ISSN 2075-8545 (online)
ASI • CA(pt) • CrossRef • CNKI • DOAJ • EBSCO Publishing • ESCI Web of Science • EZB • eLIBRARY.RU • Google Scholar • HEAL Link
ICI Journals Master List • OAJI • ProQuest • Readera • ResearchBib • ResearchGate • Scopus • Ulrich's Periodicals Directory

NANOTECHNOLOGIES IN CONSTRUCTION A Scientific Internet-Journal 2023 • Tom 15 • No. 2
NANOTEKHNOLOGII V STROITEL'STVE

НАНОТЕХНОЛОГИИ В СТРОИТЕЛЬСТВЕ научный Интернет-журнал 2023 • Том 15 • № 2



IN THE ISSUE:

В НОМЕРЕ:

- Effect of laser processing on composite films with nanodispersed SiO_2
- Gradient non-woven fabrics with a modified sur-face nanolayer for water filtration in construction industry
- Investigation of properties in nanomodified polyethylene-based wood-polymer composites
- Study of the strength regulation factors for the adhesive bonding "cement matrix – reinforcing fiber" in composites for 3D-printing in the building process

- Влияние лазерной обработки на композитные пленки с нанодисперсным SiO_2
- Градиентные нетканые материалы с модифицированным поверхностным нанослоем для фильтрационной подготовки воды в строительстве
- Исследование свойств наномодифицированных древесно-полимерных композитов на основе полиэтилена
- Исследования факторов регулирования прочности адгезионного соединения «цементная матрица – армирующее волокно» в композитах для строительной 3D-печати

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)

ISSN 2075-8545 (online)

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

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

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

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

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

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

The language of publication: English; Russian.

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

EDITORS

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

EXECUTIVE EDITORIAL SECRETARY – Vladimir I. VEDENYAPIN, Moscow, Russian Federation
Contacts: e-mail: pr@nanobuild.ru, info@nanobuild.ru

DEPUTY CHIEF EDITOR – Leonid A. IVANOV, Cand. Sci. (Eng.), Russian Academy of Engineering, International Academy of Engineering, Center for New Technologies «NanoStroitelstvo», Moscow, Russian Federation
Contacts: e-mail: info@nanobuild.ru, l.a.ivanov@mail.ru

EXECUTIVE EDITOR – Yulia A. EVSTIGNEEVA, Member of Russian Association of Journalists, Moscow, Russian Federation
Contacts: e-mail: info@nanobuild.ru, evstigneeva.ju@yandex.ru

HEAD OF DESIGN DEPARTMENT – Andrey S. REZNICHENKO, Businessman, Moscow, Russian Federation
Contacts: e-mail: info@nanobuild.ru, ras77222@yandex.ru

CHIEF FOR FOREIGN RELATIONS – Zhanna V. PISARENKO, Dr. Sci. (Econ.), Professor, Saint-Petersburg State University, Economic Faculty, Department of Risk Management and Insurance, Saint-Petersburg, Russian Federation
Contacts: e-mail: info@nanobuild.ru, z.pisarenko@spbu.ru

EDITORIAL BOARD

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Leonid M. LYNKOV, Dr. Sci. (Eng.), Prof., Belarussian State University ofInformatics 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., Asssociate 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 № 2 (Vol. 15) is 20.04.2023

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: A Scientific Internet-Journal 2023 • Vol. 15 • No. 2
NANOTEKHNOLOGII V STROITEL'STVE

CONTENTS

PUBLISHER INFORMATION 94

CONSTRUCTION MATERIAL SCIENCE
Samchenko S.V., Kozlova I.V, Zemskova O.V, Dudareva M.O.
Methodological substantiation of the choice of a stabilizer for bismuth titanate fine particles suspensions 97

THE STUDY OF THE PROPERTIES OF NANOMATERIALS
Khantimirov A.G., Abdrakhmanova L.A., Nizamov R.K., Khozin V.G.
Investigation of properties in nanomodified polyethylene-based wood-polymer composites 110

TECHNOLOGY OF PRODUCTION OF BUILDING MATERIALS AND PRODUCTS
Nazarov V.G., Ivanov L.A., Dedov A.V., Bokova E.S., Statnik E.S.
Gradient non-woven fabrics with a modified surface nanolayer for water filtration in the construction industry 117

