4 видов минеральных добавок (микрокремнезем, метаксао-

лин, расширяющий сульфатоалюминатный модификатор и микрокальцит);

2) выявлено влияние типа и содержания минеральных добавок на степень гидратации пластифицированного портландцемента и фазовый состав цементного камня в возрасте 28 суток;

3) установлены эффективные модификаторы и их комплексы, позволяющие управлять параметрами структуры цементных композитов.

Использование индивидуальных и комплексных минеральных добавок на основе микрокремнезема, метаксаолина и РСАМ дает возможность направленно влиять на содержание основных фаз цементного камня — этtringита, портландита, гидросиликатов кальция разной основности.

Таким образом, повышенная химическая активность МК, ВМК и РСАМ в цементных системах, обусловленная наличием в структуре реакционноспособных минералов, наряду с особенностями гранулометрического состава (высокая дисперсность и узкий диапазон размеров частиц) свидетельствуют о потенциальной перспективности их применения в качестве минеральной подложки в составе фотокаталитических композиций «ядро — оболочка».

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Gallus M., Akylas V., Barmpas F. et al. Photocatalytic de-pollution in the Leopold II tunnel in Brussels: NO_x abatement results. *Building and Environment*. 2015; 84: 125–133. <https://doi.org/10.1016/j.buildenv.2014.10.032>
2. George C., Beeldens A., Barmpas F., Doussin J.F., Manganelli G., Herrmann H., Kleffmann J., Mellouki A. Impact of photocatalytic remediation of pollutants on urban air quality. *Frontiers of Environmental Science & Engineering*. 2016; 10(5): 2. <https://doi.org/10.1007/s11783-016-0834-1>
3. Yang L., Hakki A., Wang F., Macphee D.E. Photocatalyst efficiencies in concrete technology: The effect of photocatalyst placement. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2018; 222: 200–208. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.10.013>
4. Amor F., Baudys M., Racova Z., Scheinherrová L., Ingrisova L., Hajek P. Contribution of TiO₂ and ZnO nanoparticles to the hydration of Portland cement and photocatalytic properties of High Performance Concrete. *Case Studies in Construction Materials*. 2022; 16: e00965. <https://doi.org/10.1016/j.cscm.2022.e00965>
5. Janczarek M., Klapiszewski Ł., Jędrzejczak P., Klapiszewska I., Ślosarczyk A., Jesionowski T. Progress of functionalized TiO₂-based nanomaterials in the construction industry: A comprehensive review. *Chemical Engineering Journal*. 2022; 430(3): 132062. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.132062>
6. Фаликман В.Р. Нанопокрyтия в современном строительстве // Нанотехнологии в строительстве. 2021. Т. 13, №1. С. 5–11. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2021-13-1-5-11>
7. Тюкавкина В.В., Цырятьева А.В. Структура цементного камня, модифицированного нанодисперсной титаносодержащей добавкой // Труды Ферсмановской научной сессии ГИ КНЦ РАН. 2019. № 16. С. 597–601. <https://doi.org/10.31241/FNS.2019.16.122>
8. Лукутцова Н.П., Пыкин А.А., Постникова О.А., Головин С.Н., Боровик Е.Г. Структура цементного камня с диспергированным диоксидом титана в суточном возрасте // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. 2016. № 11. С. 13–17. <https://doi.org/10.12737/22432>
9. Emeline A.V., Rudakova A.V., Sakai M., Murakami T., Fujishima A. Factors affecting UV-induced superhydrophilic conversion of TiO₂ surface. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2013; 117(23): 12086–12092. <https://doi.org/10.1021/jp400421v>

10. Фаликман В.Р. Об использовании нанотехнологий и наноматериалов в строительстве. Часть 1 // Нанотехнологии в строительстве. 2009. Т. 1, № 1. С. 24–34.
11. Антоненко М.В., Огурцова Ю.Н., Строкова В.В., Губарева Е.Н. Фотокаталитически активные самоочищающиеся материалы на основе цемента. Составы, свойства, применение // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. 2020. № 3. С. 16–25. <https://doi.org/10.34031/2071-7318-2020-5-3-16-25>
12. Li Y.-N., Chen Z.-Y., Bao S.-J., Wang M.-Q., Song C.-L., Pu S., Long D. Ultrafine TiO₂ encapsulated in nitrogen-doped porous carbon framework for photocatalytic degradation of ammonia gas. *Chemical Engineering Journal*. 2018; 331: 383–388. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.08.119>
13. Henderson M.A. A surface science perspective on TiO₂ photocatalysis. *Surface Science Reports*. 2011; 66: 185–297. <https://doi.org/10.1016/j.surfrep.2011.01.001>
14. Nakata K., Fujishima A. TiO₂ photocatalysis: Design and applications. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*. 2012; 13(3): 169–189. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2012.06.001>
15. Тимохин Д.К., Геранина Ю.С. Диоксид титана как фотокатализатор в цементном бетоне // Научное обозрение. 2015. № 8. С. 46–50.
16. Хела Р., Боднарова Л. Исследование возможности тестирования эффективности фотокатализа TiO₂ в бетоне // Строительные материалы. 2015. № 2. С. 77–81.
17. Фаликман В.Р., Вайнер А.Я. Новые высокоэффективные нанодобавки для фотокаталитических бетонов: синтез и исследование // Нанотехнологии в строительстве. 2015. Т. 7, № 1. С. 18–28. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2015-7-1-18-28>
18. Строкова В.В., Губарева Е.Н., Огурцова Ю.Н. Оценка свойств кремнеземного сырья как подложки в составе композиционного фотокаталитического материала // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. 2017. № 2. С. 6–12. <https://doi.org/10.12737/23819>
19. Wang D., Hou P., Stephan D., Huang S., Zhang L., Yang P., Cheng X. SiO₂/TiO₂ composite powders deposited on cement-based materials: Rhodamine B removal and the bonding mechanism. *Construction and Building Materials*. 2020; 241: 118124. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.118124>
20. Fatimah I., Prakoso N.I., Sahroni I., Miqdam Musawwa M., Sim Y.-L., Kooli F., Muraza O. Physicochemical characteristics and photocatalytic performance of TiO₂/SiO₂ catalyst synthesized using biogenic silica from bamboo leaves. *Heliyon*. 2019; 5(11): e02766. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.e02766>
21. Pal A., Jana T.K., Chatterjee K. Silica supported TiO₂ nanostructures for highly efficient photocatalytic application under visible light irradiation. *Materials Research Bulletin*. 2016; 76: 353–357. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2015.12.040>
22. Nedunuri S.S.S.A., Sertse S.G., Muhammad S. Microstructural study of Portland cement partially replaced with fly ash, ground granulated blast furnace slag and silica fume as determined by pozzolanic activity. *Construction and Building Materials*. 2020; 238: 117561. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.117561>
23. Chand G., Happy S.K., Ram S. Assessment of the properties of sustainable concrete produced from quaternary blend of portland cement, glass powder, metakaolin and silica fume. *Cleaner Engineering and Technology*. 2021; 4: 100179. <https://doi.org/10.1016/j.clet.2021.100179>
24. Taoukil D., El meski Y., Lahlaoui M.L., Djedjig R., El bouardi A. Effect of the use of diatomite as partial replacement of sand on thermal and mechanical properties of mortars. *Journal of Building Engineering*. 2021; 42: 103038. <https://doi.org/10.1016/j.job.2021.103038>
25. Балыков А.С., Низина Т.А., Кяшкин В.М., Володин С.В. Рецептурно-технологическая эффективность осадочных пород различного состава и генезиса в цементных системах // Нанотехнологии в строительстве. 2022. Т. 14, № 1. С. 53–61. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2022-14-1-53-61>
26. Балыков А.С., Низина Т.А., Володин С.В. Оптимизация технологических параметров получения минеральных добавок на основе прокаленных глин и карбонатных пород для цементных систем // Нанотехнологии в строительстве. 2022. Т. 14, № 2. С. 145–155. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2022-14-2-145-155>
27. Низина Т.А., Балыков А.С. Построение экспериментально-статистических моделей «состав — свойство» физико-механических характеристик модифицированных дисперсно-армированных мелкозернистых бетонов // Вестник Волгоградского государственного архитектурно-строительного университета. Строительство и архитектура. 2016. № 45(64). С. 54–66.
28. Баженов Ю.М., Чернышов Е.М., Коротких Д.Н. Конструирование структур современных бетонов: определяющие принципы и технологические платформы // Строительные материалы. 2014. № 3. С. 6–14.

29. Рассохин А.С., Пономарев А.Н., Фиговский О.Л. Микрокремнеземы различных типов для высокопрочных мелкозернистых бетонов // Инженерно-строительный журнал. 2018. № 2(78). С. 151–160. <https://doi.org/10.18720/MCE.78.12>
30. Kocak Y. Effects of metakaolin on the hydration development of Portland–composite cement. *Journal of Building Engineering*. 2020; 31: 101419. <https://doi.org/10.1016/j.jobbe.2020.101419>
31. Чернышов Е.М., Артамонова О.В., Славчева Г.С. Наномодифицирование цементных композитов на технологической стадии жизненного цикла // Нанотехнологии в строительстве. 2020. Том 12, № 3. С. 130–139. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2020-12-3-130-139>
32. Balykov A.S., Nizina T.A., Volodin V.V., Kyashkin V.M. Effects of Calcination Temperature and Time on the Physical-Chemical Efficiency of Thermally Activated Clays in Cement Systems. *Materials Science Forum*. 2021; 1017: 61–70. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.1017.61>
33. Le Saoût G., Lothenbach B., Hori A., Higuchi T., Winnefeld F. Hydration of Portland cement with additions of calcium sulfoaluminates. *Cement and Concrete Research*. 2013; 43: 81–94. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2012.10.011>
34. Carballosa P., García Calvo J.L., Revuelta D., Sánchez J.J., Gutiérrez J.P. Influence of cement and expansive additive types in the performance of self-stressing and self-compacting concretes for structural elements. *Construction and Building Materials*. 2015; 93: 223–229. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.05.113>
35. Lin R.-S., Wang X.-Y., Yi-Han. Effects of cement types and addition of quartz and limestone on the normal and carbonation curing of cement paste. *Construction and Building Materials*. 2021; 305: 124799. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.124799>
36. Celik K., Hay R., Hargis C.W., Moon J. Effect of volcanic ash pozzolan or limestone replacement on hydration of Portland cement. *Construction and Building Materials*. 2019; 197: 803–812. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.11.193>
37. Nizina T.A., Balykov A.S., Korovkin D.I., Volodin V.V. Modified fine-grained concretes based on highly filled self-compacting mixtures. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2019; 481: 012048. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/481/1/012048>

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Балыков Артемий Сергеевич – кандидат технических наук, старший научный сотрудник научно-исследовательской лаборатории эколого-метеорологического мониторинга, строительных технологий и экспертиз, Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарева, Саранск, Россия, artbalrun@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9087-1608>

Низина Татьяна Анатольевна – доктор технических наук, профессор, профессор кафедры строительных конструкций, Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарева, Саранск, Россия, nizinata@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-2328-6238>

Кяшкин Владимир Михайлович – кандидат физико-математических наук, доцент, доцент кафедры физического материаловедения, Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарева, Саранск, Россия, kyashkin@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3413-247X>

Володин Сергей Валерьевич – студент, Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарева, Саранск, Россия, svolodin12@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0003-2018-4487>

ВКЛАД АВТОРОВ

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Статья поступила в редакцию 05.09.2022; одобрена после рецензирования 04.10.2022; принята к публикации 06.10.2022.

Liquid crystal optical shutter for stained glass and windows

Olga A. Denisova 

Ufa State Petroleum Technological University, Ufa, Russia

Corresponding author: e-mail: denisovaolga@bk.ru

ABSTRACT: Introduction. Liquid crystal as a nanomaterial has found application in science, engineering and technologies. The unique physical properties of liquid crystals make them sensitive to external influences. The article presents the results of an experimental study of the flexoelectric effect in a liquid crystal, when shear deformations occur, thin layers of which can serve as an optical shutter for the stained glass windows of buildings. **Materials and methods.** Nematic liquid crystals with a homeotropic orientation of molecules $10\div 100\text{ }\mu\text{m}$ thick were used by the birefringence method. Shear frequency 1 kHz. **Methods.** The experimental cell was assembled from two glass plates in the form of a flat capacitor, spacers were placed between the glasses, which set the sample thickness. A source of shear vibrations was located on the side of the microscope stage, which was connected to the LC cell using a thin waveguide. **Results and discussion.** According to the geometry of the problem, the director is headed vertically parallel to the Z axis, the velocity vector of the plate vibrations is horizontal along the X axis. The orientation of the liquid crystal molecules in the volume is characterized by the angle θ . An elastic-viscous wave propagates between the moving and stationary substrates of the LC cell, which leads to a perturbation of the initial homeotropic orientation of the director field. The dependences of the first and second harmonics of the shear-induced EMF, as well as the optical signal, on the plate oscillation speed are obtained. They have a threshold nature of occurrence at a critical speed $v_c \sim 8\text{ mm/s}$, while the liquid crystal molecules are oriented at an angle θ_c . The temperature dependences of EMF harmonics far from the nematic – isotropic liquid phase transition showed that when approaching the phase transition, the regression of the signal $U_{1\omega}$ stops, and then its value increases up to the temperature transition of the nematic – isotropic state T_{NI} . The magnitude of the optical signal $I_{2\omega}/I_0(T)$, approaching the phase transition, increases, which is explained by the increase in the amplitude of the director oscillation Θ_d . **Conclusion.** The article considers the flexoelectric effect observed in thin layers of nematic liquid crystals with homeotropic orientation of molecules placed between two glass plates. The occurrence of the effect has a threshold character, the critical strain rate is about 8 mm/s. The conditions and parameters of the effect (shear amplitude, sample temperature) on a condenser cell for various liquid crystals are considered. It is proposed to use the results obtained to create an optical shutter (shutter) for stained glass windows or windows of buildings and structures.

KEYWORDS: liquid crystals, flexoelectric effect, acousto-optic effect, flexoelectric polarization, orientational transition.

FOR CITATION: Denisova O.A. Liquid-crystal optical shutter for stained glass and windows. *Nanotechnologies in Construction*. 2022; 14(5): 419–429. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2022-14-5-419-429>. – EDN: LDSHDO.

INTRODUCTION

At present, the variety of materials used in production, industry, and technology cannot be overestimated. Scientists and engineers work on the creation of new materials that can expand the technical capabilities and allow the creation of fundamentally new devices that can be used in various branches of human activity [1–26]. These materials include nanomaterials. As you know, nanomaterials are materials that have been created on the basis of nanoparticles or using nanotechnologies. Their characteristic sizes range from 1 to 100 nanometers. Tubes, fibers, clusters, tapes, dispersions, films are known with the nano prefix, and this series can be continued.

A separate huge layer of problems is solved using carbon materials (fullerenes, graphenes, tubes, diamonds, fibers). The development and search for new nanomaterials has been going on for decades, which opens up prospects for the development of technologies. The nanomaterials mentioned above have a crystalline structure.

In construction, as well as in decor, liquid glass is widely used, for example. This is a very dense and viscous substance at a working temperature of 95–98°C, after being applied to the surface, it hardens. It is used for waterproofing, such as foundation, has good adhesive characteristics, the material is thermal resistant, moisture resistant, non-toxic, fireproof, has antistatic and antiseptic properties, the treated surface has a long service life.

The disadvantages include the possibility of getting burns upon contact with the skin due to the presence of alkali in the composition; dries quickly, so you need to have the skill to work with it; effectively applied to concrete and wood, but destroys the structure of the brick.

One of the materials, which is referred to as nanomaterials due to the small size of molecules (from 5 to 30 Å), has found application in science, technology, and in the development of various engineering solutions, is a liquid crystal (LC). A liquid crystal has the properties of both a solid and a liquid. It is viscous and fluid like a liquid, but at the same time it has a strict orientational order of molecules like a solid body. These are organic substances that are contained in a living organism (for example, cholesterol), and therefore liquid crystals are successfully used in medicine to create devices and methods for the early diagnosis of diseases; thin LC films are considered as models of cell membranes [19]. Liquid crystals are used in technology to create monitors, scoreboards, various gauges, sensors, both for information display systems and as a “working substance” for controlling pressure, vibrations, levels of liquid or bulk substances [1–24].

The unique physical properties of liquid crystals make them sensitive to external influences. So, when heated, connected to electric or magnetic fields, various kinds of mechanical actions (shift, bending, torsion), liquid crystals demonstrate many different effects, on the principles of which the operation of already created devices is based, and the prospects for their use are endless.

Liquid crystals show very unusual and beautiful pictures that can be used for decoration and interior design (Fig. 1, photos taken from open sources).

The author of the article had experience of creative cooperation with the Design Department of the Ufa State University of Economics and Service. Photos obtained during the physical experiment with liquid crystals were used in interior design. As a result of such joint work, exhibitions were held in Ufa in the art gallery “Academia” “Creativity of liquid crystals”, as well as in the National Center for Contemporary Art in Moscow “Physical picture of the world: visual images of liquid crystals”.

Designers and architects are constantly looking for new solutions in architecture and color. One can draw ideas, in particular, by studying the structure of matter,

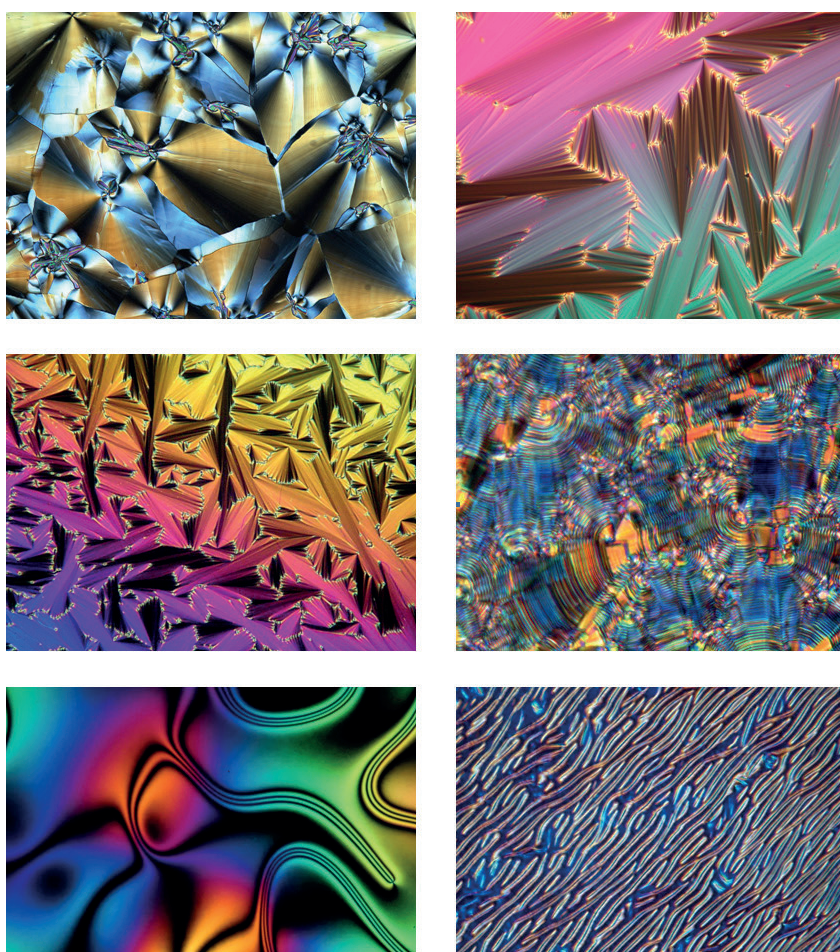


Fig. 1. Textures in liquid crystals observed under a microscope

armed with a microscope (Fig. 2, photographs taken from open sources).

