



Оценка возможности использования порошков полиминеральных кремнеземсодержащих песков в качестве гидрофобизирующего покрытия

М.В. Морозова^{1,2*} , А.М. Айзенштадт² , М.В. Акулова¹ , М.А. Фролова² , А.В. Шаманина² 

¹ Ивановский государственный политехнический университет, г. Иваново, Россия

² Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова, г. Архангельск, Россия

*Контакты: e-mail: m.morozova@narfu.ru

РЕЗЮМЕ: Введение. Важной эксплуатационной характеристикой многих строительных материалов является отношение их к воде. Поэтому гидрофобизация поверхности материала является важной задачей, которая на современном уровне решается за счет нанесения специальных средств. Установлено, что можно придать водоотталкивающие свойства поверхности за счет применения полидисперсных минеральных материалов, способных образовывать шероховатую поверхность. В качестве гидрофобизата предложено использовать тонкодисперсный порошок из полиминерального песка. Выявленная функциональная взаимосвязь между удельной поверхностью и величиной среднего диаметра частиц порошков, имеющая линейный характер, позволяет оценить их морфологическое строение и спрогнозировать способность порошка образовывать шероховатый слой, усиливающий водоотталкивающие свойства поверхности. **Методы и материалы.** В качестве сырьевых материалов выбраны четыре месторождения полиминеральных песков. Отобранные пробы промывали и высушивали. Затем определяли модуль крупности и истинную плотность. Для получения высокодисперсных порошков сырьевой материал измельчали методом сухого диспергирования. Размерные характеристики частиц определяли методом фотонно-корреляционной спектроскопии. Визуальная характеристика формы и размера частиц определена на лазерном анализаторе. Удельную поверхность высокодисперсных систем горных пород определяли методом сорбции газа, по теории БЭТ. Измерение краевого стационарного угла смачивания осуществлялось путем нанесения капли дистиллированной воды на поверхность порошка. **Результаты и обсуждение.** Размерные характеристики полученных фракций показали, что при продолжительности помола (30 мин) для песков всех месторождений средний размер частиц (d) составляет 360 ± 45 нм. При этом наибольшими значениями удельной поверхности (S_{sp}) обладают пески месторождений «Кеницы» и «Нехтское». Определена функциональная взаимосвязь между S_{sp} испытуемых порошков и $1/d$. Полученные линейные зависимости были охарактеризованы математическими выражениями вида $S_{sp} = (a/d) + b$, где a отражает скорость изменения величины удельной поверхности по мере изменения среднего диаметра частиц образцов; b – сдвиг линии регрессии, связанный с несимметричной формой частиц и неоднородностью (шероховатостью) поверхности. Установлено, что при возрастании величины b увеличивается и степень неоднородности поверхности, образованная этими частицами. Определение краевого угла смачивания поверхности исследуемых порошков показало, что с увеличением времени помола угол смачивания (гидрофобность поверхности) увеличивается. Так, для поверхности тонкодисперсного порошка месторождения «Нехтское» краевой угол смачивания достигает значения (114°), близкого по величине к супергидрофобности (120°). **Заключение.** Проведенные эксперименты показали справедливость предложенной рабочей гипотезы, связанной с возможной оценкой гидрофобности поверхности по экспериментально определенной зависимости $S_{sp} = f(1/d)$. Данный прием можно использовать для подбора минеральных порошков, тонкодисперсные системы которых способны проводить гидрофобизацию (при необходимости гидрофилизацию) поверхности материала.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: полиминеральные пески, средний размер частиц, удельная поверхность, гидрофобизация, краевой угол смачивания, шероховатость поверхности, оценка гидрофобности.

БЛАГОДАРНОСТИ: Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-33-60062.

ДЛЯ ЦИТИРОВАНИЯ: Морозова М.В., Айзенштадт А.М., Акулова М.В., Фролова М.А., Шаманина А.В. Оценка возможности использования порошков полиминеральных кремнеземсодержащих песков в качестве гидрофобизирующего покрытия // Нанотехнологии в строительстве. – 2021. – Том 13, № 4. – С. 222–228. – DOI: 10.15828/2075-8545-2021-13-4-222-228.