DEVELOPMENT OF NEW MATERIALS
Slavcheva G.S., Artamonova O.V., Kotova K.S., Shvedova M.A., Yurov P.Yu.
Study of the strength regulation factors for the adhesive bonding "cement matrix – reinforcing fiber" in composites for 3d-printing in the building process 124

INTERNATIONAL SCIENTIFIC AND TECHNICAL COOPERATION
Wuhan University of Technology 134

APPLICATION OF NANOMATERIALS AND NANOTECHNOLOGIES IN CONSTRUCTION
Yudaev P.A., Tamboura B., Chistyakov E.M.
Antistatic polymeric materials 139

Cherkashina N.I., Pavlenko V.I., Gorodov A.I., Ryzhikh D.A., Forova E.V.
Effect of laser processing on composite films with nanodispersed SiO_2 152

Mazitova A.K., Sukhareva I.A., Sidorov G.M., Talipov R.A., Aminova A.F.
Research of the wastewater treatment method for the production of wood-chip building materials in the presence of a nanostructured heterogeneous catalys 164

THE RESULTS OF THE SPECIALISTS' AND SCIENTISTS' RESEARCHES
Balykov A.S., Kaledina E.A., Volodin S.V.
Compressive strength prediction and composition design of structural lightweight concretes using machine learning methods 171

PUBLISHING ETHICS 187

AUTHOR GUIDELINES 191

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

ОТВЕТСТВЕННЫЙ СЕКРЕТАРЬ РЕДАКЦИИ – ВЕДЕНЯПИН Владимир Иванович, г. Москва, Российская Федерация
Контакты: e-mail: pr@nanobuild.ru, info@nanobuild.ru

ЗАМЕСТИТЕЛЬ ГЛАВНОГО РЕДАКТОРА – ИВАНОВ Леонид Алексеевич, канд. техн. наук, Российская инженерная академия, Международная инженерная академия, Центр новых технологий «НаноСтроительство», г. Москва, Российская Федерация
Контакты: e-mail: info@nanobuild.ru, l.a.ivanov@mail.ru

ШЕФ-РЕДАКТОР – ЕВСТИГНЕЕВА Юлия Анатольевна, член Союза журналистов России, г. Москва, Российская Федерация
Контакты: e-mail: info@nanobuild.ru, evstigneeva.ju@yandex.ru

НАЧАЛЬНИК ОТДЕЛА ДИЗАЙНА И ВЕРСТКИ – РЕЗНИЧЕНКО Андрей Сергеевич, индивидуальный предприниматель, г. Москва, Российская Федерация
Контакты: e-mail: info@nanobuild.ru, ras77222@yandex.ru

РУКОВОДИТЕЛЬ ГРУППЫ ПО ВНЕШНИМ СВЯЗЯМ – ПИСАРЕНКО Жанна Викторовна, д-р экон. наук, профессор кафедры управления рисками и страхования экономического факультета Санкт-Петербургского государственного университета, г. Санкт-Петербург, Российская Федерация
Контакты: e-mail: info@nanobuild.ru, z.pisarenko@spbu.ru

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Учредитель и издатель – ООО «Центр Новых Технологий «Наностроительство», г. Королев, Московская область, Российская Федерация
Контакты: e-mail: l.a.ivanov@mail.ru

Адрес редакции: Российская Федерация, 125009, г. Москва, Газетный пер., дом 9, стр. 4
Контакты: e-mail: info@nanobuild.ru; **Сайт:** http://nanobuild.ru/

Дата выхода в свет № 2, Том 15, 2023: 20.04.2023 г.

ИЗДАЕТСЯ ПРИ ПОДДЕРЖКЕ

РОССИЙСКОЙ ИНЖЕНЕРНОЙ АКАДЕМИИ

МЕЖДУНАРОДНОЙ ИНЖЕНЕРНОЙ АКАДЕМИИ

УХАНЬСКОГО УНИВЕРСИТЕТА ТЕХНОЛОГИЙ (КИТАЙ)

ПЕКИНСКОГО ИНСТИТУТА ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ (КИТАЙ)

НАНОТЕХНОЛОГИИ В СТРОИТЕЛЬСТВЕ: научный Интернет-журнал 2023 • Том 15 • № 2

СОДЕРЖАНИЕ

ИЗДАТЕЛЬСКИЕ СВЕДЕНИЯ 94

СТРОИТЕЛЬНОЕ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ

Самченко С.В., Козлова И.В., Земскова О.В., Дударева М.О.