Liquid crystals have anisotropy of physical properties, i.e. they manifest themselves differently when exposed to the crystal in different directions. The anisotropy of properties is also due to the structure of LC molecules. The shape of a liquid crystal molecule can be approximated as

a banana, disk, or stick [25, 26]. We will consider liquid crystals with elongated molecules with a diameter of about 5 Å and a length of about 30 Å.

Due to the anisotropy of physical properties and the shape of molecules, liquid crystals exhibit a variety of different effects that are not observed in liquids or solid crystals. In solids, the effect of birefringence is observed

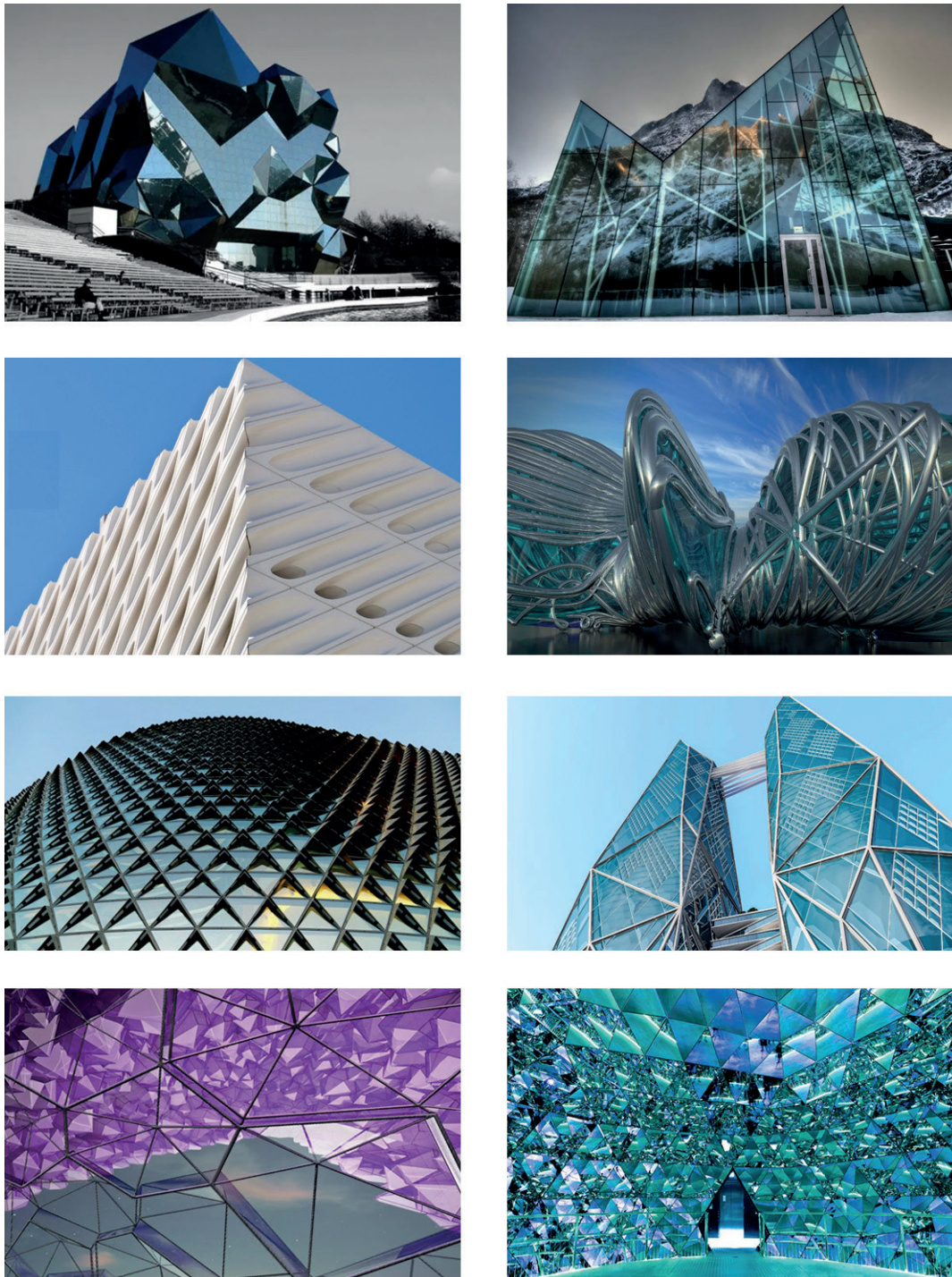


Fig. 2. Futuristic architecture and colors

during mechanical deformation of an I-beam. If we take a thin layer of liquid crystal placed between glasses, look into the microscope eyepiece, the polaroids of which are crossed, then we will see a dark field. When the crystal is exposed to an external field, it is possible to ensure that the crystal layer will transmit a light beam. That is, under certain conditions, a cell with a liquid crystal either transmits light or not, so it can be used as an optical shutter.

In solid crystals, the piezoelectric effect is known [25, 26], which consists in the appearance of an electric field during mechanical deformation. A similar effect takes place in a liquid crystal, it is observed when, for example, shear deformations occur, and is called the flexoelectric effect (“flexo” – bending). As a result of bending deformations, surface polarization appears in the liquid crystal; in addition, the wedge-shaped or crescent-shaped form of LC molecules leads to the appearance of a local deformation of the director field $\vec{n}$ (director is a vector characterizing the predominant direction of orientation of LC molecules).

If the crystal molecules are oriented in a horizontal plane, then this orientation is called planar; if the molecules are oriented vertically, then this orientation is called homeotropic.

This article presents the results of an experimental study of the effect observed in liquid crystals, thin layers of which can serve as an optical shutter (curtain or blinds) for stained glass or windows of buildings and structures.

MATERIALS AND METHODS

Materials

For the experimental study of the flexoelectric effect, nematic-type liquid crystals (NLC) were used, the main parameters of which are given in Table 1.

Table 1
Physical parameters of liquid crystals

Liquid crystal	Mesophase temperature, °C	e_{11} , 10^{-4} units CGS/cm	e_{33} , 10^{-5} units CGS/cm	Dipole moment, p , D	Dielectric anisotropy, ϵ_a
cyanophenyl ester of heptylbenzoic acid (CPEHBA)	$K \xrightarrow{45^\circ} N \xrightarrow{56^\circ} I$	5.5	3	~4,5	~19
nitrophenyloctyloxybenzoate (NPOOB)	$K \xrightarrow{45^\circ} A \xrightarrow{61^\circ} I$ $\xrightarrow{68^\circ} I$	5.0	1	~4,1	> 0
n- methoxybenzylidene-n-butylaniline (MBBA)	$K \xrightarrow{18^\circ} N \xrightarrow{42^\circ} I$	4.5	102	~2,6	< 0
butylheptanoyl azoxybenzene (BHAXB)	$K \xrightarrow{20^\circ} N \xrightarrow{71^\circ} I$	4.0	30	~3	> 0

Methods

Samples with a homeotropic orientation of molecules with a thickness h from 10 to 100 μm were studied by the method of birefringence. The shear frequency is about 1 kHz.

The cell with a liquid crystal was made of two glass plates in the form of a flat capacitor (Fig. 3), spacers were placed between the glasses, which set the sample thickness. The substrates were coated with a conductive coating of metallic chromium, which made it possible to obtain the required orientation of LC molecules. To maintain the required temperature for the existence of the mesophase, the cell was heated, the temperature was controlled by a thermocouple.

The samples were placed on the object stage of an optical microscope. The light beam passed through the experimental cell, and its variable component was recorded by a spectrophotometric attachment. A DC millivoltmeter was used to record the constant component of the optical signal. A source of shear vibrations was located on the side of the microscope stage, which was connected to the LC cell using a thin waveguide. The technique of experimental studies is described in detail in works [6, 8].

RESULTS AND DISCUSSION

We will study the flexoelectric response of the LC system to a shear-type perturbation, in which one of the bounding surfaces of the layer performs periodic oscillations at a speed of $\vec{v}$. We will also consider LC layers only with a uniform orientation of molecules.

According to the geometry of the problem, the director is headed vertically parallel to the Z axis, the velocity vector of the plate vibrations is horizontal along the X axis. The orientation of the liquid crystal molecules in

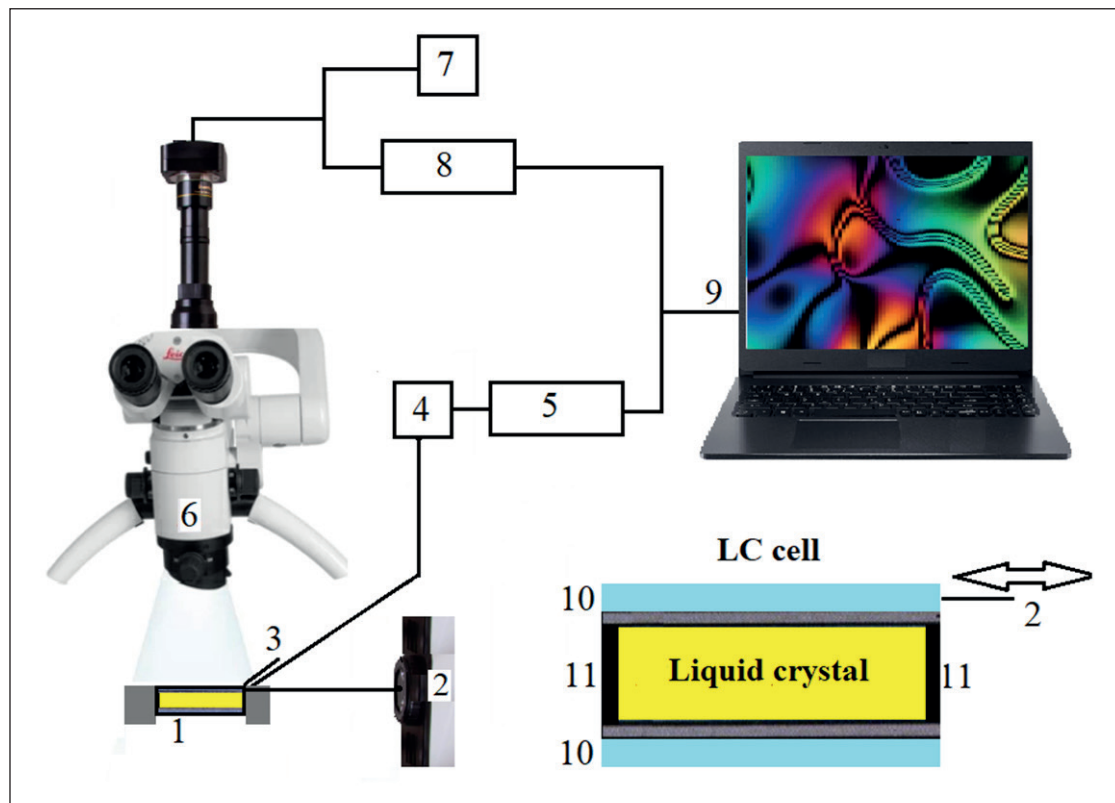


Fig. 3. Elementary setup for experimental detection of the flexoelectric effect in LC:

1 – condenser cell with LCD; 2 – vibration source (shift); 3 – thermocouple;
4 – dc millivoltmeter; 5 – analog to digital converter; 6 – microscope; 7 – dc voltmeter;
8 – selective amplifier; 9 – computer; 10 – motherglass; 11 – gaskets

the volume is characterized by the angle θ . The equation describing the distribution of the angle θ along the Z axis can be written in general form [26]:

$$\theta \cong \frac{\rho v_o}{\eta_1 q} \exp \left[-\frac{\sqrt{2}}{2} b(z - \delta) \right] \cos \left[\frac{\sqrt{2}}{2} b(z - \delta) \right] \cos \omega t. \quad (1)$$

Here η_1 , η_4 are viscosity coefficients; δ is the distance at which the director has a deviation from the initial orientation; the real part of the roots of the characteristic equation: $b \sim [(\eta_4 \rho \omega^2)/(\eta_3 K_{33})]^{1/2}$; K_{33} – coefficient of elasticity; ω is the frequency of the periodic shift.

According to equation (1), an elastic-viscous wave propagates between the moving and stationary substrates of the LC cell, which leads to a perturbation of the initial homeotropic orientation of the director field (Fig. 4b). Moreover, the director distortion profile in the plane formed by the velocity vector and the wave vector $\vec{q}$ is a B-type deformation (bend), which means that in the volume of a nematic liquid crystal, only B-type flexoelectric polarization can also be induced, the vector of which lies in the plane of the LC layer. This directly implies that the potential difference between the plates of the capacitor cell must be equal to zero, since the polarization projection onto the normal to the layer is equal to zero. How-

ever, in reality, between the conducting substrates, when the initial orientation is perturbed by a shear, an EMF variable is recorded, in which both the first and second harmonics $U_{1\omega}$ and $U_{2\omega}$ can be distinguished (Fig. 4 a, c).

Consider the dependence of the first harmonic $U_{1\omega}$ on the shear rate (Fig. 4 a, $\omega = 1$ kHz), for example, in NLC MBBA at a given temperature $T = 25^\circ\text{C}$. In this dependence, along the abscissa axis, we distinguish two areas characteristic of the behavior of $U_{1\omega}$: $0 < v < v_c$ and $v > v_c$, where v_c are the values of the speed at which there is a jump in the value of $U_{1\omega}$ and a change in the tangent of the slope angle $U_{1\omega}$ relative to axes v . In the first region, the first harmonic weakly depends on the magnitude of the velocity or, which is the same, on the displacement amplitude a . When $v \approx v_c$ experiences a jump. Polarization-optical studies have shown that in this case, a stationary tilt of NLC molecules θ_c is induced in the layer, which, apparently, leads to a sharp increase in the harmonic value.

Without specifying the details, we point out that the reasons for the appearance of a stationary distribution of the director angle θ_c in such a geometry can be various, for example, due to the nonlinearity of the equations describing the behavior of liquid crystals with respect to

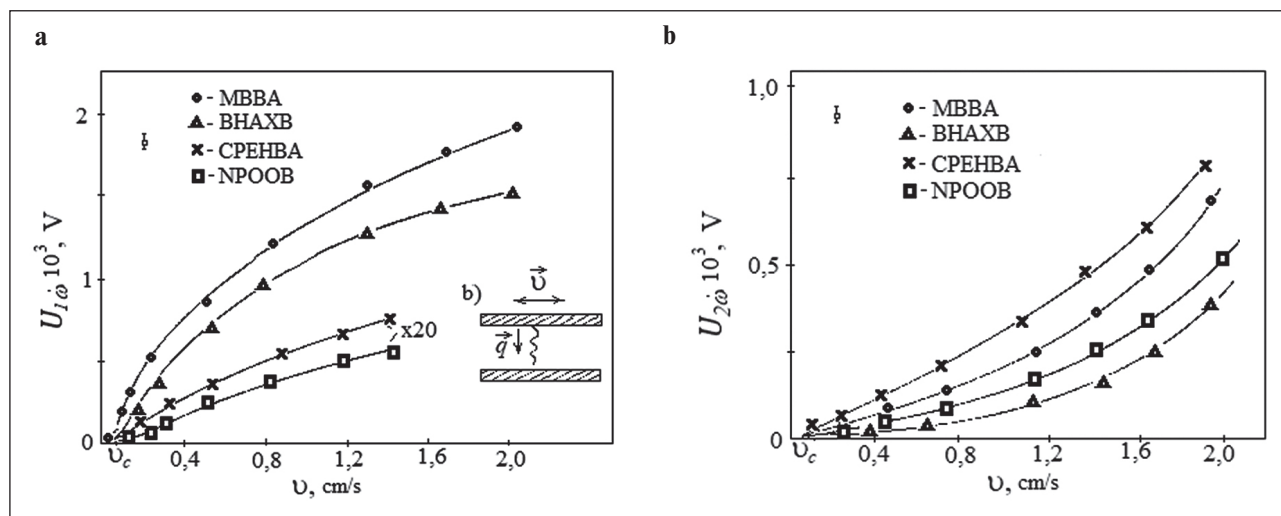


Fig. 4. Dependence of the first harmonic $U_{1\omega}$ on the oscillation rate: a) illustration of orientational distortion in the LC volume under the action of a periodic shift; b) dependence of the second harmonic $U_{2\omega}$ on the oscillation rate (temperature of existence of the nematic phase T_N LC: 25°C (MBBA), 25°C (BHAXB), 48°C (CPEHBA), 3°C (NPOOB))

the velocity of movement [25] or due to the nonstrict linear motion of the movable plate in one plane, which becomes elliptical [26]. In this case, we will rely on the experimental fact of the presence of such a distribution and show that, in this case, a polarization component appears that is perpendicular to the LC layer.

Let us consider the case when the direction of the X axis coincides with the direction of oscillation of the plate, and the Z axis is perpendicular to the NLC layer. Then we can use equation (2), and the polarization along the Z axis at a small inclination of the director $\vec{n}$ to the axis will be expressed:

$$P_z = e_{33} [\text{rot} \vec{n} \times \vec{n}]_z \approx e_{33} \sin \theta_c \frac{\partial \theta_d}{\partial z} \exp(i\omega t), \quad (2)$$

where θ_d – amplitude of director oscillations. It follows from this expression that at a non-zero value of the

stationary tilt angle of the liquid crystal molecules θ_c , a variable potential difference arises between the conducting substrates, which is associated with the flexoelectric effect. To determine the slope θ_c in the layer, we studied acousto-optic effects, i.e., modulation of polarized light by orientation perturbations in a cell with an LC (Fig. 5).

The relative value of the second harmonic $I_{2\omega}/I_o$ oscillates depending on the absolute value of the speed. From which we conclude that a constant tilt of the director relative to the Z axis is induced in the cell, since intensity minima correspond to the phase difference between ordinary and extraordinary light waves, equal to $\Delta = \pi n$ ($n = 1, 2, 3, \dots$). We find the dependence of the angle of inclination on the speed of oscillation of the movable plate (Fig. 5). Knowing the value of the average angle $\bar{\theta}_c$ and the amplitude of the director deviation $\pi \bar{\theta}_d$, it is possible to determine the values of the

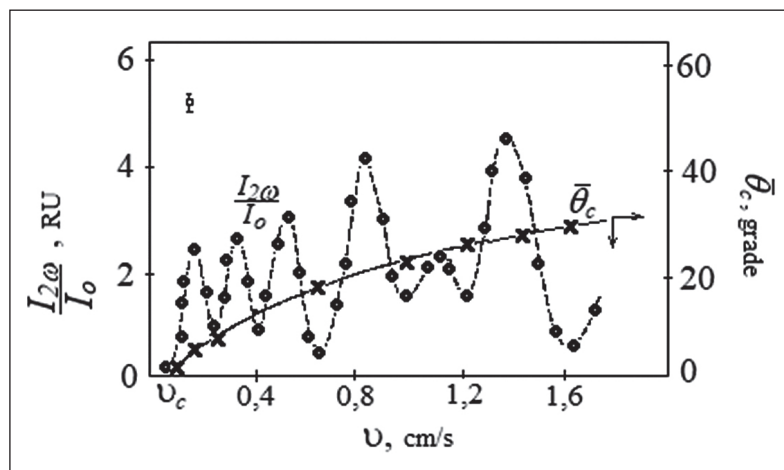


Fig. 5. Dependences (o) – the degree of modulation of the intensity of the transmitted polarized light through the cell with LC MBBA; (x) – shear-induced tilt angle $\bar{\theta}_c$ on shear rate v

flexocoefficients e_{33} of the studied substances, because the measured value of the first harmonic depends on the listed parameters as follows:

$$U_{1\omega} \approx \int_{-\frac{h}{2}}^{\frac{h}{2}} P_z dz = e_{33} \bar{\theta}_c \bar{\theta}_d^m \exp(i\omega t) h. \quad (3)$$

Expression (3) is true under the condition that the angles $\bar{\theta}_c$ and $\bar{\theta}_d$, $\bar{\theta}_c > \bar{\theta}_d$ are small, and also if $|\theta_c(z) - \bar{\theta}_c| \ll 1$, i.e. the stationary deviation $\theta_c(z)$ slightly differs from the average $\bar{\theta}_c$ [26], θ_d^{max} is the maximum amplitude of the director oscillation in the layer, which is related to the average value $\bar{\theta}_d$, measured in the experiment by the light flux modulation amplitude. Based on formula (1), $\bar{\theta}_d^m$ and $\bar{\theta}_d$ are related as follows:

$$\bar{\theta}_d \approx \frac{1}{h} \int_{-\frac{h}{2}}^{\frac{h}{2}} \bar{\theta}_d dz = \bar{\theta}_d^m (\lambda h)^{-1},$$

where $\lambda = |\vec{q}|$ – damping decrement of elastic-viscous wave.