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что важной эксплуатационной характеристикой многих строительных материалов (бетон, древесина, минеральная вата и пр.) является отношение их к воде. Гидрофильность поверхности таких систем приводит к целому ряду негативных последствий, особенно в условиях их использования при знакопеременной температуре [1, 2]. Поэтому гидрофобизация поверхности материала является важной задачей, которая на современном уровне решается за счет нанесения специальных средств (гидроизоляционные смеси, защитные пленки, пропитки) [3–7]. Однако существенным недостатком такой гидрофобизации остается слабая устойчивость покрытий к температурным перепадам окружающей среды, окислительная деструкция, низкая экологичность и высокая стоимость [8–10].

В последнее время получило развитие новое направление в создании защитных покрытий для материалов различной природы, связанное с применением эмульсии с содержанием нано- и микрочастиц [5], сухих смесей [11], фторуглеродных покрытий [12] и др. Вместе с тем, исследования показывают, что можно придать (или усилить) водоотталкивающие свойства поверхности за счет применения полидисперсных минеральных материалов, способных создавать определенную (необходимую) шероховатость поверхности [13–14]. Так, например, некоторым природным поверхностям свойственно проявление супергидрофобности, одна из причин которой заключается в ее шероховатости («эффект лотоса») [13–15].

В качестве гидрофобизаторов поверхности материала нами успешно опробован тонкодисперсный порошок из полиминерального песка, полученный методом механического диспергирования [13].

Доминирующими характеристиками порошка, используемого с целью придания поверхности водоотталкивающие свойства, являются морфология и размеры частиц (причем индекс полидисперсности может быть невысоким), и его удельная поверхность. При этом необходимо принимать во внимание факт взаимосвязи этих характеристик. Так, если частицы имеют форму, близкую к сферической и проявляют свойства упругих тел, справедливо соотношение [14, 15]:

$$d = 6/(\rho_{\text{ист}} \cdot S_{\text{сп}}), \quad (1)$$

где d — средний линейный размер частиц, м; $\rho_{\text{ист}}$ — плотность порошка, кг/м³; $S_{\text{сп}}$ — удельная поверхность, м²/кг.

Отсюда следует, что чем значительнее разница между расчетным параметром размерности частиц по выражению (1) и их экспериментальным значением, тем морфологическое строение составных

частей дисперсных систем будет отличным от простой сферической симметрии, а следовательно, тем эффективнее, с точки зрения шероховатости, они способны образовывать защитную поверхностную композицию [16].

Практическим решением задачи выбора рациональных порошковых полиминеральных систем (песков) может являться экспериментально определенная функциональная взаимосвязь $S_{\text{сп}} = f(1/d)$, основанная на уравнении (1), которая должна иметь линейный характер. Исходя из рабочей гипотезы, коэффициенты данных линейных уравнений дадут возможность оценить отличие формы частиц порошка от сферической, а следовательно, прогнозировать способность порошка образовывать шероховатый слой на поверхности материала, обладающий водоотталкивающими свойствами.

Таким образом, целью настоящей работы явилось определение функциональной зависимости вида $S_{\text{сп}} = f(1/d)$ для порошковых материалов, полученных из полиминеральных песков различных месторождений, и экспериментальная оценка гидрофобности поверхности, образованной этими порошками.

МЕТОДЫ И МАТЕРИАЛЫ

В качестве сырьевых материалов для исследования выбраны четыре месторождения полиминеральных строительных песков: месторождения «Краснофлотский-Запад» и «Кеницы» (Архангельская область), «Хромцовское» месторождение (с. Хромцово) и «Нехтское» (с. Тетеринское, Нерехтский район). Два последних месторождения расположены в Ивановской области.

Перед началом экспериментов песок промывали и высушивали до постоянной массы при температуре 105°C. Модуль крупности песков и их истинную плотность (пикнометрическим методом) определяли по ГОСТ 8735-88.