Методологическое обоснование выбора стабилизатора суспензий тонкодисперсных частиц титаната висмута 97

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ НАНОМАТЕРИАЛОВ

Хантимиров А.Г., Абдрахманова Л.А., Низамов Р.К., Хозин В.Г.

Исследование свойств наномодифицированных древесно-полимерных композитов на основе полиэтилена 110

ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ И ИЗДЕЛИЙ

Назаров В.Г., Иванов Л.А., Дедов А.В., Бокова Е.С., Статник Е.С.

Градиентные нетканые материалы с модифицированным поверхностным нанослоем для фильтрационной подготовки воды в строительстве 117

РАЗРАБОТКА НОВЫХ МАТЕРИАЛОВ

Славчева Г.С., Артамонова О.В., Котова К.С., Шведова М.А., Юров П.Ю.

Исследования факторов регулирования прочности адгезионного соединения «цементная матрица – армирующее волокно» в композитах для строительной 3D-печати 124

МЕЖДУНАРОДНОЕ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЕ СОТРУДНИЧЕСТВО

Уханьский технологический университет 134

ПРИМЕНЕНИЕ НАНОМАТЕРИАЛОВ И НАНОТЕХНОЛОГИЙ В СТРОИТЕЛЬСТВЕ

Юдаев П.А., Тамбура Б., Чистяков Е.М.

Антистатические полимерные материалы 139

Черкашина Н.И., Павленко В.И., Городов А.И., Рыжих Д.А., Форова Е.В.

Влияние лазерной обработки на композитные пленки с нанодисперсным SiO_2 152

Мазитова А.К., Сухарева И.А., Сидоров Г.М., Талипов Р.А., Аминова А.Ф.

Исследование метода очистки сточных вод производства древесно-стружечных строительных материалов в присутствии наноструктурного гетерогенного катализатора 164

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ УЧЕНЫХ И СПЕЦИАЛИСТОВ

Балыков А.С., Каледина Е.А., Володин С.В.

Прогнозирование прочности при сжатии и проектирование составов конструкционных легких бетонов с применением методов машинного обучения 171

ПУБЛИКАЦИОННАЯ ЭТИКА 187

ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРОВ 191

CONSTRUCTION MATERIAL SCIENCE

Original article
https://doi.org/10.15828/2075-8545-2023-15-2-97-109

CC BY 4.0

Methodological Substantiation of the choice for a stabilizer for bismuth titanate fine particles suspensions

Svetlana V. Samchenko, Irina V. Kozlova, Olga V. Zemskova, Marina O. Dudareva*
National Research Moscow State Civil Engineering University, Moscow, Russia
* Corresponding author: e-mail: modudareva@yandex.ru

ABSTRACT: Introduction. The current stage of the construction industry and building materials science development involves the introduction and widespread application of nano- and fine particles capable of improving the properties of traditional materials. However, it is necessary to provide stabilization of nano- and fine-dispersed components in the cement system. Plasticizing additives can be used as stabilizers. It is important to set their concentration. Therefore, the purpose of this study is outlined, which lays in the methodological substantiation the stabilizing effect of various types of plasticizers on the suspension of fine synthetic bismuth titanate used in the modification of cement systems, and the establishment of the limits of their optimal concentrations. **Materials and methods.** The research is aimed at establishing the limits of optimal concentrations of polycarboxylate and sulfonaphthalene formaldehyde plasticizers. The limits of plasticizers optimal concentrationsis determined withdye solubilization method, surface tension and conductometric methods, and studies on establishing the stabilizing effect of plasticizers on a bismuth titanate fine particles suspension. **Results and discussion.** To establish the limits of the optimal concentration capable of stabilizing fine particles of bismuth titanate in suspension, CMC is determined by the dye solubilization method, surface tension and conductometric methods. It is found that a polycarboxylate plasticizer is characterized by one CMC point, and a sulfonaphthalinformaldehyde plasticizer is characterized by two CMC points: CMC_1 and CMC_2. At CMC_1 point unstable spherical micelles are formed, which turn into stable ones at the CMC_2 point. At concentrations exceeding the CMC_2 value, polymorphic transformations of spherical micelles into non-spherical asymmetric micelles occur. The same can be traced for the polycarboxylate plasticizer CMC only in one stage. It can also be concluded that it is not reasonable to increase the plasticizer concentration above CMC for polycarboxylate plasticizer and above CMC_2 for sulfonaphthalinformaldehyde plasticizer, which is due to structural changes in the micelles of plasticizers. It is assumed that in order to stabilize bismuth titanate fine particles, it is necessary to choose the plasticizers concentration within the limits not exceeding the values of CMC for polycarboxylate plasticizer and CMC_2 for sulfonaphthalinformaldehyde plasticizer. **Conclusion.** Concluding results demonstrate the limits of optimal plasticizers concentrations for the stabilization of bismuth titanate fine particles suspension. For polycarboxylate plasticizer this range of concentrations is 1.1 – 1.5 g/l; for sulfonaphthalinformaldehyde plasticizer its 2.2 – 4.0 g/l.