Then expression (3) will be written as:

$$U_{1\omega} \approx e_{33} \bar{\theta}_c \bar{\theta}_d (\lambda h^2) \exp(i\omega t). \quad (4)$$

The presence of a sufficiently large value of flexo-modules makes LC promising in terms of the possibility of recording acoustic vibrations and the development of acoustic transducers. But for this, in addition to the existence of a direct flexoelectric effect, it is necessary to know the amplitude-frequency characteristic of the signals generated due to shear disturbances created by oscillations of one of the substrates.

Studies have shown that the frequency response of the signal $U_{1\omega}$ (Fig. 6) (shear rate $\vec{v} = \text{const}$), for example, in MBBA is similar to the dependence $U_{1\omega}(\omega)$, obtained with bending-type perturbations. This means that cells of this type can actually be used as detectors of acoustic vibrations in the low-frequency region from 20 to 1500÷2000 Hz, although there is evidence of the use of similar structures for recording sound fields using a light beam – a probe up to frequencies of $\omega \sim 10 \div 15$ kHz.

Let us now turn to the consideration of the second harmonic. As shown above, the appearance of the second harmonic is associated with the orientational modulation of the polarized surface layer – surface polarization by an elastic-viscous wave, which leads to a periodic change in the capacitance of this layer, which manifests itself in the form of generation of surface charges at a double perturbation frequency. That is, the appearance of the second harmonic is a threshold one, and the threshold value of the rate $v_c \sim 8$ mm/s of the appearance of $U_{2\omega}(\omega)$ coincides with the appearance of a stationary tilt of molecules in the layer. However, there are differences in the ratio of signals $U_{1\omega}$ and $U_{2\omega}$. With a shift $U_{1\omega} > U_{2\omega}$, which means that $e_{33} > e_{11}$, for example, in MBBA and BHAXB.

An experimental study of the mechanisms of molecular-orientation polarization of liquid crystals excited by acoustic perturbation showed that in uniaxial crystals, which are the majority of nematics, there are two flexoelectric coefficients e_{11} and e_{33} . Moreover, both dipoles and quadrupoles contribute to the total value of the coefficient e_{11} , although in different “weight” ratios. This conclusion is the result of the analysis of temperature dependences of the first EMF harmonic $U_{1\omega}$ and acousto-optical effects. However, the question of the “weight contributions” of the listed mechanisms to the flexocoefficient e_{33} remains open. In this regard, it is necessary to study the temperature dependences of the e_{33} flexomodule. To do this, we study the temperature behavior of the EMF induced at the

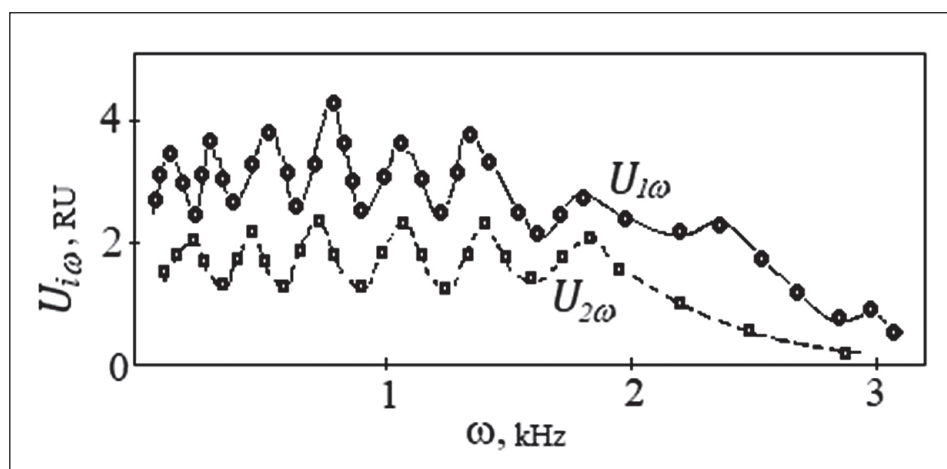


Fig. 6. Frequency dependences of $U_{1\omega}$ and $U_{2\omega}$ harmonics for MBBA ($T_N = 25^\circ\text{C}$)

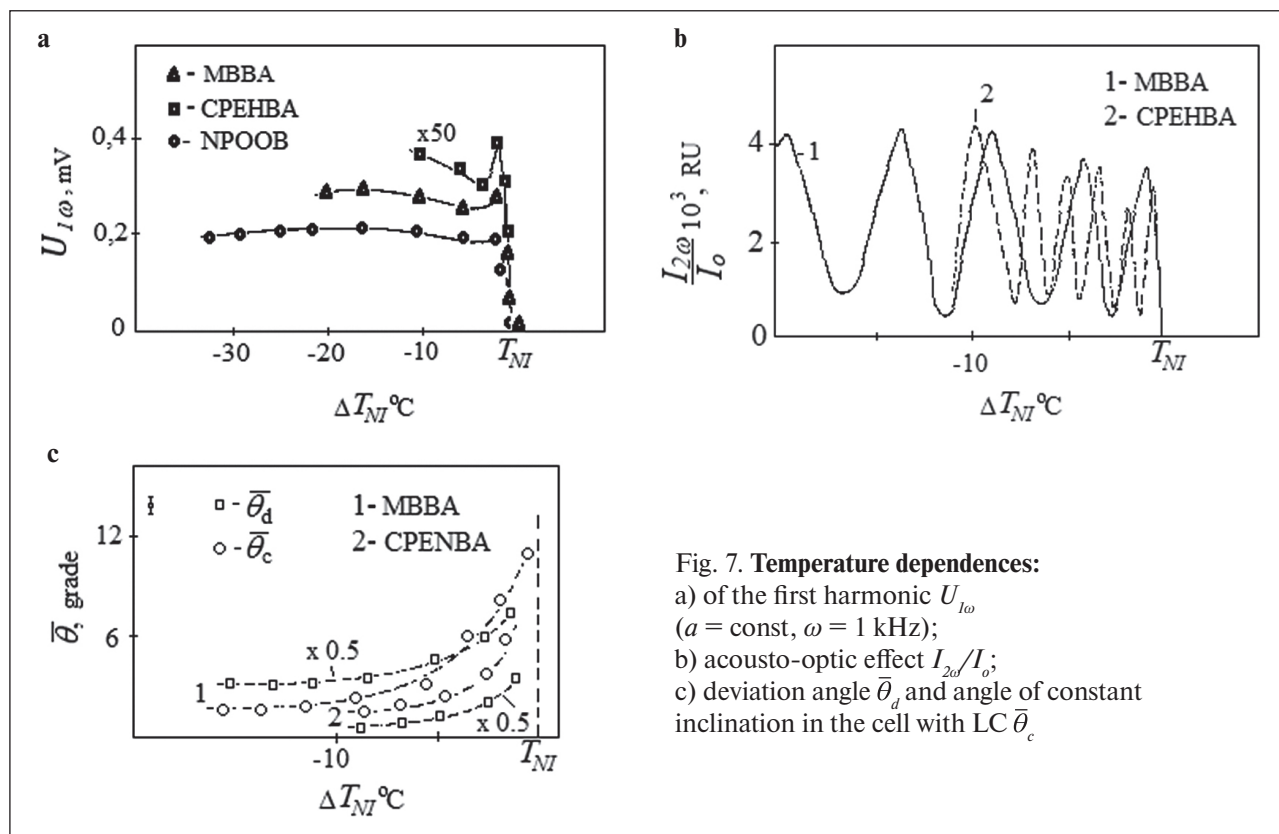


Fig. 7. Temperature dependences:

- a) of the first harmonic $U_{1\omega}$ ($a = \text{const}$, $\omega = 1 \text{ kHz}$);
- b) acousto-optic effect $I_{2\omega}/I_0$;
- c) deviation angle $\bar{\theta}_d$ and angle of constant inclination in the cell with LC $\bar{\theta}_c$

frequency of the first harmonic, as well as the temperature dependences of the constant tilt angle of the director $\bar{\theta}_c$, induced by shear oscillations of one of the substrates, and the amplitude of the director oscillation $\bar{\theta}_d$.

Consider the temperature dependence of $U_{1\omega}$, for example, in NLC MBBA (Fig. 7 a). Far from the phase transition between a nematic and an isotropic liquid, the signal recorded at the first harmonic behaves quite regularly and is understandable from the point of view of phenomenology, i.e. its value, decreasing, can be a function of the order parameter S , as predicted by the theory of the flexoelectric effect. However, when approaching the phase transition, the regression of the signal $U_{1\omega}$ stops, and then its value increases up to the temperature transition of the nematic – the isotropic state T_{NI} , which is already inexplicable within the framework of the theory. To understand this behavior, let us turn to formula (4). It follows from it that the value of the signal $U_{1\omega}$ is proportional to the flexoelectric coefficient e_{33} , the average constant tilt angle $\bar{\theta}_c$ in the LC layer, and the amplitude of the director oscillation $\bar{\theta}_d$, which, like the modulus e_{33} , can be temperature dependent. Note that in this case, the parameters $\bar{\theta}_c$ and $\bar{\theta}_d$ were experimentally chosen to be small, although $\bar{\theta}_c > \bar{\theta}_d$. From here, having obtained the dependences $\bar{\theta}_c(T)$ and $\bar{\theta}_d(T)$, we can construct the temperature dependences $e_{33}(T)$.

Previously, it was established that in a cell with an NLC having an initial uniform homeotropic orientation, some constant director slope $\bar{\theta}_c$ is induced by a shift

(Fig. 7). Let us choose such a value of the velocity along the abscissa axis, so that due to the presence of a slope during the passage of the LC layer by polarized light, the phase difference Δ remains less than π , and let's see how the second harmonic of the optical signal $I_{2\omega}/I_0$ will depend on temperature (Fig. 7 b).

Attention should be paid to the oscillating nature of the dependence of the relative intensity of the transmitted extraordinary wave $I_{2\omega}/I_0$. Since the initial phase difference is $\Delta < \pi$, then such behavior can only be a consequence of an increase in the angle $\bar{\theta}_c$, because the other parameter, the optical anisotropy $\Delta n(T)$ decreases as the phase transition approaches, as a function of the order parameter S .

It is possible to estimate how many times the angle $\bar{\theta}_c$ changes when approaching the transition temperature of the nematic – isotropic state T_{NI} . Dependence $I_{2\omega}/I_0(T)$ has five minima, and since $\bar{\theta}_c^2 \sim \pi n$ (where n is the number of minima), then $\bar{\theta}_c \sim \sqrt{n} \sim 2,3$ times. In fact, if we take into account the correction for the temperature change in the optical anisotropy, we obtain the corrected dependence $\bar{\theta}_c(T)$ (Fig. 7 c), the value of the angle increases by a factor of 4.5, which is consistent with the result of [25] for MBBA. In addition, the envelope $I_{2\omega}/I_0(T)$ can be used to judge the dependence of the magnitude of director oscillations, since the values of the maxima are proportional to the squared amplitude of the director $\bar{\theta}_d^2$, which also increases towards the phase transition. To verify this result,

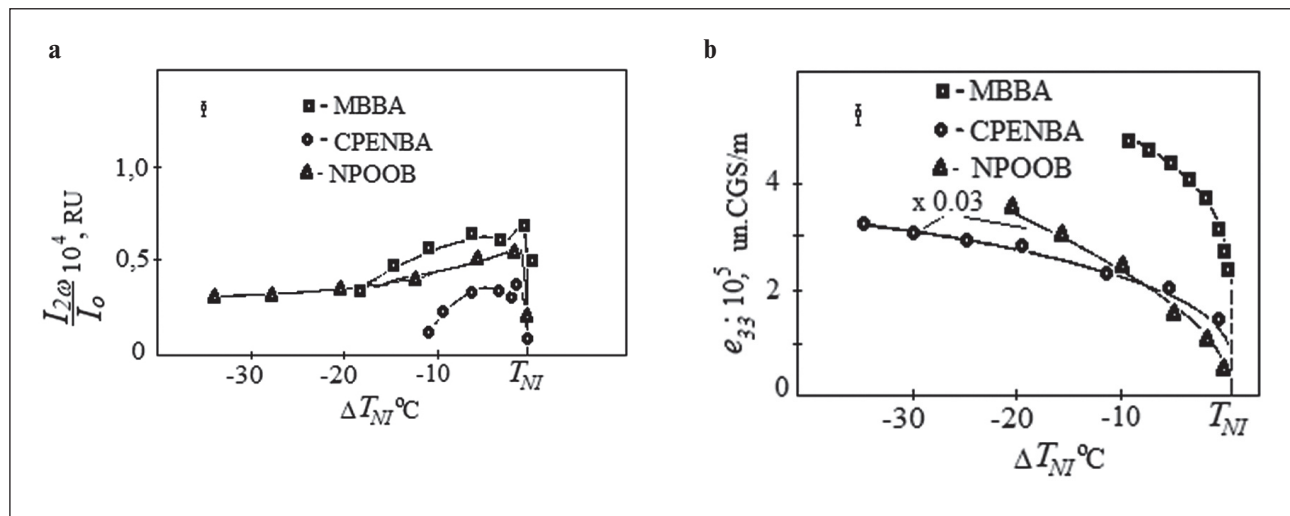


Fig. 8. Temperature dependences of a) acousto-optic effect $I_{2\omega}/I_0$ ($a = \text{const}$, $\omega = 1$ kHz); b) flexoelectric coefficients e_{33} LC (MBBA, NPOOB, CPENBA)

we study the temperature behavior of the value $I_{2\omega}/I_0(T)$ under the condition that $\Delta \ll \pi$, when the value of the constant slope $\bar{\theta}_c \approx 0$, i.e. the director oscillates under the action of a periodic shift around the initial homeotropic state (Fig. 8). The value of $I_{2\omega}/I_0(T)$, as expected, increases towards the phase transition, which is explained by the growth of $\bar{\theta}_d$. From here, knowing the temperature changes in the values included in the formula for $U_{1\omega}$ (4), we obtain the dependences of the flexocoefficients e_{33} for the substances under study (Fig. 8 b). Let's discuss these dependencies.

It can be noted that the functional behavior of $e_{33}(T)$ in these LCs, or rather in their nematic phase, is described by the general dependence on the order parameter S as $e \sim \alpha S + \beta S^2$. All values of the weight coefficients differ significantly for different NLCs, but are consistent with the data obtained for the e_{11} modules by the bending vibration method. For MBBA $\alpha \sim 0,1$, $\beta \sim 0,9$; for BHAXB $\alpha \sim 0,3$, $\beta \sim 0,7$; and for CPENBA, NPOOB, OCB $\alpha \sim 1,0$,

$\beta \sim 0$. The values of α and β for MBBA indicate the occurrence of a dipole mechanism of flexoelectric polarization. In the case of CPENBA $\alpha \sim 1$, and $\beta \sim 0$, this means that in this case there is a quadrupole character of flexopolarization.

CONCLUSION

Thus, the article considers the flexoelectric effect observed in thin layers of nematic liquid crystals with homeotropic orientation of molecules placed between two glass plates. The occurrence of the effect has a threshold character, the critical strain rate is about 8 mm/s. The conditions and parameters of the effect (shear amplitude, sample temperature) on a condenser cell for various liquid crystals are considered. It is proposed to use the results obtained to create an optical shutter (shutter) for stained-glass windows or windows of buildings and structures.