Для получения высокодисперсных порошков горных пород пробы сырьевого материала измельчали до высокодисперсного состояния методом сухого диспергирования в планетарной шаровой мельнице «Retsch PM100» с использованием размольной гарнитуры из карбидвольфрама. Опытным путем были подобраны оптимальные режимные параметры диспергирования, позволяющие получать воспроизводимый размер частиц с удовлетворительным значением полидисперсности полученных фракций.

Размерные характеристики частиц определяли на анализаторе «Delsa Nano Series Zeta Potential and Submicron Particle Size Analyzers» («DelsaNano») методом фотонно-корреляционной спектроскопии. Визуальная характеристика формы и размера частиц определена на лазерном анализаторе размера частиц

«Lasentec D600» и «S400E» с системой видеомикроскопии «PVM V819».

Удельную поверхность высокодисперсных систем горных пород определяли методом сорбции газа, по теории БЭТ, на анализаторе «Autosorb-iQ-MP».

Измерение краевого угла смачивания поверхности водой проводили на установке «Easy Drop» при температуре $25 \pm 1^\circ\text{C}$. Полученный высокодисперсный порошок наносили в виде тонкого слоя на подложку, имеющую полимерную основу с поверхностным адгезивом на основе синтетического каучука. Затем этот слой равномерно уплотняли путем наложения на него предметного стекла.

Для определения краевого угла смачивания на сформированную поверхность порошка наносили каплю дистиллированной воды и измеряли стационарный угол смачивания.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Пески выбранных месторождений незначительно отличаются по модулю крупности (M_k) и истинной плотности ($\rho_{\text{ист}}$) (табл. 1).

Таблица 1

Основные характеристики горных пород

Месторождение	Обозначение	M_k	Крупность	$\rho_{\text{ист}}$, кг/м ³
Краснофлотский-Запад	П1	1,70	мелкий	2710
Кеницы	П2	2,21	средний	2640
Хромцовское	П3	2,18	средний	2500
Нехтское	П4	2,43	средний	2600

Таблица 2

Размеры частиц высокодисперсных образцов горных пород

Месторождение песка	Средние размеры частиц (нм) при разном времени измельчения			
	5 мин.	10 мин.	20 мин.	30 мин.
П1	754±6	643±9	446±3	388±7
П2	672±4	559±5	406±3	329±4
П3	687±5	550±3	467±1	342±2
П4	604±6	511±4	389±2	314±1

Таблица 3

Удельная поверхность высокодисперсных образцов горных пород

Месторождение песка	Удельная поверхность (м ² /кг) при различной продолжительности помола			
	5 мин.	10 мин.	20 мин.	30 мин.
П1	8241±17	10 140±23	15 302±15	22 231±20
П2	7819±13	9920±19	18 670±12	28 603±18
П3	9101±11	10 893±13	16 384±11	23 187±14
П4	7783±18	8870±17	20 854±15	31 543±16

Для получения тонкодисперсных образцов горных пород были использованы следующие продолжительности помола: 5, 10, 20 и 30 мин. Результаты анализа размерных характеристик высокодисперсных образцов после механического размолва показали, что при выбранных режимах измельчения достигается хорошая воспроизводимость результатов. Усредненные размерные характеристики частиц полученных порошков приведены в табл. 2.

Полученные данные показали, что выбранные режимные параметры помола позволяют получать высокодисперсные системы исследуемых образцов полиминеральных песков со сравнимыми значениями размерных характеристик. Так, например, анализ полученных фракций с наибольшей продолжительностью помола показал, что для всех месторождений средний размер частиц составляет 360 ± 45 нм.

В продолжение экспериментов для каждой полученной высокодисперсной фракции была определена величина удельной поверхности (S_{sp}) (табл. 3).