KEYWORDS: fine admixture, plasticizer, bismuth titanate, critical micelle concentration, methodology, aggregative and sedimentation stability

FOR CITATION: Samchenko S.V., Kozlova I.V, Zemskova O.V, Dudareva M.O. Methodological Substantiation of the choice of a stabilizer for bismuth titanate fine particles suspensions. *Nanotechnologies in construction.* 2023; 15(2): 97–109. https://doi.org/10.15828/2075-8545-2023-15-2-97-109. – EDN: CIBCPP.

1. INTRODUCTION

In recent years the construction industry and construction materials science involve widespread application of nano- and fine particles that can improve the properties of traditional materials such as concrete, metal, glass, polymer, wood and ceramic materials and coatings: increase their strength characteristics, durability, frost resistance, corrosion resistance [1–5]. Nanomodification can also provide the materials with new unique properties: ability to self-cleaning and self-healing, energy efficiency, environmental friendliness [6, 7].

Scientists from different countries study the influence of metal nanoparticles, metal oxides and carbon nanosystems on structure formation of building materials and the dependence of their properties on structure formation [8–10].

One of the main tasks of nanochemistry in building materials science is the search and synthesis of nanoscale

© Samchenko S.V., Kozlova I.V, Zemskova O.V, Dudareva M.O., 2023

particles, structures and ultrafine materials, which are performed in two main ways. The first approach is "top-down" synthesis, resulting in crushing, grinding, ultrasonic dispersion, pyrolysis, mechanochemical grinding of macro-objects to nano scale. The second approach involves "bottom-up" synthesis of nano-objects, consisting in the organization of atoms and molecules into nano structured objects by, for example, chemical methods such as co-precipitation, sol-gel and hydrothermal synthesis [11].

Study aimed at improving concrete and cement systems properties is a priority task due to the fact that most constructive, anticorrosive, finishing and decorative products and materials are created on their basis. The introduction of nano- and ultrafine admixtures into the cement composite can promote the structure formation and enhance physico-mechanical characteristics of concrete and cement stone [12–15].

Key problem of cement stone modification with fine additives is the choice of the optimal method of introducing admixtures into the cement composite, which can be carried out by various ways, for example, during the joint grinding of clinker minerals and additives, as a dry component to the mineral binder or in the form of suspension instead of mixing water when obtaining cement mortar. However, there is a number of difficulties due to the fact that fine particles possess large specific surface area and excessive surface energy. Therefore fine particles have tendency to the agglomeration process, which prevents the uniform distribution of fine particles in the cement composite [5, 16, 17].

This problem can be solved by stabilizing the suspension of fine particles, which will be introduced into the the cement composite instead of mixing water, using stabilizers – organic high molecular surfactants with a amphiphilic structure of molecules having polar (hydrophilic) and nonpolar (hydrophobic) groups. Surfactants can adsorb on the surface of particles, provide the system aggregative and sedimentation stability and prevent the agglomeration and further sedimentation of particles, leading to the destruction of the dispersed system [4, 5, 18]. It is known that the stabilization of fine particles in water and water-polymer system is also promoted by ultrasonic processing of the suspension: ultrasonic vibrations contribute to a more active process of additional particle size reduction with the formation of new interfacial surfaces where surfactant molecules can adsorb, which ultimately leads to a more uniform distribution of fine particles in the volume of the water-polymer medium and, as a result, to a more uniform distribution of admixture particles in the cement composite matrix [4, 5, 19].