REFERENCES

1. Yakovkin I., Lesiuk A. Director orientational instability in a planar flexoelectric nematic cell with easy axis gliding. *Journal of Molecular Liquids*. 2022; 363: 119888. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.119888>
2. Denisova O.A. Nonlinear dynamics of liquid crystal: ultrasonic light modulator. In the collection: *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 16. In collection "Dynamics of Technical Systems, DTS 2020". 2020. 012026. Available from: <https://doi.org/10.1088/1757-899X/1029/1/012026>
3. Petrov A.G. Flexoelectricity and Mechanotransduction. *Current Topics in Membranes*. 2007; 58: 121–150. Available from: [https://doi.org/10.1016/S1063-5823\(06\)58005-6](https://doi.org/10.1016/S1063-5823(06)58005-6)
4. Denisova O.A. One of the scenarios of transition to the turbulent mode of the flow of liquid crystals. In the collection: *Journal of Physics: Conference Series. II International Scientific Conference on Metrological Support of Innovative Technologies (ICMSIT II-2021)*. 2021. 22020. Available from: <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1889/2/022020>

5. Sukigara C., Mino Y. Measurement of oxygen concentrations and oxygen consumption rates using an optical oxygen sensor, and its application in hypoxia-related research in highly eutrophic coastal regions. *Continental Shelf Research*. 2021; 229: 104551. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.csr.2021.104551>
6. Denisova O.A. Factors influencing flexoelectric polarization in liquid crystals. В сборнике: Journal of Physics: Conference Series. In the collection: “International Scientific Conference Energy Management of Municipal Facilities and Sustainable Energy Technologies”. 2020. 012104. Available from: <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1614/1/012104>
7. Itoh T., Izu N. Effect of Pt electrodes in cerium oxide semiconductor-type oxygen sensors evaluated using alternating current. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2021; 345: 130396. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.snb.2021.130396>
8. Denisova O.A. Application of the flexoelectric effect in liquid crystals to create acousto-optic transducers. In the collection: *Journal of Physics: Conference Series. International Conference “Information Technologies in Business and Industry”*. 2019. 062004. Available from: <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1333/6/062004>
9. Hossain F., Cracken S. Electrochemical laser induced graphene-based oxygen sensor. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2021; 899: 115690. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2021.115690>
10. Dong Y., Liu Z. A limiting current oxygen sensor with 8YSZ solid electrolyte and (8YSZ)_{0.9}(CeO₂)_{0.1} dense diffusion barrier. *Journal of Alloys and Compounds*. 2021; 885: 160903 Available from: <https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2021.160903>
11. Vanderlaan M., Brumm T.. Oxygen sensor errors in helium-air mixtures. *Cryogenics*. 2021; 116: 103297. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.cryogenics.2021.103297>
12. Eberhart M., Loehle S. Transient response of amperometric solid electrolyte oxygen sensors under high vacuum. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2020; 323: 128639. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.snb.2020.128639>
13. Shan K., Yi Z. Mixed conductivity evaluation and sensing characteristics of limiting current oxygen sensors. *Surfaces and Interfaces*. 2020; 21: 100762. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2020.100762>
14. Denisova O.A., Abramishvili R.L. Nonlinear orientational effect in liquid crystals to create a linear displacement sensor. In the collection: MATEC Web of Conferences. 2017. 02008. Available from: <https://doi.org/10.1051/mateconf/201713202008>
15. Luo M., Wang Q. A reflective optical fiber SPR sensor with surface modified hemoglobin for dissolved oxygen detection. *Alexandria Engineering Journal*. 2021; 60(4): 4115–4120. Available from: <https://doi.org/10.1016/J.AEJ.2020.12.041>
16. Luo N., Wang C. Ultralow detection limit MEMS hydrogen sensor based on SnO₂ with oxygen vacancies. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2022; 354: 130982. Available from: <https://doi.org/10.1016/J.SNB.2022.09.184>
17. Denisova O.A. Application of nonlinear processes in liquid crystals in technical systems. In the collection: *AIP Conference Proceedings. XV International Scientific-Technical Conference “Dynamics of Technical Systems”, DTS 2019*. 2019. 030003. Available from: <https://doi.org/10.1063/1.5138396>
18. Marland J., Gray M. Real-time measurement of tumour hypoxia using an implantable microfabricated oxygen sensor. *Sensing and Bio-Sensing Research*. 2020; 30: 100375. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.sbsr.2020.100375>
19. Weltin A., Kieninger J. Standard cochlear implants as electrochemical sensors: Intracochlear oxygen measurements in vivo. *Biosensors and Bioelectronics*. 2022; 199: 113859. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.bios.2021.113859>
20. Denisova O.A. Measuring system for liquid level determination based on linear electro-optical effect of liquid crystal. In the collection: *XIV International Scientific-Technical Conference “Dynamics of Technical Systems”, DTS 2018. MATEC Web of Conferences*. 2018. 02005. Available from: <https://doi.org/10.1051/mateconf/201822602005>
21. Akasaka S., Amamoto Y. Limiting current type yttria-stabilized zirconia thin-film oxygen sensor with spiral Ta₂O₅ gas diffusion layer. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2021; 327: 128932. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.snb.2020.128932>
22. Phan T.T., Tosa T., Majima Y. 20-nm-Nanogap oxygen gas sensor with solution-processed cerium oxide. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2021; 343: 130098. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.snb.2021.130098>
23. Grigoriev V.A., Zhelkobaev Zh.I., Kaznacheev A.V. Investigation of flexoelectric effect in MBBA in strong electric fields. *Phys. solid. bodies*. 1982; 24(10): 3174–3176. Available from: <https://doi.org/10.1002/J.2168-0159.2014.TB00084.X>
24. Bahadur B. *Handbook of liquid crystals. Liquid crystals: Applications and Uses*. 2014; 1. Available from: <https://doi.org/10.1142/1013>
25. Marcerou J.P., Prost J. Flexoelectricity in isotropic phases. *Physics Lett*. 1978; 66A (3): 218–220. Available from: [https://doi.org/10.1016/0375-9601\(78\)90662-X](https://doi.org/10.1016/0375-9601(78)90662-X)
26. Blinov L.M. *Structure and properties of liquid crystals*. Springer: 2011. Available from: <https://doi.org/10.1007/978-90-481-8829-1>

INFORMATION ABOUT THE AUTHOR

Olga A. Denisova – Dr. Sci. (Phys. -Math.), Chair professor of the Department of Physics, Higher School of Information and Social Technologies, Ufa State Petroleum Technological University, Ufa, Russia, denisovaolga@bk.ru, <https://orcid.org/0000-0001-6374-3109>

The author declare no conflicts of interests.

The article was submitted 15.09.2022; approved after reviewing 05.10.2022; accepted for publication 07.10.2022.

Научная статья

УДК 538.91; 53.091; 53.097

<https://doi.org/10.15828/2075-8545-2022-14-5-419-429>

CC BY 4.0

Жидкокристаллический оптический затвор для витражей и окон

Ольга Аркадьевна Денисова 

Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа, Россия

Автор, ответственный за переписку: e-mail: denisovaolga@bk.ru

АННОТАЦИЯ: Введение. Жидкий кристалл как наноматериал нашел применение в науке, технике и технологиях. Уникальные физические свойства жидких кристаллов делают их чувствительными к внешним воздействиям. В статье представлены результаты экспериментального исследования флексоэлектрического эффекта в жидком кристалле при возникновении сдвиговых деформаций, тонкие слои которых могут служить оптическим затвором для витражных окон зданий. **Материалы и методы.** Использовались нематические жидкие кристаллы с гомеотропной ориентацией молекул толщиной $10 \div 100$ мкм методом двойного лучепреломления. Частота сдвигового воздействия 1 кГц. **Методы.** Экспериментальная ячейка собиралась из двух стеклянных пластин в виде плоского конденсатора, между стеклами помещались прокладки, которые и задавали толщину образца. Сбоку от предметного столика микроскопа располагался источник сдвиговых колебаний, который соединялся с ЖК-ячейкой при помощи тонкого волновода. **Результаты и обсуждение.** Согласно геометрии задачи, директор направлен вертикально параллельно оси Z, вектор скорости колебаний пластины – горизонтально по оси X. Ориентация молекул жидкого кристалла в объеме характеризуется углом θ . Между подвижной и неподвижной подложками ЖК-ячейки распространяется упруго-вязкая волна, которая приводит к возмущению начальной гомеотропной ориентации поля директора. Получены зависимости первой и второй гармоник ЭДС, индуцируемой сдвигом, а также оптического сигнала от скорости колебания пластины. Они имеют пороговый характер возникновения при критической скорости $u_c \sim 8$ мм/с, при этом молекулы жидкого кристалла ориентируются под углом θ_c . Температурные зависимости гармоник ЭДС вдали от фазового перехода нематик – изотропная жидкость показали, что при приближении к фазовому переходу регрессия сигнала $U_{1\omega}$ прекращается, а затем его значение возрастает вплоть до температурного перехода нематик – изотропное состояние T_{NI} . Величина оптического сигнала $I_{2\omega}/I_0(T)$, приближаясь к фазовому переходу, возрастает, что объясняется ростом амплитуды колебания директора Θ_d . **Заключение.** В статье рассмотрен флексоэлектрический эффект, наблюдаемый в тонких слоях нематических жидких кристаллов с гомеотропной ориентацией молекул, помещенных между двумя стеклянными пластинами. Возникновение эффекта имеет пороговый характер, критическая скорость деформации около 8 мм/с. Рассмотрены условия и параметры воздействия (амплитуда сдвига, температура образца) на ячейку-конденсатор для различных жидких кристаллов. Предлагается использовать полученные результаты для создания оптического затвора (шторка) для витражей или окон зданий и сооружений.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: жидкие кристаллы, флексоэлектрический эффект, акустооптический эффект, флексоэлектрическая поляризация, ориентационный переход.

ДЛЯ ЦИТИРОВАНИЯ: Денисова О.А. Жидкокристаллический оптический затвор для витражей и окон // Нанотехнологии в строительстве. 2022. Т. 14, № 5. С. 419–429. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2022-14-5-419-429>. – EDN: LDSHDO.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время разнообразие материалов, использующихся в производстве, промышленности, а также в технологиях, трудно переоценить. Ученые и инженеры работают над созданием новых материалов, которые смогут расширить технические возможности и позволят создать принципиально новые

приборы, которые можно применить в различных отраслях человеческой деятельности [1–26]. К таким материалам относятся и наноматериалы. Как известно, наноматериалы – это материалы, которые были созданы на основе наночастиц или с использованием нанотехнологий. Их характерные размеры лежат в пределах от 1 до 100 нанометров. С приставкой нано- известны трубки, волокна, кластеры, ленты,

© Денисова О.А., 2022

дисперсии, пленки, и этот ряд можно продолжить. Отдельный огромный пласт задач решается с использованием углеродных материалов (фуллеренов, графенов, трубок, алмазов, волокон). Разработка и поиск новых наноматериалов ведется не одно десятилетие, что открывает перспективы развития технологий. Упомянутые выше наноматериалы имеют кристаллическую структуру.

В строительстве, а также в декоре широко используется, например, жидкое стекло. Это очень плотная и вязкая субстанция при рабочей температуре 95–98°C, после нанесения на поверхность твердеет. Применяется для гидроизоляции, например, фундамента, имеет хорошие адгезионные характеристики, материал устойчив к термическим воздействиям, не восприимчив к влаге, нетоксичен, огнеупорный, имеет антистатические и антисептические свойства, обработанная поверхность имеет долгий срок службы. К недостаткам можно отнести возможность получения ожогов при контакте с кожей из-за наличия в составе щелочи; быстро высыхает, поэтому необходимо иметь навык работы с ним; эффектив-

но применяется для бетона и дерева, но разрушает структуру кирпича.

Одним из материалов, который относят к наноматериалам из-за малости размеров молекул (от 5 до 30 Å) и который нашел применение в науке, технике, в разработке различных инженерных решений, является жидкий кристалл (ЖК). Жидкий кристалл имеет свойства одновременно твердого тела и жидкости. Он вязок и текуч, как жидкость, но при этом имеет строгий ориентационный порядок молекул, как твердое тело. Это органические вещества, которые содержатся в живом организме (например, холестерин), и поэтому жидкие кристаллы успешно применяются в медицине для создания приборов и методов ранней диагностики болезней, тонкие пленки ЖК рассматривают как модели мембран клеток [19]. Жидкие кристаллы используют в технике для создания мониторов, табло, различных датчиков, сенсоров, как для систем отображения информации, так и в качестве «рабочего вещества» для контроля давления, вибраций, уровней жидких или сыпучих веществ [1–24].

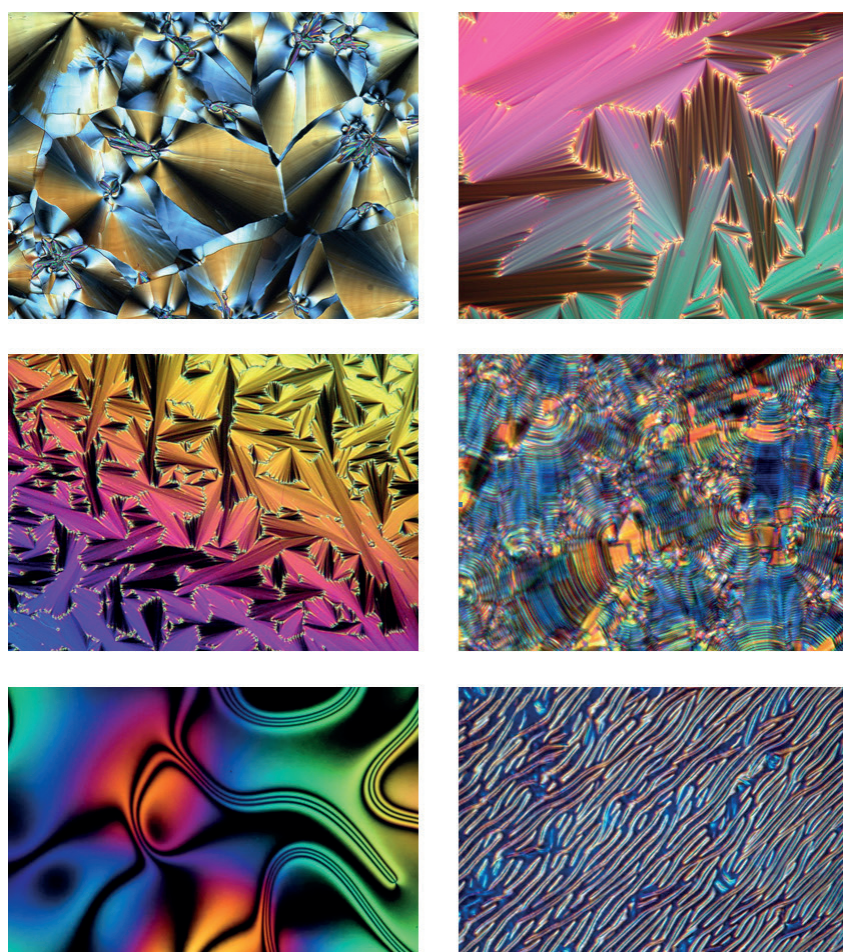


Рис. 1. Текстуры в жидких кристаллах, наблюдаемые под микроскопом

Уникальные физические свойства жидких кристаллов делают их чувствительными к внешним воздействиям. Так, при нагревании, подключении электрического или магнитного полей, различного рода механических действиях (сдвиг, изгиб, кручение) жидкие кристаллы демонстрируют множество различных эффектов, на принципах которых основана работа уже созданных приборов, а перспективы их использования безграничны.

Жидкие кристаллы демонстрируют очень необычные и красивые картины, которые можно использовать для декора и дизайна интерьера (рис. 1, фотографии взяты из открытых источников).

Автор статьи имела опыт творческого сотрудничества с кафедрой дизайна Уфимского государственного университета экономики и сервиса. Фотографии, полученные при проведении физического экспери-

мента с жидкими кристаллами, были использованы при оформлении интерьера. В результате такой совместной работы были проведены выставки в г. Уфе в художественной галерее «Academia» («Творчество жидких кристаллов»), а также в Государственном центре современного искусства в г. Москве («Физическая картина мира: визуальные образы жидких кристаллов»).

Дизайнеры и архитекторы находятся в постоянном поиске новых решений в архитектуре и цвете. Черпать идеи можно, в частности, изучая строение вещества, вооружившись микроскопом (рис. 2, фотографии взяты из открытых источников).

Жидкие кристаллы имеют анизотропию физических свойств, т.е. они проявляются по-разному при воздействии на кристалл в различных направлениях. Анизотропия свойств обусловлена также строением

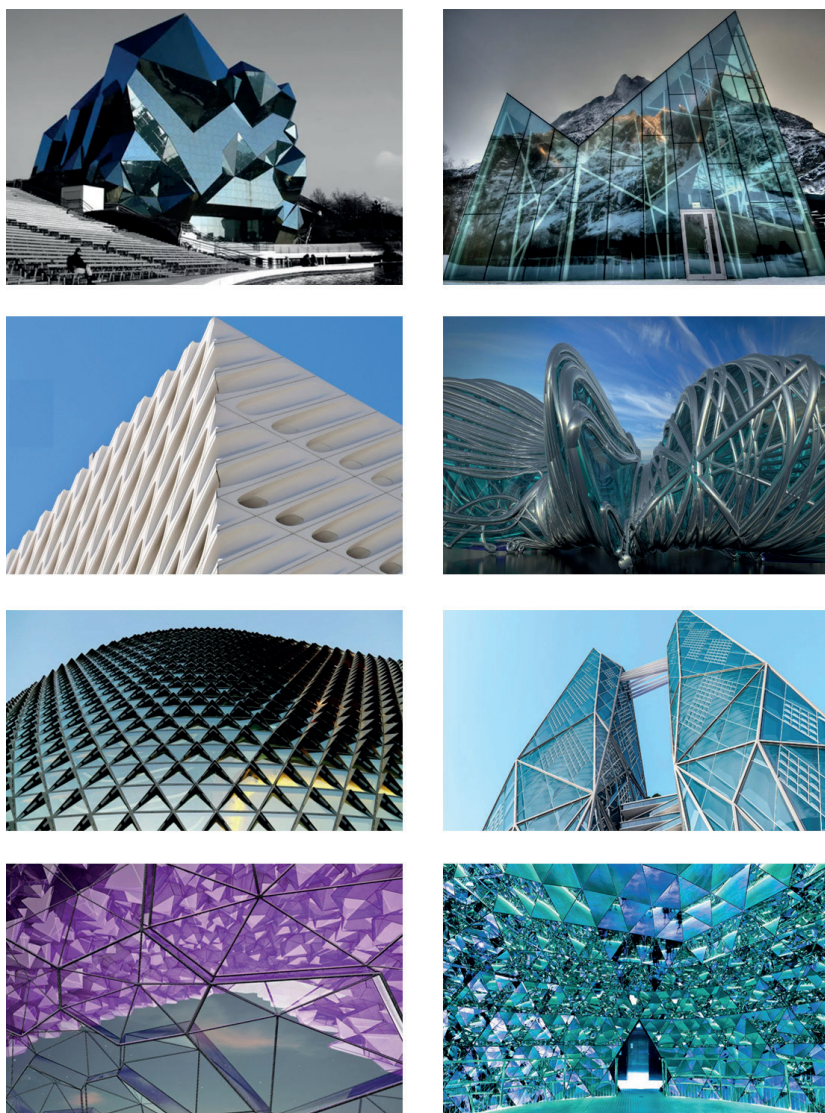


Рис. 2. Футуристические архитектурные и цветовые решения

молекул ЖК. По форме молекулы жидкого кристалла можно аппроксимировать в виде банана, диска или палочки [25, 26]. Мы будем рассматривать жидкие кристаллы с молекулами вытянутой формы в диаметре порядка 5 Å, длиной порядка 30 Å.

Вследствие анизотропии физических свойств и формы молекул жидкие кристаллы демонстрируют многообразие различных эффектов, которые не наблюдаются в жидкостях или твердых кристаллах. В твердых телах наблюдается эффект двойного лучепреломления при механической деформации двутавровой балки. Если взять тонкий слой жидкого кристалла, помещенного между стеклами, посмотреть в окуляр микроскопа, поляроиды которого скрещены, то мы увидим темное поле. При действии на кристалл внешним полем можно добиться того, что слой кристалла будет пропускать световой пучок. То есть при определенных условиях ячейка с жидким кристаллом либо пропускает свет, либо нет, таким образом, она может использоваться как оптический затвор.

В твердых кристаллах известен пьезоэлектрический эффект [25, 26], который заключается в возникновении электрического поля при механической деформации. Аналогичный эффект имеет место в жидком кристалле, он наблюдается при возникновении, например, сдвиговых деформаций, и называется флексоэлектрическим эффектом («флексо» – изгиб). В результате изгибных деформаций в жидком кристалле появляется поверхностная поляризация, кроме того, клиновидная или серповидная форма молекул ЖК приводит к возникновению локальной деформации поля директора $\vec{n}$ (директор – вектор, характеризующий преимущественное направление ориентации молекул ЖК).

Если молекулы кристалла ориентированы в горизонтальной плоскости, то такая ориентация называется планарной; если молекулы ориентированы вертикально, то такая ориентация называется гомеотропной.

В данной статье представлены результаты экспериментального исследования эффекта, наблюдаемого в жидких кристаллах, тонкие слои которых могут служить оптическим затвором (шторкой или жалюзи) для витражей или окон зданий и сооружений.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Материалы

Для экспериментального исследования флексоэлектрического эффекта использовались жидкие кристаллы нематического типа (НЖК), основные параметры которых приведены в табл. 1.

Методы

Исследовались образцы с гомеотропной ориентацией молекул толщиной h от 10 до 100 мкм методом двойного лучепреломления. Частота сдвигового воздействия порядка 1 кГц.

Ячейка с жидким кристаллом была изготовлена из двух стеклянных пластин в виде плоского конденсатора (рис. 3), между стеклами помещались прокладки, которые и задавали толщину образца.