Данные, представленные в табл. 3, показали, что наибольшие значения S_{sp} для временного режима

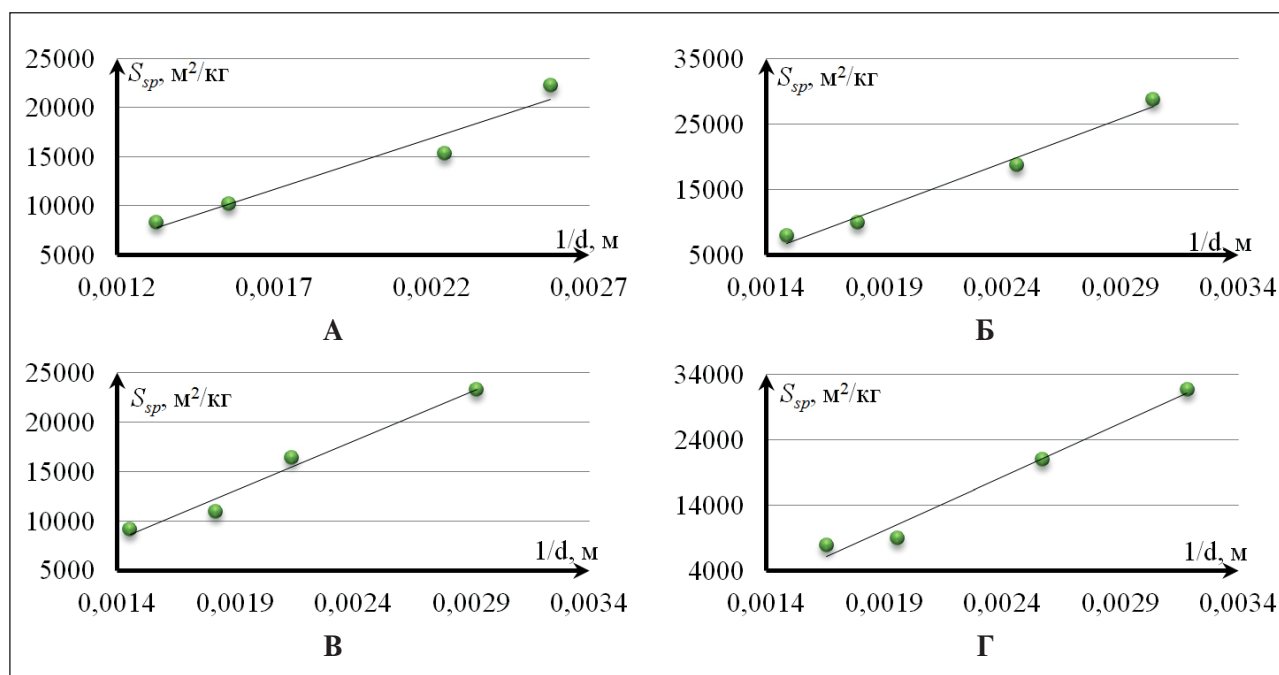


Рис. 1. Функциональная зависимость $S_{sp} = f(1/d)$ для порошков полиминеральных песков:
а) месторождение «Краснофлотский-Запад»; б) месторождение «Кеницы»; в) месторождение «Хромцовское»; г) месторождение «Нехтское»

помола, равного 30 мин, характерны пескам месторождений «Кеницы» и «Нехтское».

Разница в величинах удельной поверхности при практически равных значениях дисперсности анализируемых образцов объясняется отличием плотностей материалов, строением кристаллической решетки, пористостью и возможной морфологией поверхности (кроме того, надо учесть возможные отличия и в составе минералов).

Согласно рабочей гипотезе, была определена функциональная взаимосвязь между удельной поверхностью испытуемых порошков и обратной величиной среднего размера их частиц (рис. 1).

Полученные линейные зависимости были охарактеризованы математическими выражениями вида:

$$S_{sp} = (a/d) + b, \quad (2)$$

где a — угол наклона прямой, отражающий скорость изменения величины удельной поверхности по мере изменения среднего диаметра (линейного размера) частиц образцов; b — сдвиг линии регрессии.

Физический смысл коэффициента b , по нашему мнению, связан с несимметричной формой частиц (отклонением от формы сферы). Данный факт дает возможность предположить, что величина этого коэффициента характеризует неоднородность (шероховатость) поверхности, образованной частицами порошка.