The modern construction industry offers a wide range of surfactants – plasticizing additives for cement materials, which are generally used to increase the workability of the concrete mixture while maintaining an optimal water-cement ratio, to prevent segregation of the concrete mixture and water separation, intensify the hydration processes of clinker minerals, contributing to the formation of a denser microstructure of cement stone with fewer pores. Plasticizers based on lignosulfonates, polymelamine and poly-naphthalene sulfonates, polycarboxylates, polyaryl esters are widely used. As a result of chemisorption, a gel-like film is formed on the surface of cement grains, where functional ionogenic groups of plasticizer macromolecules provide cement grains with the same charge, contributing to the electrostatic repulsion of particles, when long hydrocarbon radicals provide steric hindrance of cement particles, thus creating a stabilized colloidal system [20–21]. Similarly, the effect of plasticizers can be extended to the stabilization fine particles suspension of the admixture.

It's essential to note that the process of surfactants dissolution in water has its own features: up to a certain concentration, called the critical micelle concentration (CMC), the system is a molecular solution, and at concentrations exceeding this value – a colloidal system where plasticizer molecules are organized into associates – micelles. The characteristics of the micellar dispersed system prevent the process of stabilization of fine particles, both cement and admixture particles. If a water-polymer suspension of fine particles is prepared with the use of a superplasticizer at a concentration exceeding the CMC, the necessary stabilization and dispersion of the admixture particles and cement grains will not be achieved [22].

Therefore, when choosing the type of stabilizing surfactant for the admixture fine particles suspension, it is necessary to take into account not only the type of plasticizer, but also its concentration. Consequently, the purpose of the work was formulated, concerning the methodological substantiation of the stabilizing effect of various plasticizers on the suspension of fine synthetic bismuth titanate used in the modification of cement systems, and the establishment of plasticizers optimal concentrations.

2. MATERIALS AND EXPERIMENTAL METHODS

Two types of plasticizers were chosen as the objects of the study: polycarboxylate plasticizer Melflux 5581F (BASF, Germany) and sulfonaphthalinformaldehyde plasticizer C-3 (Russia). These plasticizers are considered as stabilizers for suspensions of fine bismuth titanate admixture, and will be further designated Sp_1 – polycarboxylate-based plasticizer; Sp_2 – sulfonaphthalinformaldehyde-based plasticizer.

The effect of plasticizers will be evaluated on the stabilization of bismuth titanate $Bi_4Ti_3O_{12}$ fine admixture suspension, synthesized on the basis of the TiO_2–Bi_2O_3

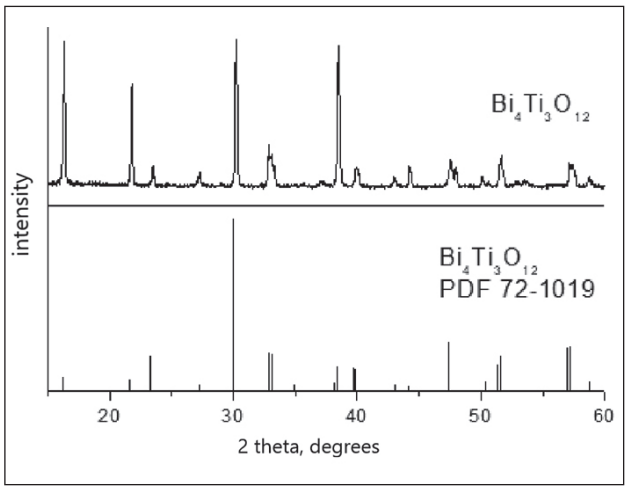


Fig. 1. **XRD phase analysis of admixture samples**

system (79.5% Bi_2O_3 – 20.5% TiO_2) by solid-state reaction.

The solid-state synthesis of the admixture was carried out as follows: the initial oxides were calcined in a muffle furnace to remove sorbed water and carbon dioxide, weighed on analytical scales in quantities calculated according to the reaction equation (1), ground in an agate mortar with the addition of isopropyl alcohol to improve homogenization, pressed into pellets and annealed in a muffle furnace with intermediate grindings in the temperature range 650–800°C, the total annealing time is 24 hours. In accordance with the XRD analysis data, single-phase samples corresponding to the pure phase of bismuth titanate were obtained (Fig. 1).

$$2Bi_2O_3+3TiO_2 \rightarrow Bi_4Ti_3O_{12}. \quad (1)$$

Distilled water (pH = 5.5) was used as a model dispersed medium for the obtained fine bismuth titanate admixture.