На подложки нанесено проводящее покрытие из металлического хрома, оно позволяло получить необходимую ориентацию молекул ЖК. Для поддержания нужной температуры существования ме-

Таблица 1

Физические параметры жидких кристаллов

Жидкий кристалл	Температура мезофазы, °C	ϵ_{11} , 10^{-4} ед. СГСЕ/см	ϵ_{33} , 10^{-5} ед. СГСЕ/см	Дипольный момент, p , D	Диэлектрическая анизотропия, ϵ_a
цианофениловый эфир гептилбензойной кислоты (ЦФЭГБК)	$K \xrightarrow{45^\circ} N \xrightarrow{56^\circ} I$	5,5	3	~4,5	~19
нитрофенилоктилоксибензоат (НФООБ)	$K \xrightarrow{45^\circ} A \xrightarrow{61^\circ} I$ $\xrightarrow{68^\circ} I$	5,0	1	~4,1	> 0
n-метоксибензилиден-n-бутиланилин (МББА)	$K \xrightarrow{18^\circ} N \xrightarrow{42^\circ} I$	4,5	102	~2,6	< 0
будетилгептаноилазоксibenзол (БГАОБ)	$K \xrightarrow{20^\circ} N \xrightarrow{71^\circ} I$	4,0	30	~3	> 0

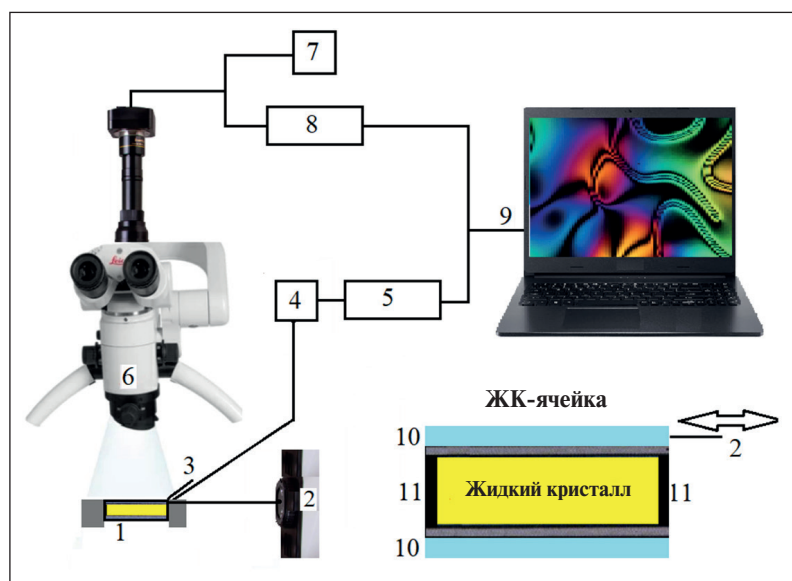


Рис. 3. Элементарная установка для экспериментального детектирования флексоэлектрического эффекта в ЖК:

- 1 – ячейка-конденсатор с ЖК;
- 2 – источник колебаний (сдвиг);
- 3 – термопара; 4 – милливольтметр постоянного тока; 5 – аналого-цифровой преобразователь;
- 6 – микроскоп; 7 – вольтметр постоянного тока; 8 – селективный усилитель; 9 – компьютер;
- 10 – стеклянные подложки;
- 11 – прокладки

зофазы ячейка нагревалась, температура контролировалась термопарой.

Образцы помещали на предметный столик оптического микроскопа. Луч света проходил через экспериментальную ячейку, и его переменная компонента регистрировалась спектрофотометрической приставкой. Для регистрации постоянной компоненты оптического сигнала использовали милливольтметр постоянного тока. Сбоку от предметного столика микроскопа располагался источник сдвиговых колебаний, который соединялся с ЖК-ячейкой при помощи тонкого волновода. Методика экспериментальных исследований подробно описана в работах [6, 8].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Будем исследовать флексоэлектрический отклик ЖК системы на возмущение сдвигового типа, при котором одна из ограничивающих поверхностей слоя совершает периодические колебания со скоростью $\vec{v}$. Будем также рассматривать ЖК слои только с однородной ориентацией молекул.

Согласно геометрии задачи директор направлен вертикально параллельно оси Z , вектор скорости колебаний пластины – горизонтально по оси X . Ориентация молекул жидкого кристалла в объеме характеризуется углом θ . Уравнение, описывающее распределение угла θ вдоль оси Z в общем виде, можно записать [26]:

$$\theta \cong \frac{\rho v_0}{\eta_1 q} \exp \left[-\frac{\sqrt{2}}{2} b(z - \delta) \right] \cos \left[\frac{\sqrt{2}}{2} b(z - \delta) \right] \cos \omega t, \quad (1)$$

где η_1 , η_4 – коэффициенты вязкости; δ – расстояние, на котором директор имеет отклонение от первоначальной ориентации; реальная часть

корней характеристического уравнения: $b \sim [(\eta_4 \rho \omega^2) / (\eta_3 K_{33})]^{1/2}$; K_{33} – коэффициент упругости; ω – частота периодического сдвига.

Согласно уравнению (1), между подвижной и неподвижной подложками ЖК-ячейки распространяется упруго-вязкая волна, которая приводит к возмущению начальной гомеотропной ориентации поля директора (рис. 4 б).

Причем профиль искажения директора в плоскости, образуемой вектором скорости и волновым вектором $\vec{q}$, представляет из себя деформацию В-типа (bend), а значит в объеме нематического жидкого кристалла может индуцироваться флексоэлектрическая поляризация также только В-типа, вектор которой лежит в плоскости ЖК слоя. Отсюда непосредственно вытекает, что разность потенциалов между обкладками ячейка-конденсатор должна быть равна нулю, т.к. проекция поляризации на нормаль к слою равна нулю. Однако в действительности между проводящими подложками при возмущении начальной ориентации сдвигом регистрируется переменная ЭДС, в которой можно выделить как первую, так и вторую гармоники $U_{1\omega}$ и $U_{2\omega}$ (рис. 4 а, в).

Рассмотрим зависимость первой гармоники $U_{1\omega}$ от величины скорости сдвига (рис. 4 а, $\omega = 1$ кГц), например, в НЖК МББА при заданной температуре $T = 25^\circ\text{C}$. В этой зависимости по оси абсцисс выделим две области, характерные для поведения $U_{1\omega}$: $0 < v < v_c$ и $v > v_c$, где v_c – значения скорости, при которой происходит скачок величины $U_{1\omega}$ и изменение тангенса угла наклона $U_{1\omega}$ относительно оси v . В первой области первая гармоника слабо зависит от величины скорости или, что то же самое, от амплитуды смещения a . При $v \approx v_c$ испытывает скачок. Поляризационно-оптические исследования показали, что при этом в слое индуцируется стационарный

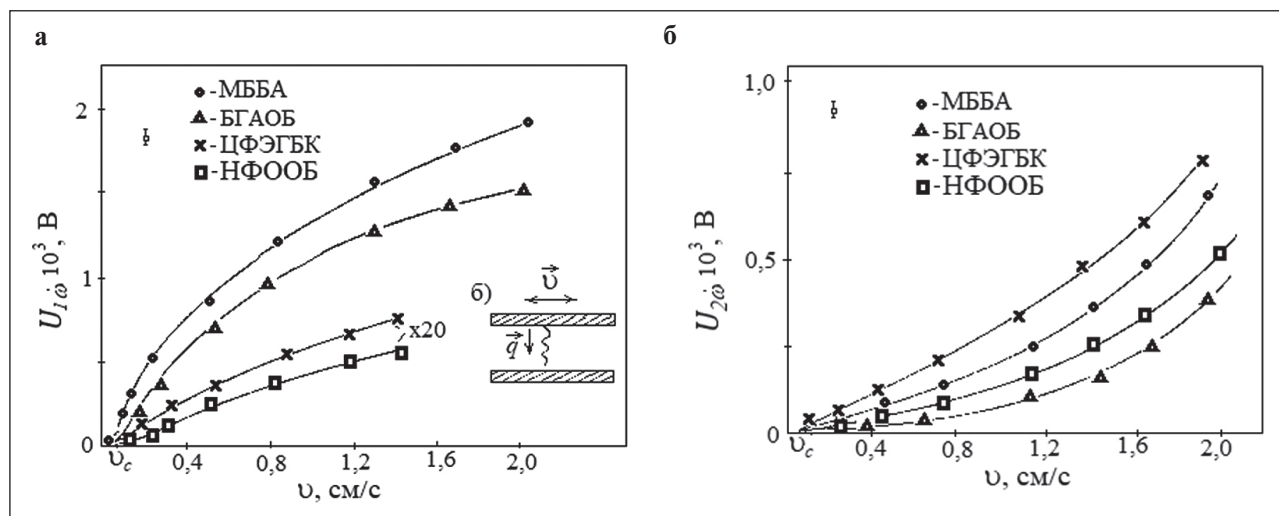


Рис. 4. Зависимость первой гармоники $U_{1\omega}$ от скорости осцилляций: а) иллюстрация ориентационного искажения в объеме ЖК под действием периодического сдвига; б) зависимость второй $U_{2\omega}$ гармоники от скорости осцилляций (температуры существования нематической фазы T_N ЖК: 25°C (МББА), 25°C (БГАОБ), 48°C (ЦФЭГБК), 3°C (НФООБ))

наклон молекул НЖК θ_c , который, по-видимому, и приводит к резкому возрастанию величины гармоники.

Не уточняя подробности, укажем, что причины появления стационарного распределения угла директора θ_c в такой геометрии могут быть разнообразными, например, из-за нелинейности уравнений, описывающих поведение жидких кристаллов по скорости движения [25], или из-за нестрого линейного движения подвижной пластины в одной плоскости, которое становится эллиптическими [26]. В данном случае будем опираться на экспериментальный факт наличия такого распределения и покажем, что при этом появляется компонента поляризации, перпендикулярная слою ЖК.

Рассмотрим случай, когда направление оси X совпадает с направлением колебания пластины,

ось Z перпендикулярна слою НЖК. Тогда можно воспользоваться уравнением (2), и поляризация по оси Z при малом наклоне директора $\vec{n}$ к оси будет выражаться:

$$P_z = e_{33}[\text{rot}\vec{n} \times \vec{n}]_z \approx e_{33}\sin\theta_c \frac{\partial\theta_d}{\partial z} \exp(i\omega t), \quad (2)$$

где θ_d – амплитуда колебаний директора. Из этого выражения следует, что при ненулевом значении стационарного угла наклона молекул жидкого кристалла θ_c между проводящими подложками возникает переменная разность потенциалов, связанная с флексоэлектрическим эффектом. Для определения величины наклона θ_c в слое исследовались акусто-оптические эффекты – модуляция поляризованного света ориентационными возмущениями в ячейке с ЖК (рис. 5).

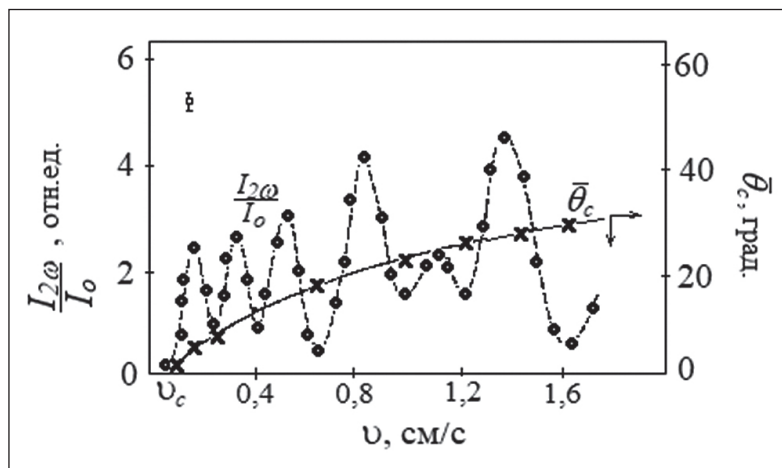


Рис. 5. Зависимости (а) – степени модуляции интенсивности прошедшего поляризованного света через ячейку с ЖК МББА; (х) – индуцируемого сдвигом угла наклона θ_c от скорости сдвига v

Относительная величина второй гармоники $I_{2\omega}/I_{\omega}$ в зависимости от абсолютного значения скорости осциллирует. Из чего делаем вывод, что в ячейке индуцируется постоянный наклон директора относительно оси Z , т.к. минимумы интенсивности соответствуют набегу разности фаз между обыкновенной и необыкновенной световыми волнами, равной $\Delta = \pi n$ ($n = 1, 2, 3, \dots$). Находим зависимость угла наклона от скорости колебания подвижной пластины (рис. 5). Зная величину среднего угла $\bar{\theta}_c$ и амплитуду девиации директора $\bar{\theta}_d$, можно определить величины флексокоэффициентов e_{33} исследуемых веществ, т.к. измеряемая величина первой гармоники следующим образом зависит от перечисленных параметров:

$$U_{1\omega} \approx \int_{-\frac{h}{2}}^{\frac{h}{2}} P_z dz = e_{33} \bar{\theta}_c \bar{\theta}_d^m \exp(i\omega t) h. \quad (3)$$

Выражение (3) верно при условии малости углов $\bar{\theta}_c$ и $\bar{\theta}_d$, $\bar{\theta}_c > \bar{\theta}_d$, а также в случае, если $|\theta_c(z) - \bar{\theta}_c| \ll 1$, т.е. стационарное отклонение $\theta_c(z)$ слабо отличается от среднего $\bar{\theta}_c$ [26], θ_d^{max} – максимальная величина амплитуды колебания директора в слое, которая связана со средним значением $\bar{\theta}_d$ измеряемой в эксперименте по амплитуде модуляции светового потока. Исходя из формулы (1), $\bar{\theta}_d^m$ и $\bar{\theta}_d$ связаны следующим образом:

$$\bar{\theta}_d \approx \frac{1}{h} \int_{-\frac{h}{2}}^{\frac{h}{2}} \bar{\theta}_d dz = \bar{\theta}_d^m (\lambda h)^{-1},$$

где $\lambda = |\vec{q}|$ – декремент затухания упруго-вязкой волны.

Тогда выражение (3) запишется в виде:

$$U_{1\omega} \approx e_{33} \bar{\theta}_c \bar{\theta}_d (\lambda h^2) \exp(i\omega t). \quad (4)$$

Наличие достаточно большой величины флексомодулей делает ЖК перспективным в отношении возможности регистрации ими акустических колебаний и разработки акустических преобразователей. Но для этого, помимо существования прямого флексоэлектрического эффекта, необходимо знать амплитудно-частотную характеристику сигналов, генерируемых вследствие сдвиговых возмущений, создаваемых колебаниями одной из подложек.

Исследования показали, что частотная характеристика сигнала $U_{1\omega}$ (рис. 6) (скорость сдвига $\vec{v} = \text{const}$), например, в МББА аналогична зависимости $U_{1\omega}(\omega)$, полученной при возмущениях изгибного типа. Значит, реально ячейки подобного типа могут быть использованы в качестве детекторов акустических колебаний низкочастотной области от 20 до 1500÷2000 Гц, хотя имеются данные об использовании аналогичных конструкций для регистрации звуковых полей с помощью светового луча – зонда до частот $\omega \sim 10 \div 15$ кГц.

Перейдем теперь к рассмотрению второй гармоники. Как было показано выше, появление второй гармоники связано с ориентационной модуляцией поляризованного поверхностного слоя – поверхностной поляризации упруго-вязкой волной, что ведет к периодическому изменению емкости этого слоя, проявляющееся в виде генерации поверхностных зарядов на удвоенной частоте возмущения. То есть появление второй гармоники является пороговым, причем пороговое значение скорости $v_c \sim 8$ мм/с возникновения $U_{2\omega}(\omega)$ совпадает с появлением стационарного наклона молекул в слое. Однако имеются отличия в соотношении сигналов $U_{1\omega}$ и $U_{2\omega}$.

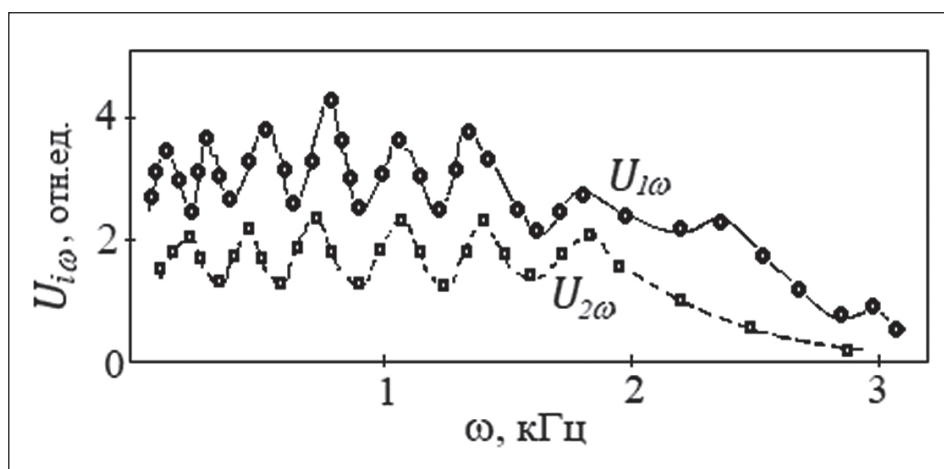


Рис. 6. Частотные зависимости $U_{1\omega}$ и $U_{2\omega}$ гармоник для МББА ($T_N = 25^\circ\text{C}$)

При сдвиге $U_{1\omega} > U_{2\omega}$, что говорит о том, что $e_{33} > e_{11}$, например, в МББА и БГАОБ.

Экспериментальным изучением механизмов молекулярно-ориентационной поляризации жидких кристаллов, возбуждаемой акустическим возмущением, было установлено, что в одноосных кристаллах, какими являются большинство нематиков, имеются два флексоэлектрических коэффициента e_{11} и e_{33} . Причем в общем значение коэффициента e_{11} дают вклады как диполи, так и квадруполь, хотя и в разном «весовом» соотношении. Такой вывод является результатом анализа температурных зависимостей первой гармоники ЭДС $U_{1\omega}$ и акустооптических эффектов. Однако вопрос о «весовых вкладах» перечисленных механизмов во флексокоэффициент e_{33} остается открытым. В связи с этим необходимо исследование температурных зависимостей флексокоэффициента e_{33} . Для этого изучим температурное поведение ЭДС, индуцируемой на частоте первой гармоники, а также температурные зависимости величины постоянного угла наклона директора θ_c , индуцируемого сдвигами колебаниями одной из подложек, и амплитуды колебания директора $\bar{\theta}_d$.

Рассмотрим температурную зависимость $U_{1\omega}$, например, в НЖК МББА (рис. 7 а). Вдали от фазового перехода нематик – изотропная жидкость сигнал, регистрируемый на первой гармонике, ведет себя достаточно регулярно и объяснимо с точки зрения

феноменологии, т.е. его величина, уменьшаясь, может быть функцией параметра порядка S , как предсказывает теория флексоэлектрического эффекта. Однако при приближении к фазовому переходу регрессия сигнала $U_{1\omega}$ прекращается, а затем значение его возрастает вплоть до температурного перехода нематик – изотропное состояние T_{NI} , что уже необъяснимо в рамках теории. Для понимания такого поведения обратимся к формуле (4). Из нее следует, что величина сигнала $U_{1\omega}$ пропорциональна флексокоэффициенту e_{33} , среднему постоянному углу $\bar{\theta}_c$ наклона в слое ЖК и амплитуде колебания директора $\bar{\theta}_d$, которые так же, как и модуль e_{33} могут быть зависимыми от температуры. Отметим, что в данном случае экспериментально параметры $\bar{\theta}_c$ и $\bar{\theta}_d$ выбирались малыми, хотя $\bar{\theta}_c > \bar{\theta}_d$. Отсюда, получив зависимости $\bar{\theta}_c(T)$ и $\bar{\theta}_d(T)$, можем построить температурные зависимости $e_{33}(T)$.