Для тонкодисперсных образцов коэффициенты этих уравнений представлены в табл. 4 (R^2 — достоверность аппроксимации).

Из полученных данных следует, что при возрастании величины b увеличивается степень шерохо-

Таблица 4
Значения коэффициентов для песков разных месторождений

Месторождение песка	Коэффициенты линейного уравнения		R^2
	$a \cdot 10^7$	b	
П1	1	6111	0.95
П2	1	13 440	0.98
П3	1	5977	0.98
П4	2	21 030	0.98

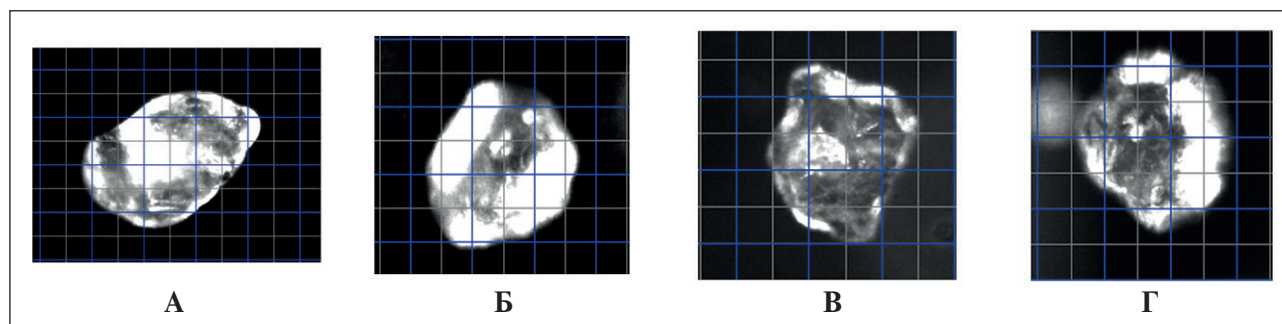


Рис. 2. Форма частиц высокодисперсных образцов песка (время помола 30 минут):

а) месторождение «Краснофлотский-Запад»; б) месторождение «Кеницы»; в) месторождение «Хромцовское»; г) месторождение «Нехтское»

ватости частиц, связанная с их морфологическим строением и неоднородностью образованными этими частицами поверхностями. Данный факт нашел свое подтверждение в синхронности изменений величины коэффициента b для исследуемых порошков и соответствующих значений удельной поверхности.

На рис. 2 представлены фотографии, визуально характеризующие формы частиц исследуемых порошков рассматриваемых месторождений.

Согласно поставленной цели в продолжение исследований был определен краевой угол смачивания (θ) для каждой высокодисперсной пробы песка. На рис. 3 в качестве примера представлены фотографии капли воды, расположенной на поверхности порошков с разными размерными характеристиками частиц (месторождение «Нехтское»).

Полученные фотографии показали, что при увеличении времени диспергирования краевой угол смачивания образцов изменяется. При этом гидрофильная поверхность порошка ($\theta < 90^\circ$) начинает приобретать свойства гидрофобной ($\theta > 90^\circ$).

В табл. 5 представлены экспериментально определенные величины краевого угла смачивания исследуемых высокодисперсных порошков полиминеральных песков и соответствующие значения свободного члена (b) линейного выражения (2).

Представленные результаты показывают, что для исследуемых минеральных порошковых систем с увеличением времени помола (а следовательно, и с уменьшением размерных характеристик частиц) угол смачивания (гидрофобность поверхности) увеличивается. По нашему мнению, это связано с образованием более плотной упаковки частиц на поверхности подложки и ее определенной шероховатостью за счет краеугольной формы частиц при уменьшении их линейного размера. На рис. 4 представлена функциональная зависимость вида $b = f(\theta)$ для серий эксперимента, объединенных по порошкам определенного месторождения, но полученных при разном времени помола.