Ранее было установлено, что в ячейке с НЖК, имеющей начальную однородную гомеотропную ориентацию, индуцируется сдвигом некоторый постоянный наклон директора $\bar{\theta}_c$ (рис. 7). Выберем по оси абсцисс такое значение скорости, чтобы вследствие наличия наклона при прохождении слоя ЖК поляризованным светом разность фаз Δ оставалась меньше π , и посмотрим, как будет зависеть вторая гармоника оптического сигнала $I_{2\omega}/I_0$ от температуры (рис. 7 б).

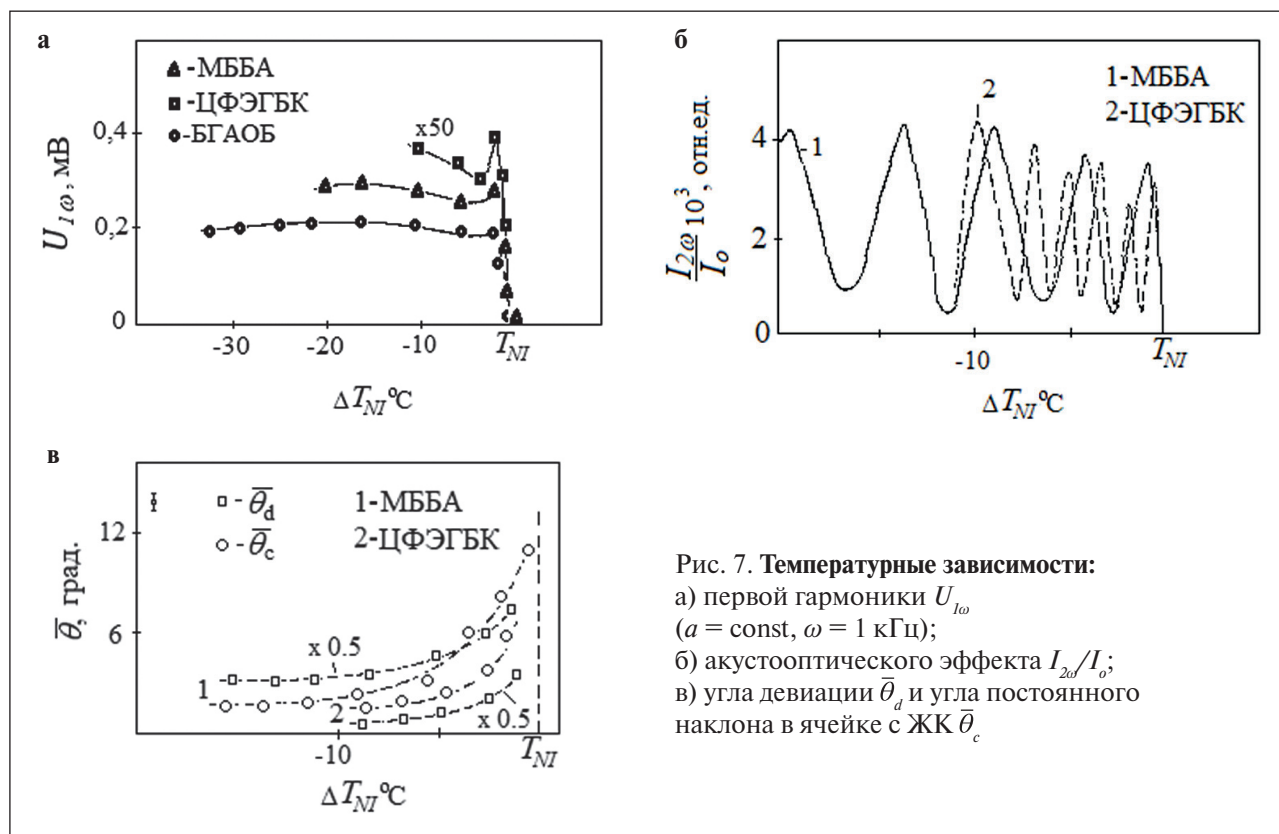


Рис. 7. Температурные зависимости:

а) первой гармоники $U_{1\omega}$ ($a = \text{const}$, $\omega = 1$ кГц);
б) акустооптического эффекта $I_{2\omega}/I_0$;
в) угла девиации $\bar{\theta}_d$ и угла постоянного наклона в ячейке с ЖК $\bar{\theta}_c$

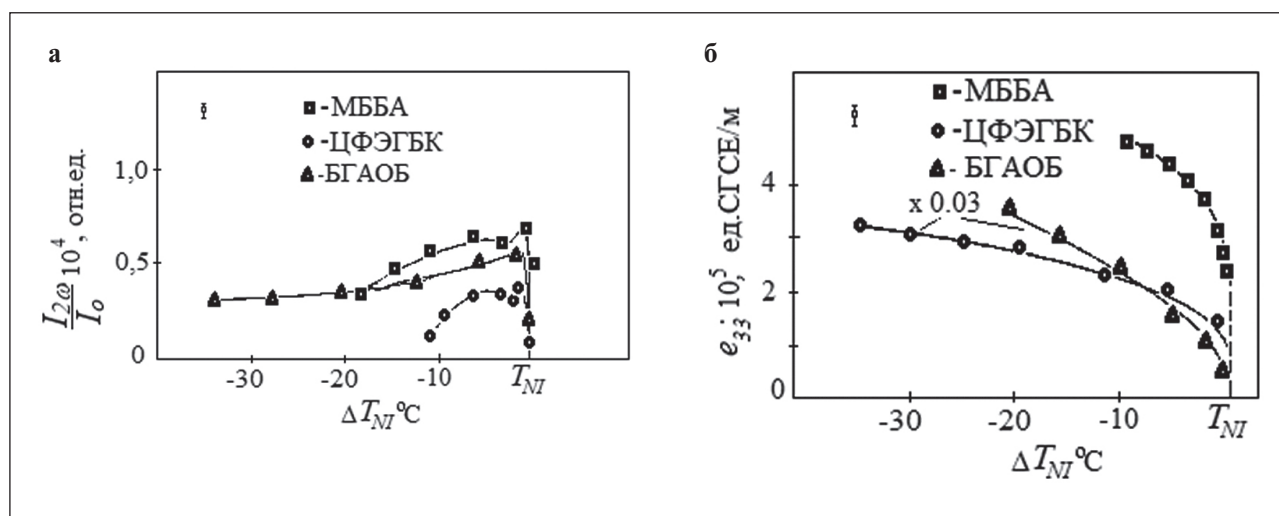


Рис. 8. Температурные зависимости величины: а) акустооптического эффекта $I_{2\omega}/I_0$ ($a = \text{const}$, $\omega = 1$ кГц); б) флексоэлектрических коэффициентов e_{33} ЖК (МББА, БГОАБ, ЦФЭГБК)

Следует обратить внимание на осциллирующий характер зависимости относительной интенсивности прошедшей необыкновенной волны $I_{2\omega}/I_0$. Поскольку начальная разность фаз $\Delta < \pi$, то подобное поведение может быть только следствием возрастания угла $\bar{\theta}_c$, т.к. другой параметр — оптическая анизотропия $\Delta n(T)$ — уменьшается с приближением к фазовому переходу, как функция параметра порядка S .

Можно оценить, во сколько раз изменяется угол при приближении к температуре перехода нематическое — изотропное состояния T_{NI} . Зависимость $I_{2\omega}/I_0(T)$ имеет пять минимумов, а т.к. $\bar{\theta}_c^2 \sim \pi n$ (где n — количество минимумов), то $\bar{\theta}_c \sim \sqrt{n} \sim 2,3$ раза. В действительности, если учесть поправку на температурное изменение оптической анизотропии, получим скорректированную зависимость $\bar{\theta}_c(T)$ (рис. 7 в), значение угла при этом возрастает в 4, 5 раза, что согласуется с результатом работы [25] для МББА. Кроме того, по огибающей $I_{2\omega}/I_0(T)$ можно судить о зависимости величины осцилляций директора, т.к. значения максимумов пропорциональны квадрату амплитуды директора $\bar{\theta}_d^2$, которая к фазовому переходу также возрастает. Для проверки этого результата изучим температурное поведение величины $I_{2\omega}/I_0(T)$ при условии, что $\Delta \ll \pi$, когда величина постоянного наклона $\bar{\theta}_c \approx 0$, т.е. директор совершает колебания под действием периодического сдвига около начального гомеотропного состояния (рис. 8).

Величина $I_{2\omega}/I_0(T)$, как и следовало ожидать, к фазовому переходу возрастает, что объясняется ростом $\bar{\theta}_d$. Отсюда, зная температурные изменения величин, входящих в формулу для $U_{I\omega}$ (4), получим зависи-

мости флексокоэффициентов e_{33} для исследуемых веществ (рис. 8 б). Обсудим эти зависимости.

Можно отметить, что функциональное поведение $e_{33}(T)$ в этих ЖК, а точнее в их нематической фазе, описывается общей зависимостью от параметра порядка S как $e \sim \alpha S + \beta S^2$. Все значения весовых коэффициентов существенно отличаются для различных НЖК, но согласуются с данными, полученными для модулей e_{11} методом изгибных колебаний. Для МББА $\alpha \sim 0,1$, $\beta \sim 0,9$; для БГОАБ $\alpha \sim 0,3$, $\beta \sim 0,7$; а для ЦФЭГБК, НФООБ, ОЦБ $\alpha \sim 1,0$, $\beta \sim 0$. Значения α и β для МББА указывают на возникновение дипольного механизма флексоэлектрической поляризации. В случае же ЦФЭГБК $\alpha \sim 1$, а $\beta \sim 0$, это означает, что в данном случае имеет место квадрупольный характер флексополяризации.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в статье рассмотрен флексоэлектрический эффект, наблюдаемый в тонких слоях нематических жидких кристаллов с гомеотропной ориентацией молекул, помещенных между двумя стеклянными пластинами. Возникновение эффекта имеет пороговый характер, критическая скорость деформации около 8 мм/с. Рассмотрены условия и параметры воздействия (амплитуда сдвига, температура образца) на ячейку—конденсатор для различных жидких кристаллов. Предлагается использовать полученные результаты для создания оптического затвора (шторка) для витражей или окон зданий и сооружений.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Yakovkin I., Lesiuk A. Director orientational instability in a planar flexoelectric nematic cell with easy axis gliding. *Journal of Molecular Liquids*. 2022; 363: 119888. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.119888>
2. Denisova O.A. Nonlinear dynamics of liquid crystal: ultrasonic light modulator. In the collection: *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 16. In collection “Dynamics of Technical Systems, DTS 2020”. 2020. 012026. Available from: <https://doi.org/10.1088/1757-899X/1029/1/012026>
3. Petrov A.G. Flexoelectricity and Mechanotransduction. *Current Topics in Membranes*. 2007; 58: 121–150. Available from: [https://doi.org/10.1016/S1063-5823\(06\)58005-6](https://doi.org/10.1016/S1063-5823(06)58005-6)
4. Denisova O.A. One of the scenarios of transition to the turbulent mode of the flow of liquid crystals. In the collection: *Journal of Physics: Conference Series. II International Scientific Conference on Metrological Support of Innovative Technologies (ICMSIT II-2021)*. 2021. 22020. Available from: <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1889/2/022020>
5. Sukigara C., Mino Y. Measurement of oxygen concentrations and oxygen consumption rates using an optical oxygen sensor, and its application in hypoxia-related research in highly eutrophic coastal regions. *Continental Shelf Research*. 2021; 229: 104551. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.csr.2021.104551>
6. Denisova O.A. Factors influencing flexoelectric polarization in liquid crystals. В сборнике: *Journal of Physics: Conference Series*. In the collection: “International Scientific Conference Energy Management of Municipal Facilities and Sustainable Energy Technologies”. 2020. 012104. Available from: <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1614/1/012104>
7. Itoh T., Izu N. Effect of Pt electrodes in cerium oxide semiconductor-type oxygen sensors evaluated using alternating current. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2021; 345: 130396. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.snb.2021.130396>
8. Denisova O.A. Application of the flexoelectric effect in liquid crystals to create acousto-optic transducers. In the collection: *Journal of Physics: Conference Series. International Conference “Information Technologies in Business and Industry”*. 2019. 062004. Available from: <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1333/6/062004>
9. Hossain F., Cracken S. Electrochemical laser induced graphene-based oxygen sensor. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2021; 899: 115690. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2021.115690>
10. Dong Y., Liu Z. A limiting current oxygen sensor with 8YSZ solid electrolyte and (8YSZ)_{0.9}(CeO₂)_{0.1} dense diffusion barrier. *Journal of Alloys and Compounds*. 2021; 885: 160903 Available from: <https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2021.160903>
11. Vanderlaan M., Brumm T. Oxygen sensor errors in helium-air mixtures. *Cryogenics*. 2021; 116: 103297. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.cryogenics.2021.103297>
12. Eberhart M., Loehle S. Transient response of amperometric solid electrolyte oxygen sensors under high vacuum. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2020; 323: 128639. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.snb.2020.128639>
13. Shan K., Yi Z. Mixed conductivity evaluation and sensing characteristics of limiting current oxygen sensors. *Surfaces and Interfaces*. 2020; 21: 100762. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2020.100762>
14. Denisova O.A., Abramishvili R.L. Nonlinear orientational effect in liquid crystals to create a linear displacement sensor. In the collection: *MATEC Web of Conferences*. 2017. 02008. Available from: <https://doi.org/10.1051/mateconf/201713202008>
15. Luo M., Wang Q. A reflective optical fiber SPR sensor with surface modified hemoglobin for dissolved oxygen detection. *Alexandria Engineering Journal*. 2021; 60(4): 4115–4120. Available from: <https://doi.org/10.1016/J.AEJ.2020.12.041>
16. Luo N., Wang C. Ultralow detection limit MEMS hydrogen sensor based on SnO₂ with oxygen vacancies. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2022; 354: 130982. Available from: <https://doi.org/10.1016/J.SNB.2022.09.184>
17. Denisova O.A. Application of nonlinear processes in liquid crystals in technical systems. In the collection: *AIP Conference Proceedings. XV International Scientific-Technical Conference “Dynamics of Technical Systems”, DTS 2019*. 2019. 030003. Available from: <https://doi.org/10.1063/1.5138396>
18. Marland J., Gray M. Real-time measurement of tumour hypoxia using an implantable microfabricated oxygen sensor. *Sensing and Bio-Sensing Research*. 2020; 30: 100375. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.sbsr.2020.100375>
19. Weltin A., Kieninger J. Standard cochlear implants as electrochemical sensors: Intracochlear oxygen measurements in vivo. *Biosensors and Bioelectronics*. 2022; 199: 113859. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.bios.2021.113859>
20. Denisova O.A. Measuring system for liquid level determination based on linear electro-optical effect of liquid crystal. In the collection: *XIV International Scientific-Technical Conference “Dynamics of Technical Systems”, DTS 2018. MATEC Web of Conferences*. 2018. 02005. Available from: <https://doi.org/10.1051/mateconf/201822602005>

21. Akasaka S., Amamoto Y. Limiting current type yttria-stabilized zirconia thin-film oxygen sensor with spiral Ta₂O₅ gas diffusion layer. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2021; 327: 128932. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.snb.2020.128932>
22. Phan T.T., Tosa T., Majima Y. 20-nm-Nanogap oxygen gas sensor with solution-processed cerium oxide. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2021; 343: 130098. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.snb.2021.130098>
23. Grigoriev V.A., Zhelkobaev Zh.I., Kaznacheev A.V. Investigation of flexoelectric effect in MBBA in strong electric fields. *Phys. solid. bodies*. 1982; 24(10): 3174–3176. Available from: <https://doi.org/10.1002/J.2168-0159.2014.TB00084.X>
24. Bahadur B. *Handbook of liquid crystals. Liquid crystals: Applications and Uses*. 2014: 1. Available from: <https://doi.org/10.1142/1013>
25. Marcerou J.P., Prost J. Flexoelectricity in isotropic phases. *Physics Lett*. 1978; 66A (3): 218–220. Available from: [https://doi.org/10.1016/0375-9601\(78\)90662-X](https://doi.org/10.1016/0375-9601(78)90662-X)
26. Blinov L.M. *Structure and properties of liquid crystals*. Springer: 2011. Available from: <https://doi.org/10.1007/978-90-481-8829-1>

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРЕ

Денисова Ольга Аркадьевна – д-р физ.-мат. наук, профессор кафедры «Физика» Высшей школы информационных и социальных технологий Уфимского государственного нефтяного технического университета, г. Уфа, Россия, denisovaolga@bk.ru, <https://orcid.org/0000-0001-6374-3109>

Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов.

Статья поступила в редакцию 15.09.2022; одобрена после рецензирования 05.10.2022; принята к публикации 07.10.2022.

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-plagerism in the manuscript and the artificial increase of volume of publications (salami-slicing).
8. The author, who is acting as the contact with journal, informs all other co-authors of all changes and suggestions from the editorial staff, and does not make decisions regarding the article alone without the written consent of all co-authors.
9. The author properly corresponds with the reviewer through contact with the editor and responds to comments and observations if they arise.
10. If necessary, the authors either adjust the data presented in the article, or refute them.

Responsibility of the editors of the journal «Nanotechnologies in construction»

1. The editors are personally and independently responsible for the content of the materials published and recognize that responsibility. The reliability of the work in question and its scientific significance should always be the basis in the decision to publish.
2. The editors of the journal can check the materials with anti-plagiarism system «Antiplagiat» detecting borrowed fragments to provide copyright protection.
3. The editors make fair and objective decisions, regardless of any commercial considerations and provide a fair and efficient process for the independent review.
4. The editors evaluate manuscripts' intellectual content without regard to race, gender, sexual orientation, religion, origin, nationality, and/or the political preferences of the authors.
5. The editors do not work with articles for which they have a conflict of interest.
6. The editors resolve conflict situations arising during the editorial process, as well as use all available means to resolve these situations.
7. The editors of the journal publish information concerning corrections, rebuttals, and review articles in case the need arises.
8. The editors of the journal do not publish the final version of the article without the consent of the authors.

The responsibility of the reviewers of the journal «Nanotechnologies in construction»

1. The reviewer evaluates his or her own availability before the examination of the manuscript and accepts materials for review only if the reviewer is able to allow for sufficient time as to ensure the quality his or her work.
2. The reviewer must use the form created by the editors and delivered with paper. The reviewer may give extended review.
3. The reviewer notifies the editorial staff of any conflict of interest (if one exists) before the start of the review of the paper.
In the case of the absence of any competing interests the reviewer should claim that by writing «The reviewer declares the absence of any competing interests» in the review.
4. The reviewer does not send information about the article and or any of the data contained within the article to any third party.
5. The reviewer does not use the information obtained from the article for any personal and or commercial purposes.
6. The reviewer does not make conclusions about the quality of the article on the basis of subjective data, e.g. the personal relationship to the author, gender, age, religion, etc.
7. The reviewer uses only proper and appropriate language and explanations in respect to the articles, avoiding any personal remarks.

The responsibility of the publisher of the journal «Nanotechnologies in construction»

1. The publisher not only supports scientific communication and invests in the process, but is also responsible for complying with all current guidelines and standards for publishing scientific work.
2. The publisher does not affect the editorial policy of the journal.
3. The publisher provides legal support to the journal if necessary.
4. The publisher provides for the timely release of futures issues of the journal.
5. The publisher publishes changes, explanations, and recalls articles that have been identified to contain scientific misconduct and or critical errors.