Данные результаты показывают, что поверхность тонкодисперсных исследуемых порошков обладает

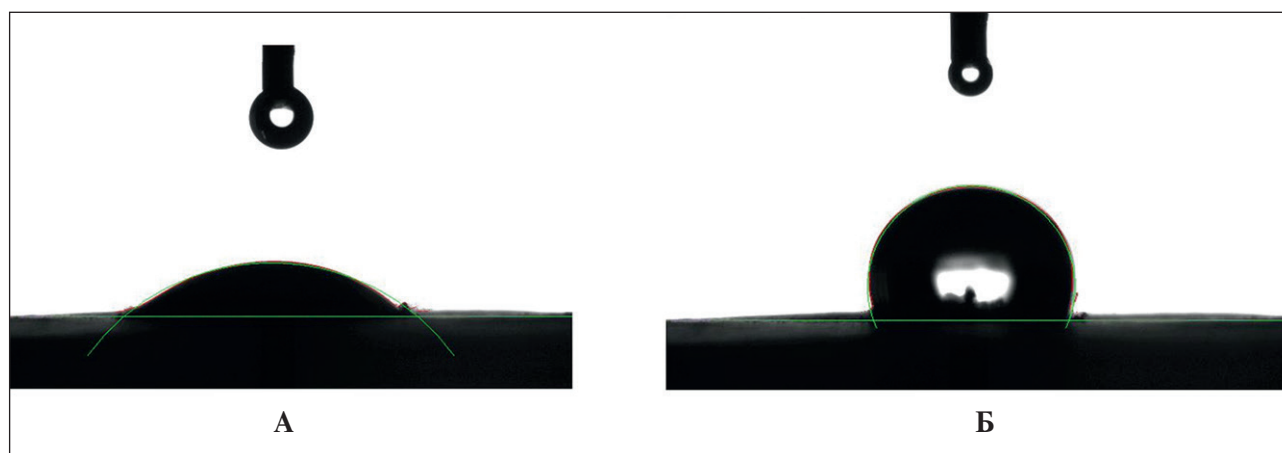


Рис. 3. Капля воды на поверхности высокодисперсного порошка: а) фракция 604 нм (время измельчения 5 мин); б) фракция 314 нм (время измельчения 30 мин)

Таблица 5

Изменение коэффициента b в зависимости от угла смачивания θ

Порошок	Коэффициент b	Угол смачивания (θ°) для образцов с временем помола			
		5 мин.	10 мин.	20 мин.	30 мин.
П1	6111	12,6	44,3	59,8	90,4
П2	13440	10,6	39,7	77,8	98,4
П3	5977	13,7	50,8	60,9	97,6
П4	21030	11,8	33,9	85,8	114,3

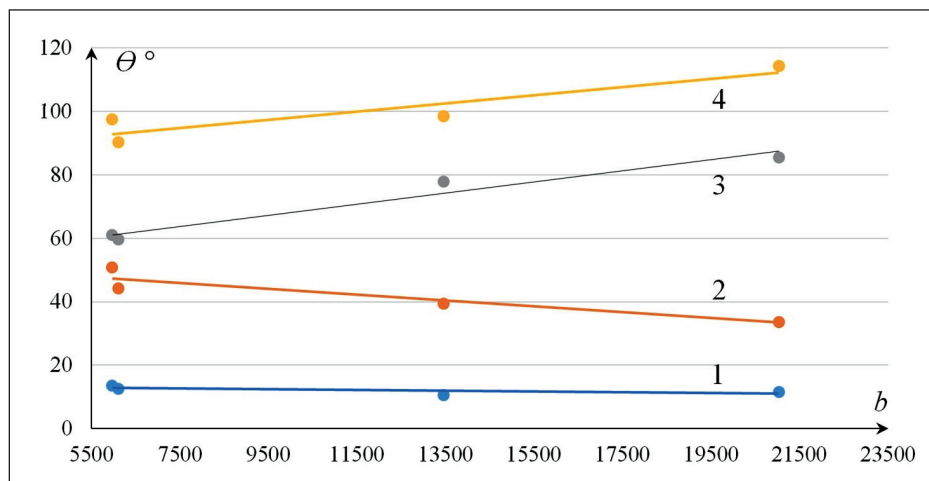


Рис. 4. Зависимость изменения краевого угла смачивания от величины удельной поверхности высокодисперсных порошков песка: 1) время измельчения 5 мин.; 2) время измельчения 10 мин.; 3) время измельчения 20 мин.; 4) время измельчения 30 мин.