The responsibility of the editor-in-chief of the journal «Nanotechnologies in construction»

1. The editor-in-chief is responsible for making a decision which of submitted papers are to be published in the journal. This decision always must be based on the examination of paper reliability and its importance for scientists and readers. The editor-in-chief may be guided by methodical recommendation elaborated by the editorial board of the journal. He also may take into account legal requirements, such as exclusion of libel, infringement of copyright and plagiarism. When making decision on the publication, the editor-in-chief may consult with the members of editorial board, reviewers.
2. The editor-in-chief evaluates submitted papers by the intellectual content, regardless of the race, sex, sexual preference, religion, ethnic origins, citizenship and political views of the author.
3. The editor-in-chief, editorial staff, members of the editorial board must not disclose information on the submitted manuscript to the third person except for the author, reviewers, potential reviewers, and the publisher.
4. The information contained in the submitted paper cannot be used in the paper of the editor-in-chief, members of the editorial board without author's written permission. Confidential information or ideas obtained during review must be kept in secret and must not be used for self-profit.
5. The editor-in-chief should not review the paper if there is a conflict of the interests evolving from competition, co-operation or other relations with someone from the authors, companies and organizations which are related to the paper.
6. The editor-in-chief should ask all authors to present information on the certain competitive interests and publish corrections if the conflict of the interests has been revealed after the publication. If necessary another appropriate action such as publication of disproof or expression of a concern can be performed.
7. The editor-in-chief should take reasoned and prompt measures if he gets complaints of ethnic character in respect to the submitted manuscript or issued paper, contacting with the editors and publisher.

Complaints and appeals handling

In the case of incoming complaints and appeals a commission is formed. The commission can consist of the publisher, the editor-in-chief, deputy editor-in-chief, members of editorial council, authors and specialists which are competent in the considering subjects.

An investigation is held and the results of it are reported to all interested parties. According to laws, if it is necessary, the materials are delivered to competent state bodies.

Policy of disclosure and conflicts of interest /competing interests

Unpublished data from manuscripts submitted for consideration can not be used for personal research without the expressed written consent of the author.

Information or ideas obtained through peer review and related activities, which potentially can be beneficial to any party other than the author, must be kept confidential and not be used for personal gain.

The editors and reviewers should not participate in the examination of manuscripts in the event of a conflict of interest that is a result of any competitive, cooperative, and or other interactions and relationships with any of the authors, companies, and or other organizations involved in the creation or presentation of the works.

The politics of the journal concerning data exchange and reproducibility

The journal papers (metadata of papers) are available for free access at the journal's website and at the websites of different citation systems (data bases).

The authors of the materials published in the journal permit using their content according to the license Creative Commons CC-BY «Attribution». This kind of license allows other people to distribute, edit, correct and base on the work of the authors, even with commercial purpose, while the authors mention them as co-authors. The license is recommended to distribute widely and use licensed materials.

The politics of the journal concerning data exchange and reproducibility are aimed at providing «transparent» science and transparency is a guarantee of high-quality research and innovations.

Ethical oversight of the published materials

The publisher and the editor-in-chief should deal with protection of reputation of the published materials by studying and evaluating claimed or potential delinquency (research, publications, reviews and editorial activities) jointly with scientific community.

That means interaction with the author of the manuscript and detailed consideration of the complaints or declared reclamations. To detect such delinquencies as plagiarism, the editor must use proper license software or systems.

If the editor-in-chief obtains proved evidence of delinquency, he must inform the publisher and the members of editorial council about this, as well as immediately notify the author about necessity to correct the paper or paper retraction (in dependence on the situation).

Derivation and plagiarism

During the consideration of an article, the editorial staff of the journal «Nanotechnologies in construction» may conduct a verification of the submitted materials with the help the Anti-plagiarism system. In the case of the discovery of multiple incidents of content matching, the editorial staff acts in accordance with the rules of COPE.

Intellectual property

The editors should carefully deal with the issues concerning intellectual property and interact with the publisher when settling the cases of probable delinquencies and agreements on intellectual property protection.

The editors aside from using plagiarism detecting tools can also:

- support the authors whose copyright was infringed or those who suffered from plagiarism;
- cooperate with the publisher to protect copyright and to pursue infringer (for example, by applying for paper retraction or removing materials from websites).

Discussion of the papers published in the journal. Corrections made after publication

The editors must be open for the researches that oppose the papers published earlier in the journal; to encourage and to be ready to consider valid criticism of the papers published in the journal.

The authors of the criticized works should have an opportunity to respond the criticism. The papers describing only negative results can also be published.

Preprint and postprint policy

During the submission process, the author must confirm that the article has not been published and or accepted for publication in any other journal. When citing articles published in the journal «Nanotechnologies in construction», the publisher requests the authors to provide a link (the full URL of the material) to the official website of the journal.

Articles, which have been previously posted by the author on personal and or public websites that have no relationship to any other publishers, are allowed to be submitted to the journal.

On the procedure in case of abusive practice (infringement)

Publisher, editor-in-chief, each member of editorial staff member of editorial board, author, reviewer or reader must comply journal's Publication Ethics and are obliged to report any known facts concerning committed or potential infringement.

The journal's editors immediately launch investigation on all messages that state abusive practice (infringements). If the information is confirmed, the measures to eliminate claimed abusive practice (infringements) will be taken. According to legislation, all materials, if it is necessary, are referred to proper state bodies.

In response to all author's claims the editors give full and substantiated replies and make great efforts to resolve any conflicts.

ЭТИКА НАУЧНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ И ПРЕДОТВРАЩЕНИЕ НЕДОБРОСОВЕСТНОЙ ПРАКТИКИ ПУБЛИКАЦИЙ

Требования соблюдения публикационной этики при подготовке и издании журнала «Нанотехнологии в строительстве» касаются всех участников редакционно-издательского процесса – авторов, редакторов, рецензентов и издателя, создающих этот журнал. Редакция журнала следит за выполнением требований этики, опираясь на руководства, подготовленные зарубежными профильными организациями, ассоциациями и издательствами, а также Ассоциацией научных редакторов и издателей. Основными документами, на которые опирается редакция журнала «Нанотехнологии в строительстве», являются разработки Комитета по публикационной этике ([Committee on Publication Ethics](#)), Великобритании, [издательства Elsevier](#) (Нидерланды) и других зарубежных редакторских ассоциаций и информационных систем, а также [Декларация «Этические принципы научных публикаций»](#), принятая Ассоциацией научных редакторов и издателей (Россия).

Ответственность авторов журнала «Нанотехнологии в строительстве»

1. Автор отправляет на рассмотрение статью, материалы которой ранее не были опубликованы. Если статья основана на ранее опубликованных материалах не статейного характера или материалы представлены в Интернете, следует уведомить об этом редакцию журнала.
2. Автор не отправляет на рассмотрение одну статью в разные журналы.
3. Все соавторы согласны на представление статьи в журнал.
4. Автор уведомляет редакцию о потенциальном конфликте интересов. Об отсутствии конфликта интересов автор указывает в статье – «Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов».
5. Автор предпринимает необходимые меры, чтобы убедиться в корректности представленных в статье цитирований.
6. В список авторов включаются только лица, внесшие значительный вклад в проведение исследования.
7. Автор корректно цитирует свои предыдущие работы и избегает самоплагиата в рукописи и искусственно-го увеличения объема публикаций (salami-slicing).
8. Контактный автор уведомляет своих соавторов обо всех изменениях и предложениях со стороны редакции журнала и не принимает решений относительно статьи единолично, без письменного согласия всех соавторов.
9. Автор корректно ведет переписку с рецензентом через редактора и отвечает на комментарии и замечания, если они возникают.
10. При необходимости авторы корректируют представленные в статье данные или опровергают их.

Ответственность редакторов журнала «Нанотехнологии в строительстве»

1. Редакторы журнала самостоятельно и независимо несут ответственность за содержание публикуемых материалов и признают эту ответственность. Достоверность рассматриваемой работы и ее научная значимость всегда должны лежать в основе решения о публикации.
2. Редакторы журнала могут проверить полученные материалы в системе [Антиплагиат](#) по обнаружению заимствований, способствуя защите авторского права.
3. Редакторы принимают честные и объективные решения независимо от коммерческих соображений и обеспечивают честный и эффективный процесс независимого рецензирования.
4. Редакторы оценивают интеллектуальное содержание рукописей вне зависимости от расы, пола, сексуальной ориентации, религиозных взглядов, происхождения, гражданства или политических предпочтений Авторы.
5. Редакторы не работают со статьями, в отношении которых у них есть конфликт интересов.
6. Редакторы журнала разрешают конфликтные ситуации, возникающие в процессе работы, и используют для их разрешения все доступные средства.
7. Редакторы журнала публикуют информацию об исправлениях, опровержениях и отзывах статей в случае возникновения такой необходимости.
8. Редакторы журнала не публикуют конечный вариант статьи без его согласования с авторами.

Ответственность рецензентов журнала «Нанотехнологии в строительстве»

1. Рецензент оценивает свою занятость перед согласием на экспертизу рукописи и соглашается на рецензирование только при наличии достаточного времени на качественную работу.

2. Рецензент использует разработанную редакцией журнала форму, которую он получает вместе со статьей. Рецензент вправе дать более расширенную рецензию.

3. Рецензент предупреждает редакцию о наличии конфликта интересов (если он возник) до начала работы со статьей.

Об отсутствии конфликта интересов рецензент указывает в рецензии – «Рецензент заявляет об отсутствии конфликта интересов».

4. Рецензент не передает сведения о статье и данные, которые в ней содержатся, третьим лицам.

5. Рецензент не использует информацию, полученную из статьи, в личных и коммерческих целях.

6. Рецензент не делает выводов о качестве статьи на основе субъективных данных: личного отношения к автору, его пола, возраста, вероисповедания.

7. Рецензент использует только корректные выражения и объяснения в отношении статьи, не переходит на личности.

Ответственность издателя журнала «Нанотехнологии в строительстве»

1. Издатель не только поддерживает научные коммуникации и инвестирует в данный процесс, но также несет ответственность за соблюдение всех современных рекомендаций в публикуемой работе.

2. Издатель не влияет на редакционную политику журнала.

3. Издатель оказывает юридическую поддержку редакции журнала при необходимости.

4. Издатель обеспечивает своевременность выхода очередных выпусков журнала.

5. Издатель публикует правки, пояснения и отзывает статьи, в которых были выявлены нарушения научной этики или критические ошибки.

Ответственность главного редактора журнала «Нанотехнологии в строительстве»

1. Главный редактор отвечает за принятие решения о том, какие из представленных в редакцию журнала работ следует опубликовать. Это решение всегда должно приниматься на основе проверки достоверности работы и ее важности для исследователей и читателей. Главный редактор может руководствоваться методическими рекомендациями, разработанными редколлекцией журнала, и такими юридическими требованиями как недопущение клеветы, нарушения авторского права и плагиата. Также при принятии решения по публикации главный редактор может советоваться с членами редсовета, редколлекции, рецензентами.

2. Главный редактор оценивает представленные работы по их интеллектуальному содержанию, невзирая на расу, пол, сексуальную ориентацию, религию, этническое происхождение, гражданство или политические взгляды автора.

3. Главный редактор, сотрудники редакции, члены редколлекции не должны раскрывать информацию о представленной рукописи кому-либо другому, за исключением автора, рецензентов, потенциальных рецензентов, а также издателя.

4. Сведения, содержащиеся в представленной статье, не должны использоваться в какой-либо собственной работе главного редактора и членов редсовета и редколлекции без письменного разрешения автора. Конфиденциальная информация или идеи, полученные при рецензировании, должны храниться в секрете и не использоваться для получения личной выгоды.

5. Главному редактору следует отказаться от своего участия в рецензировании в случае, если присутствует конфликт интересов, проистекающий из конкуренции, сотрудничества или других отношений с кем-либо из авторов, компаний или учреждений, имеющих отношение к статье.

6. Главному редактору следует требовать от всех авторов журнала предоставлять сведения о соответствующих конкурирующих интересах и публиковать исправления, если конфликт интересов был разоблачен после публикации. В случае необходимости, может выполняться другое подходящее случаю действие, такое как публикация опровержения или выражения озабоченности.

7. Главному редактору следует принимать разумно быстрые меры при поступлении жалоб этического характера в отношении представленной рукописи или опубликованной статьи, имея контакт с редакцией, издателем.

Обработка жалоб и апелляций

В случае поступления жалоб и апелляций назначается комиссия, в состав которой могут входить: издатель, главный редактор, заместитель главного редактора, члены редакционной коллегии, авторы и специалисты, компетентные в рассматриваемых вопросах. Проводится расследование, результаты которого доводятся всем заинтересованным лицам. При необходимости и в соответствии с законодательством материалы передаются в соответствующие государственные органы.

Политика раскрытия и конфликты интересов/конкурирующих интересов

Неопубликованные данные, полученные из представленных к рассмотрению рукописей, нельзя использовать в личных исследованиях без письменного согласия Автора.

Информация или идеи, полученные в ходе рецензирования и связанные с возможными преимуществами, должны сохраняться конфиденциальными и не использоваться с целью получения личной выгоды.

Редакторы и рецензенты не должны участвовать в рассмотрении рукописей в случае наличия конфликтов интересов вследствие конкурентных, совместных и других взаимодействий и отношений с любым из авторов, компаниями или другими организациями, связанными с представленной работой.

Политики журнала в отношении обмена данными и воспроизводимости

Статьи из журнала (метаданные статей) размещаются в открытом доступе на сайте журнала и на сайтах различных систем цитирования (баз данных). Авторы публикуемых в журнале материалов допускают использование контента в соответствии с лицензией Creative Commons CC-BY «Attribution» («Атрибуция»). Эта лицензия позволяет другим распространять, редактировать, поправлять и брать за основу произведение авторов, даже коммерчески, до тех пор, пока они указывают ваше авторство. Лицензия рекомендована для максимального распространения и использования лицензированных материалов.

Политика журнала в отношении обмена данными и воспроизводимости в конечном итоге способствует более «открытой» науке, а открытость научной информации есть гарант исследований и инноваций высокого качества.

Этический надзор за опубликованными материалами

Издатель и главный редактор должны работать над защитой репутации опубликованных материалов путем изучения и оценки заявленных или предполагаемых нарушений (исследований, публикаций, рецензий и редакторской деятельности) совместно с научным сообществом.

Это включает в себя взаимодействие с автором рукописи или тщательное рассмотрение соответствующей жалобы или высказанных претензий. Для выявления таких нарушений, как плагиат, редактор должен пользоваться соответствующими лицензионными системами.

Главный редактор, получивший убедительное свидетельство нарушения, должен сообщить об этом издателю, членам редколлегии, организовав немедленное уведомление автора о необходимости внесения поправок или отзыва публикации, в зависимости от ситуации.

Заемствования и плагиат

Редакция журнала «Нанотехнологии в строительстве» при рассмотрении статьи может произвести проверку материала с помощью системы [Антиплагиат](#). В случае обнаружения многочисленных заимствований редакция действует в соответствии с правилами [COPE](#).

Интеллектуальная собственность

Редакторы должны внимательно относиться к вопросам, касающимся интеллектуальной собственности, и взаимодействовать с издателем при урегулировании случаев возможных нарушений законов и соглашений об охране интеллектуальной собственности.

Редакторы, кроме применения инструментов обнаружения плагиата, могут также:

- поддерживать авторов, чье авторское право было нарушено, или тех, кто стал жертвой плагиата;
- быть готовыми к совместной работе с издателем по защите авторских прав и к преследованию нарушителей (например, путём подачи запросов для отзыва статей или удаления материалов с веб-сайтов).

Обсуждение работ, опубликованных в журнале. Исправления после публикаций

Редакторы должны быть открытыми для исследований, которые оспаривают предыдущие работы, опубликованные в журнале; поощрять и с готовностью рассматривать обоснованную критику работ, публикуемых в их журнале.

Авторы критикуемых материалов должны иметь возможность ответить на критику. Работы, сообщающие только об отрицательных результатах, также могут публиковаться.

Политика размещения препринтов и постпринтов

В процессе подачи статьи автору необходимо подтвердить, что статья не была опубликована или не была принята к публикации в другом научном журнале. При ссылке на опубликованную в журнале «Нанотехнологии в строительстве» статью издательство просит размещать ссылку (полный URL материала) на официальный сайт журнала.

К рассмотрению допускаются статьи, размещенные ранее авторами на личных или публичных сайтах, не относящихся к другим издательствам.

О процедурах в случае злоупотреблений (нарушений)

Издатель, главный редактор, каждый сотрудник редакции, член редакционной коллегии, автор, рецензент и читатель обязаны соблюдать этику научных публикаций в журнале действующих законов, правил или положений и обязуются сообщать о любых известных случаях уже совершенного или потенциального злоупотребления (нарушения).

Редакцией журнала незамедлительно проводится расследование по всем сообщениям о злоупотреблениях (нарушениях) и, если информация подтверждается, принимаются меры по устранению злоупотреблений (нарушений). Если это требуется в соответствии с законодательством, материалы передаются в соответствующие государственные органы.

На все претензии авторов редакция предоставляет развернутые и обоснованные ответы, прилагая все усилия для разрешения конфликтных ситуаций.

AUTHOR GUIDELINES

Admission of articles

The authors submit to the editors:

- electronic manuscript by e-mail: info@nanobuild.ru;
- accompanying letter (the editors send the sample of the letter to the authors on demand).

The authors of the materials published in the journal permit using their content according to the license Creative Commons Attribution 4.0 International (CC-BY 4.0); agree to publish full texts (parts or metadata) of the paper in free access in Internet at the official website of the edition (www.nanobuild.ru), citation systems (data bases). All that authors indicate in the cover letter. More details about the license Creative Commons Attribution 4.0 International (CC-BY 4.0) are available here <https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>.

When submitting articles to the journal, it is presumed that:

- the work has not been previously published in any other journal;
- the article is not under consideration in any other journal;
- all co-authors consent to the publication of the article;
- there is implicit or explicit consent of the organization in which the study was conducted.

Information about the conflict of interest

The article should exclude any actual or potential conflict of interest. If there is no conflict of interest, you should write that «the author declares no conflict of interest.»

When submitting a manuscript to the journal, authors should ensure that the content of the paper corresponds the topic of the journal; the structure and the format of the paper meet the editorial requirements; all citations are properly formatted and the source of tables and figures are shown (unless otherwise indicated, it is assumed that the tables and figures created by the author).

Basic the sections of the journal:

- construction material science;
- the study of the properties of nanomaterials;
- the results of the specialists' and scientists' researches;
- manufacturing technology for building materials and products;
- international scientific and technical cooperation;
- overview of inventions in the field of nanotechnology;
- development of new materials;
- rational use of natural sources;
- efficient use of recycled resources;
- the application of nanotechnology and nanomaterials;
- system solutions for technological problems;
- in related sectors;
- forums, exhibitions, conferences and events in the area of construction and nanoindustry.

These are the topics of the papers published in the journal: creation of new functional materials; nanostructured systems strength and penetrability formation theory development; the problems of nanomaterials and nanotechnologies implementation in construction and building materials; cement and other binders with mineral and organic additives; diagnostics of building systems nanostructures and nanomaterials; modification of building materials with nanofibers; disperse composite materials with nanocoating; formation of nanostructure coatings by means of laser sputtering; technologies aimed at studying nanomaterial properties; the systems of teaching the fundamentals of nanotechnologies; technological principles of nanostructures creation (liquid melts, sol and gel synthesis). The topics may be different, directly or indirectly related to the areas mentioned above.