способностью увеличивать свою гидрофобность. Так, для этих систем наблюдается положительная корреляционная зависимость между параметром b и краевым углом смачивания (рис. 4, линии 3 и 4). Для поверхностей, образованных порошковыми системами с более крупными размерными характеристиками частиц, отмечается отрицательная корреляция (рис. 4, линия 2) между этими параметрами или же такая функциональная связь отсутствует (рис. 4, линия 1).

Кроме того, можно отметить, что для поверхности тонкодисперсного порошка, образованной полиминеральным песком месторождения «Нехтское», краевой угол смачивания достигает значения (114°), близкого по величине к супергидрофобности (120°).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные эксперименты показали справедливость предложенной рабочей гипотезы, связанной с возможной оценкой гидрофобности поверхности по экспериментально определенной зависимости $S_{sp} = f(1/d)$. Данный прием можно использовать для подбора минеральных порошков, тонкодисперсные системы которых способны проводить гидрофобизацию (при необходимости гидрофилизацию) поверхности материала. Необходимо отметить, что гидрофобизаторы на основе полиминеральных песков характеризуются высокой экологичностью, и их получение не связано с реализацией сложных технологических процессов и дороговизной сырьевого материала.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Яковлева М.Я. Защита строительных сооружений от водно-солевых нагрузок // Кровельные и изоляционные материалы. — 2015. — № 4. — С. 32–35.
2. Федосов С.В., Румянцев В.Е., Красильников И.В., Манохина Ю.В., Хрунов В.А. Математическое моделирование начальных периодов коррозионной деградации первого вида цементных бетонов // Архитектура. Строительство. Образование. — 2013. — № 2. — С. 210–221.

3. Баранов О.В., Комарова Л.Г., Голубков С.С. Гидрофобные покрытия на основе октилтриэтоксисилоксана // Известия Академии наук. Серия химическая. — 2020. — № 6. — С. 1165–1168.
4. Кравец Л.И., Ярмоленко М.А., Рогачев А.А., Гайнутдинов Р.В., Алтынов В.А., Лизунов Н.Е. Формирование на поверхности трековых мембран гидрофобных покрытий методом электронно-лучевого диспергирования поливинилхлорида в вакууме // Наноиндустрия. — 2021. — № 14(S6). — С. 44–54.
5. Кожухова А., Чулкова И.Л., Хархардин А.Н., Соболев К.Г. Оценка эффективности применения гидрофобных водных эмульсий с содержанием нано- и микроразмерных частиц для модификации мелкозернистого бетона // Строительные материалы. — 2017. — № 5. — С. 92–97.
6. Логанина В.И., Сергеева К.А. Оценка супергидрофобных свойств покрытий на основе акриловой смолы // Региональная архитектура и строительство. — 2020. — № 1(42). — С. 98–103.
7. Массалимов И.А., Чуйкин А.Е., Массалимов Б.И., Ахметшин Б.С., Уракаев Ф.Х., Буркитбаев М.М., Мустафин А.Г. Долговременная защита строительных конструкций с использованием наноразмерных покрытий на основе серы // Нанотехнологии в строительстве. — 2019. — Т. 11, № 3. — С. 276–287. — DOI: [10.15828/2075-8545-2019-11-3-276-28](https://doi.org/10.15828/2075-8545-2019-11-3-276-28).
8. Li K., Wang Y., Zhang X., Wu J., Wang X., Zhang A. Multifunctional magnesium oxychloride based composite with stable superhydrophobicity, self-luminescence and reusability. *Construction and Building Materials*. 2021; 286. Available from: [doi: 10.1016/j.conbuildmat.2021.122978](https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.122978).
9. Rudakova A.V., Emeline A.V., Romanychev A.I., Bahnemann D.W. Photoinduced hydrophilic behavior of TiO₂ thin film on si substrate. *Journal of Alloys and Compounds*. 2021; 872. Available from: [doi: 10.1016/j.jallcom.2021.159746](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.159746).
10. Tian J., Zhao Y., Wu L., Deng X., Zhao Z., Zhang C. Preparation of refreshable membrane by partially sacrificial hydrophilic coating. *Journal of Materials Science*. 2021; 56(17): 10676–10690. Available from: [doi: 10.1007/s10853-021-05960-9](https://doi.org/10.1007/s10853-021-05960-9).
11. Orekhov S.A., Dergunov S.A., Rubisova V.N. *Erhöhung der Effektivität der Anwendung der hydrophoben Zusätze in den Bindemittel auf Zementbasis*. Internationale Baustofftagung Die 18. Ibausil — Institut für Baustoffkunde der Bauhaus-Universität Weimar. 2012; 1.07.
12. Zheng H., Liu L., Meng F., Cui Y., Li Z., Oguzie E.E., Wang F. Multifunctional superhydrophobic coatings fabricated from basalt scales on a fluorocarbon coating base. *Journal of Materials Science and Technology*. 2021; (84): 86–96. Available from: [doi: 10.1016/j.jmst.2020.12.022](https://doi.org/10.1016/j.jmst.2020.12.022).
13. Справочник Шпрингера по нанотехнологиям [Текст] : (в 3 т.) / Федеральное гос. учреждение Науч.-произв. комплекс «Технологический центр» Московского гос. ин-та электронной техники; под ред. Б. Бхушана; пер. с англ. под общ. ред. А.С. Саурова. — 2-е изд. — Москва : Техносфера, 2010. — Т. 3. — 831.
14. Lidiya Mishchenko, Benjamin Hatton, Vaibhav Bahadur, J. Ashley Taylor, Tom Krupenkin, Joanna Aizenberg. Design of Ice-free Nanostructured Surfaces Based on Repulsion of Impacting Water Droplets. *Nanoletters*. 2010; 4(12): 7699–7707.
15. Данилов В.Е., Айзенштадт А.М. Комплексный подход к оценке наноразмерных фракций полидисперсных систем измельченных горных пород // Нанотехнологии в строительстве. — 2016. — Т. 8, № 3. — С. 97–110. — DOI: [10.15828/2075-8545-2016-8-3-97-110](https://doi.org/10.15828/2075-8545-2016-8-3-97-110).
16. Сумм Б.Д. Гистерезис смачивания // Соросовский образовательный журнал. — 1999. — № 7. — С. 98–102.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Морозова Марина Владимировна, научный сотрудник Ивановского государственного политехнического университета, г. Иваново, Россия; кандидат технических наук, доцент кафедры композиционных материалов и строительной экологии, Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова, Архангельск, Россия, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8497-9786>, e-mail: m.morozova@narfu.ru

Айзенштадт Аркадий Михайлович, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой композиционных материалов и строительной экологии, Заслуженный работник высшей школы РФ, Почетный работник науки и высоких технологий РФ, Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова, Архангельск, Россия, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2904-2549>, e-mail: a.isenshtadt@narfu.ru

Акулова Марина Владимировна, доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой Строительного материаловедения и технологий, Ивановский государственный политехнический университет, Иваново, Россия, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5911-7164>, e-mail: m_akulova@mail.ru

Фролова Мария Аркадьевна, кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры композиционных материалов и строительной экологии, Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова, Архангельск, Россия, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4079-5066>, e-mail: m.aizenstadt@narfu.ru

Шаманина Александра Валерьевна, аспирант кафедры композиционных материалов и строительной экологии, Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова, Архангельск, Россия, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1084-4349>, e-mail: alexandra.shamanina@yandex.ru

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Статья поступила в редакцию: 30.06.2021.

Статья поступила в редакцию после рецензирования: 21.07.2021.

Статья принята к публикации: 26.07.2021.