The journal can also publish: original article, review article, editorial, discussion paper, individual bibliography, editorial notes, book reviews, article reviews, etc.

The structure of the paper

IN ENGLISH

NAME OF THE SECTION (In English)

Original article (review article, editorial, discussion paper, individual bibliography, editorial notes, book reviews, article reviews, etc.) (In English)

<https://doi.org/10.15828/2075-8545-202X-x-x-x-x>

Title (In English)

Authors' first name and last name (In English)

place of employment of each author, city, country (In English)

(name of institution (organization) at which the author works or studies is given without legal form: Ltd, SOE, etc.)

*Corresponding author: e-mail: xxxxxxxxxx

ORCID author:

first name and last name – <https://orcid.org/xxxx-xxxx-xxxx-xxxx>

Abstract: the source of information, which is independent on the paper and which allows Russian and foreign specialists to make conclusion about the quality of the content of the paper (extended abstracts must be informative, original, novelty, contain main results of research, structured according to IMRAD (Introduction, Methods and Materials, Results and Discussion), compact – 200–250 words) (In English):

Abstract: Introduction... Methods and Materials... Results... Discussion... Conclusion...

Keywords: (In English)

Acknowledgments: (if available) (In English)

For citation: (In English)

Example.

For citation: Sinitsin D.A., Shayakhmetov U.Sh., Rakhimova O.N., Khalikov R.M., Nedoseko I.V. Nanostructured foam ceramics for building purposes: production technology and applications. *Nanotechnologies in Construction*. 2021; 13(4): 213–221. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2021-13-4-213-221>.

© authors, 2021

Text of the paper: (In English, number of words 3000–6000)

• INTRODUCTION

• METHODS AND MATERIALS

• RESULTS

• DISCUSSION

• CONCLUSIONS

References (In English) (Vancouver Style)

Information about the author (authors) (In English)

– first name, last name (full);

– academic degree;

– name of institution (organization) and its department at which the author works or studies is given without legal form: Ltd, SOE, etc.;

– address of the institution (organization), its department at which the author works or studies (city and country);

– authors' e-mail address;

– Open Researcher and Contributor ID (ORCID) (if available).

E-mail address is given without word “e-mail” and is not followed by dot. ORCID is given as an electronic address in Internet and is not followed by dot. Name of institution (organization), its address, e-mail address and ORCID of the author are separated with a comma.

The editors can give additional information about the author: position, honorary title, membership in organizations, etc.

Example.

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

Contribution of the authors (In English):

author's last name and initials; author's personal contribution in article writing is briefly described (concept, collection of materials, analytical work, article writing, scientific editing of the text, all authors made equal contribution to preparation of the article, etc.).

Example.

Marina S. Morozova – scientific management; research concept; methodology development; participation in development of curricula and their implementation; writing the draft; final conclusions.

Elena V. Bokova – participation in development of curricula and their implementation; follow-on revision of the text; final conclusions.

The authors declare no conflicts of interests.

The article was submitted XX.XX.202X; approved after reviewing XX.XX.202X; accepted for publication XX.XX.202X.

IN RUSSIAN

NAME OF THE SECTION (In Russian)

Original article (review article, editorial, discussion paper, individual bibliography, editorial notes, book reviews, article reviews, etc.) (In Russian)

<https://doi.org/10.15828/2075-8545-202X-x-x-x-x>

Title (In Russian)

Authors' first name and last name (In Russian)

place of employment of each author, city, country (In Russian)

(name of institution (organization) at which the author works or studies is given without legal form: Ltd, SOE, etc.)

* Corresponding author: e-mail: xxxxxxxxxx

ORCID author:

first name and last name (In Russian) - <https://orcid.org/xxxx-xxxx-xxxx-xxxx>

Abstract: the source of information, which is independent on the paper and which allows

Russian and foreign specialists to make conclusion about the quality of the content of the paper (extended abstracts must be informative, original, novelty, contain main results of research, structured according to IMRAD (Introduction, Methods and Materials, Results and Discussion), compact – 200–250 words) (In Russian):

Abstract: Introduction... Methods and Materials... Results... Discussion... Conclusion...

Keywords: (In Russian)

Acknowledgments: (if available) (In Russian)

For citation: (In Russian)

Example.

Для цитирования: Синицин Д.А., Шаяхметов У.Ш., Рахимова О.Н., Халиков Р.М., Недосеко И.В. Наноструктурированная пенокерамика строительного назначения: технология производства и применения // Нанотехнологии в строительстве. 2021. Т. 13, № 4. С. 213–221. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2021-13-4-213-221>.

© authors, 2021

Text of the paper: (In Russian, number of words 3000–6000)

• **INTRODUCTION**

• **METHODS AND MATERIALS**

• **RESULTS**

• **DISCUSSION**

• **CONCLUSIONS**

References (In Russian) (Vancouver Style)

Information about the author (authors) (In Russian)

– first name, last name (full);

– academic degree;

– name of institution (organization) and its department at which the author works or studies is given without legal form: Ltd, SOE, etc.;

– address of the institution (organization), its department at which the author works or studies (city and country);

– authors' e-mail address;

– Open Researcher and Contributor ID (ORCID) (if available).

E-mail address is given without word "e-mail" and is not followed by dot. ORCID is given as an electronic address in Internet and is not followed by dot. Name of institution (organization), its address, e-mail address and ORCID of the author are separated with a comma.

The editors can give additional information about the author: position, honorary title, membership in organizations, etc.

Example.

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

Contribution of the authors (In Russian):

author's last name and initials; author's personal contribution in article writing is briefly described (concept, collection of materials, analytical work, article writing, scientific editing of the text, all authors made equal contribution to preparation of the article, etc.).

Пример.

Морозова М.С. – научное руководство; концепция исследования; развитие методологии; участие в разработке учебных программ и их реализации; написание исходного текста; итоговые выводы.

Бокова Е.В. – участие в разработке учебных программ и их реализации; доработка текста; итоговые выводы.

The authors declare no conflicts of interests. (In Russian)

The article was submitted XX.XX.202X; approved after reviewing XX.XX.202X; accepted for publication XX.XX.202X. (In Russian)

Manuscript text

File format

The editors accept texts saved using Microsoft Word in .rtf format.

Text layout

- Use the font Times New Roman, font size – 14 pt., and 1.5 line spacing;
- Do not use an underscore in the text (for subtitles – use bold, to highlight text – use italics);
- Non-Russian languages titles (journals, organizations, etc.) should be left in the original, enclosed in quotes.

Abbreviations

All abbreviations should be defined when first used. If the article contains a large number of abbreviations, a list deciphering each of them can be included before the text of the article

Tables and Figures

All tables and figures must be numbered and identified, they should be a reference in the text. The tables should not contain empty columns. Figures should be of good quality, suitable for printing. Figures should be submitted together with the article, with each figure submitted as an individual file.

One way to check the quality of the image, is to increase its size using any image manipulation software. A high quality image is not burred or distorted when enlarged.

Footnotes

If necessary, use footnotes with continuous numbering (Arabic numerals) throughout the document. Footnotes can be quotes from the works mentioned in the text, for more information.

Citations and bibliography

The journal requires the use of the Vancouver citation style (a reference in the text in square brackets, full bibliographic description of the source in the bibliography in the order mentioned in the text of the article).

References

The list of references includes sources used in the text.

References accepted for publication but not yet published articles must be labeled with the words “in press”; authors should obtain written permission to refer to these documents and evidence that they are accepted for publication. Information from unpublished sources must be marked with the words “unpublished data / documents,” the authors must also receive written confirmation of the use of such materials. The journal adopted the Vancouver style of reference design and citation.

Copyright Notice

Authors who publish in journal agree to the following:

1. Authors retain copyright of the work and provide the journal right of first publication of the work.
2. The authors retain the right to enter into certain contractual agreements relating to the non-exclusive distribution in the published version of the work here form (eg, post it to an institutional repository, the publication of the book), with reference to its original publication in this journal.
3. The authors have the right to post their work on the Internet (eg in the institute store or personal website) prior to and during the review process of its data log, as this may lead to a productive discussion and a large number of references to this work.

Privacy Statement

Specified when registering the names and addresses will be used solely for technical purposes of a contact with the Author or reviewers (editors) when preparing the article for publication. Private data will not be shared with other individuals and organizations.

ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРОВ

Прием статей

Авторы представляют в редакцию:

- рукописи в электронном виде по e-mail: info@nanobuild.ru;
- сопроводительное письмо (редакция высылает авторам образец по их предварительному запросу).

Авторы публикуемых в журнале материалов допускают использование контента в соответствии с лицензией Creative Commons Attribution 4.0 International (CC-BY 4.0); согласны с размещением в открытом доступе полных текстов статей (их составных частей или метаданных) в Интернете на сайте издания (www.nanobuild.ru), в системах цитирования (базах данных). Об этом авторы указывают в сопроводительном письме. Подробно о лицензии Creative Commons Attribution 4.0 International (CC-BY 4.0) смотрите здесь <https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/deed.ru>.

Представление статьи в журнал подразумевает, что:

- работа не была опубликована ранее в другом журнале;
- не находится на рассмотрении в другом журнале;
- все соавторы согласны с публикацией статьи;
- получено согласие – неявное или явное – организации, в которой исследование было проведено.

Информация о конфликте интересов

В статье следует указать на реальный или потенциальный конфликт интересов. Если конфликта интересов нет, то следует написать, что «автор заявляет об отсутствии конфликта интересов».

При представлении рукописи в журнал авторы должны убедиться, что содержание статьи соответствует тематике журнала; структура статьи и оформление соответствуют требованиям редакции; все цитирования оформлены корректно, указаны источники для таблиц и рисунков (если не указано иное, предполагается, что таблицы и рисунки созданы автором).

Основные разделы журнала:

- строительное материаловедение;
- исследование свойств наноматериалов;
- результаты исследований ученых и специалистов;
- технологии производства строительных материалов и изделий;
- международное научно-техническое сотрудничество;
- обзор изобретений в области nanoиндустрии
- разработка новых материалов;
- рациональное использование природных ресурсов;
- эффективное использование вторичного сырья;
- применение нанотехнологий и наноматериалов;
- системные решения технологических проблем;
- в смежных отраслях;
- форумы, выставки, конференции, мероприятия строительной отрасли и nanoиндустрии.

В журнале публикуются работы по следующим темам: создание новых функциональных материалов; разработка теории формирования прочности и непроницаемости наноструктурированных систем; проблемы применения наноматериалов и нанотехнологий в строительстве и строительных материалах; цементные и другие вяжущие с минеральными и органическими добавками; диагностика наноструктур и наноматериалов строительных систем; технологии исследования свойств наноматериалов; модифицирование строительных материалов нановолокнами; дисперсные композиционные материалы с нанопокрывом; формирование наноструктурных покрытий лазерным напылением; системы преподавания основ нанотехнологий; технологические принципы создания наноструктур (расплавы, золь-гелевый синтез и др.). Тематика статей может быть иной, прямо или косвенно связанной с перечисленными направлениями.

Журнал принимает к публикации: научные статьи, обзорные статьи, редакционные статьи, дискуссионные статьи, редакторские заметки, рецензии на книгу, рецензии на статью и т. п.

Структура статьи (в соответствии с ГОСТ Р 7.0.7–2021)

НА АНГЛИЙСКОМ ЯЗЫКЕ

НАЗВАНИЕ РУБРИКИ ИЛИ РАЗДЕЛА ЖУРНАЛА (In English)

Original article (review article, editorial, discussion paper, individual bibliography, editorial notes, book reviews, paper reviews, etc.) (In English)

<https://doi.org/10.15828/2075-8545-202X-x-x-x-x>

Заглавие статьи (In English)

Имя Отчество (при наличии) **Фамилия автора** (-ов) (In English)

обязательное указание места работы каждого автора, город, страна (In English)

(наименование организации (учреждения), где работает или учится автор указывается без обозначения организационно-правовой формы юридического лица: ФГБУН, ФГБОУ ВО, ПАО, АО и т.п.)

* Corresponding author: e-mail: xxxxxxxxxx

ORCID автора (-ов):

Фамилия и инициалы – <https://orcid.org/xxxx-xxxx-xxxx-xxxx>

Abstract: независимый от статьи источник информации, который позволяет ученым и специалистам сделать вывод о качестве и содержании статьи (резюме должны быть информационными, оригинальными, содержать новизну, основные результаты исследований, структурированными по IMRAD (**Introduction, Methods and Materials, Results, Discussion, Conclusion**), компактными – укладываться в 200–250 слов) (на английском языке):

Abstract: Introduction... Methods and Materials... Results... Discussion...Conclusion...

Keywords: (In English)

Acknowledgments: (при наличии) (In English)

For citation: (In English)

Пример.

For citation: Sinitsin D.A., Shayakhmetov U.Sh., Rakhimova O.N., Khalikov R.M., Nedoseko I.V. Nanostructured foam ceramics for building purposes. *Nanotechnologies in Construction*. 2021;13(4):213–221. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2021-13-4-213-221>.

© authors, 2021

Статья ((In English) объем – 3–6 тыс. слов):

• **INTRODUCTION**

• **METHODS AND MATERIALS**

• **RESULTS**

• **DISCUSSION**

• **CONCLUSION**

References (In English) (согласно Vancouver Style)

Information about the author (authors) (In English)

– имя, отчество, фамилия автора (полностью);

– ученое звание;

– ученая степень;

– наименование организации (учреждения), ее подразделения, где работает или учится автор (без обозначения организационно-правовой формы юридического лица: ФГБУН, ФГБОУ ВО, ПАО, АО и т.п.);

– адрес организации (учреждения), ее подразделения, где работает или учится автор (город и страна);

- электронный адрес автора (e-mail);
- открытый идентификатор ученого (Open Researcher and Contributor ID – ORCID) (при наличии).

Электронный адрес автора приводят без слова “e-mail”, после электронного адреса точку не ставят. ORCID приводят в форме электронного адреса в сети «Интернет». В конце ORCID точку не ставят. Наименование организации (учреждения), ее адрес, электронный адрес и ORCID автора отделяют друг от друга запятыми.

Редакция издания может расширить дополнительные сведения об авторе: указать его должность, почетные звания, членство в организациях и т. п.

Пример.

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

Contribution of the authors (In English):

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: xxxxxxxxxx

ORCID автора (-ов):

Фамилия и инициалы – <https://orcid.org/xxxx-xxxx-xxxx-xxxx>

Аннотация (или **Резюме**): независимый от статьи источник информации, который позволяет ученым и специалистам сделать вывод о качестве и содержании статьи (резюме должны быть информационными, оригинальными, содержать новизну, основные результаты исследований, структурированными по IMRAD (введение, методы и материалы, результаты, обсуждение, заключение (выводы)), компактными – укладываться в 200–250 слов) (на русском языке):

Аннотация (или **Резюме**): **Введение... Методы и материалы... Результаты... Обсуждение... Заключение (выводы)...**

Ключевые слова: (на русском языке)

Благодарности: (при наличии) (на русском языке)

Для цитирования: (на русском языке)

Пример.

Для цитирования: Синицин Д.А., Шаяхметов У.Ш., Рахимова О.Н., Халиков Р.М., Недосеко И.В. Наноструктурированная пенокерамика строительного назначения // Нанотехнологии в строительстве. 2021. Т. 13, № 4. С. 213–221. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2021-13-4-213-221>.

© авторы, 2021

Статья (на русском языке, объем – 3–6 тыс. слов):

- Введение
- Методы и материалы
- Результаты
- Обсуждение
- Заключение (выводы)

Список источников (на языке оригинала статьи – русском или английском)

Информация об авторе (-ах) (на русском языке)

- фамилия имя отчество автора (полностью);
- ученое звание;
- ученая степень;
- наименование организации (учреждения), ее подразделения, где работает или учится автор (без обозначения организационно-правовой формы юридического лица: ФГБУН, ФГБОУ ВО, ПАО, АО и т. п.);
- адрес организации (учреждения), ее подразделения, где работает или учится автор (город и страна);
- электронный адрес автора (e-mail); – открытый идентификатор ученого (Open Researcher and Contributor ID – ORCID) (при наличии).

Электронный адрес автора приводят без слова “e-mail”, после электронного адреса точку не ставят. ORCID приводят в форме электронного адреса в сети «Интернет». В конце ORCID точку не ставят. Наименование организации (учреждения), ее адрес, электронный адрес и ORCID автора отделяют друг от друга запятыми.

Редакция издания может расширить дополнительные сведения об авторе: указать его должность, почетные звания, членство в организациях и т. п.

Пример.

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

Вклад авторов (на русском языке):

- фамилия инициалы автора;
- в краткой форме описывается личный вклад автора в написание статьи (идея, сбор материала, обработка материала, написание статьи, научное редактирование текста, все авторы сделали эквивалентный вклад (равный вклад) в подготовку публикации и т. д.).

Пример.

Морозова М.С. – научное руководство; концепция исследования; развитие методологии; участие в разработке учебных программ и их реализации; написание исходного текста; итоговые выводы.

Бокова Е.В. – участие в разработке учебных программ и их реализации; доработка текста; итоговые выводы.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Статья поступила в редакцию XX.XX.202X; одобрена после рецензирования XX.XX.202X; принята к публикации XX.XX.202X.

Оформление текста рукописи

Формат

Редакция принимает тексты, сохраненные в программе Microsoft Word в формате .rtf.

Оформление

- используйте шрифт 14 Times New Roman и интервал 1,5 строки;
- не используйте подчеркивание внутри текста (для подзаголовков используйте полужирное начертание, для выделения в тексте – курсив);
- иностранные названия (журналов, организаций и т.д.) следует оставлять в оригинале, заключать в кавычки.

Аббревиатуры

Все аббревиатуры должны быть расшифрованы при первом употреблении. Если аббревиатур много, можно сделать список с расшифровкой каждой из них перед текстом статьи.

Таблицы и рисунки

Все таблицы и рисунки должны быть пронумерованы и названы, на них должна быть отсылка в тексте статьи. В таблицах не должно быть пустых граф. Рисунки должны быть хорошего качества, пригодные для печати. Прикладываются к статье отдельными файлами.

Чтобы проверить качество изображения, можно увеличить его. Хорошее изображение не размывается при увеличении.

Сноски

При необходимости используются сноски со сквозной нумерацией (арабские цифры) по всему документу. В сносках могут быть цитаты из работ, которые упоминаются в тексте, дополнительная информация.

Оформление цитат и списка литературы

В журнале принят Ванкуверский стиль цитирования (отсылка в тексте в квадратных скобках, полное библиографическое описание источника в списке литературы в порядке упоминания в тексте статьи).

Список источников

В список литературы включаются источники, используемые в тексте статьи. Ссылки на принятые к публикации, но еще не опубликованные статьи, должны быть помечены словами «в печати»; авторы должны получить письменное разрешение для ссылки на такие документы и подтверждение того, что они приняты к печати. Информация из неопубликованных источников должна быть отмечена словами «неопубликованные данные/документы», авторы также должны получить письменное подтверждение на использование таких материалов.

Оформление ссылок на источники, библиографических ссылок осуществляется в соответствии с ГОСТ Р 7.0.7–2021.

Авторские права

Авторы, 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 большому количеству ссылок на данную работу.

Приватность

Имена и адреса электронной почты, введенные на сайте этого журнала, будут использованы исключительно для целей, обозначенных этим журналом, и не будут использованы для каких-либо других целей или предоставлены другим лицам и организациям.