Due to the fact that fine particles in the suspension tend to aggregation and sedimentation processes, it's necessary to stabilize the suspension and to determine the optimal concentration of the stabilizing component. Thus, the subject of the study is the methodology of choosing the optimal stabilizers concentration for the suspension of bismuth titanate fine particles and confirming the correctness of establishing the optimal concentration by statistical processing of the experimental results.

The research methodology includes:

– determination of surface-active properties and protective number of plasticizers;
– setting the limits of optimal concentrations to achieve a stabilizing effect on the admixture fine particles.

The methodology of surface-active properties research includes the determination of the surface tension and Gibbs adsorption of plasticizers solutions and the establishment of CMC with further determination of optimal stabilizers concentrations range.

The determination of surface tension and Gibbs adsorption was carried out according to the method described in [5].

To select the optimal range of stabilizer concentrations, CMC was established by the solubilization of organic dye method, surface tension and conductometric methods.

The organic dye solubilization method is based on the determination of CMC by visual assessment of the fluorescence change of the Rhodamine 6G dye (Fig. 2) in molecular true solution and micellar solutions.

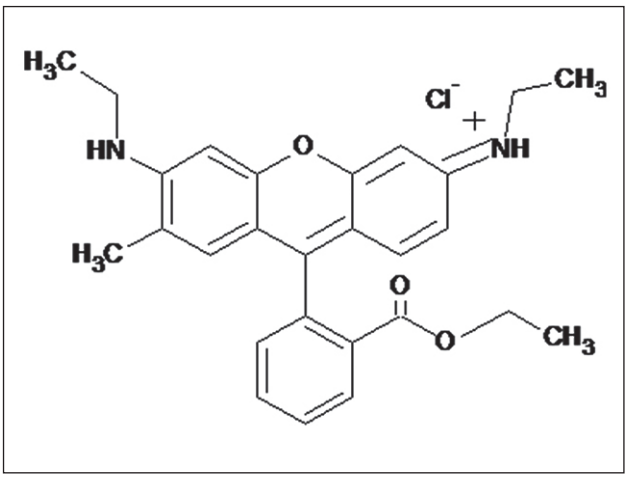


Fig. 2. **Structure of the Rhodamine 6G cationic dye**

The determination of the surface tension by is based on comparing the number of droplets of the test solution and the standard liquid (distilled water) flowing from the burette.

For highly diluted plasticizer solutions the surface tension was calculated by the formula:

$$\sigma(\text{plasticizer}) = \sigma(H_2O) \cdot \frac{n(H_2O)}{n(\text{plasticizer})}, \quad (2)$$

where σ(plasticizer) is the surface tension of the investigated surfactant solution, N/m;

$\sigma(H_2O)$ is the surface tension of the solvent, N/m;

$n(H_2O)$ is the number of solvent droplets;

n(plasticizer) is the number of droplets of the investigated surfactant solution.

According to the obtained data, isotherms of the surface tension were plotted. The CMC corresponds to the intersection of liner area with minimal surface tension and the slope where surface tension declines.

Measurements of the electrical conductivity of the plasticizers solutions using a conductivity meter (Fig. 3) were carried out as follows: solutions of plasticizers of various concentrations were prepared, transferred into the



Fig. 3. **Measurement of the plasticizer solution electrical conductivity using a conductivity meter**

beakers at a level of 3–4 cm; the device was immersed in the solution and the data was taken.

According to the obtained data, graphs log electrical conductivity versus log concentration were plotted, the CMC were determined graphically by the bends on the curve.

The work focuses on the stabilization of fine particles. An indicator of the protective effect of the stabilizer is a protective number, which indicates the minimum amount of substance required to stabilize a unit volume of the suspension.

The protective number S (g/l) is calculated by the following formula (3):

$$S = C_{st} \cdot V_{pr}/V, \quad (3)$$

where C_{st} is the concentration of the stabilizer solution, g/l;

V_{pr} – volume of stabilizer solution, ml;

V is the volume of the suspension, ml.

The phase composition of the admixture was determined by X-ray diffraction phase analysis (XRD DRON–3 diffractometer, Cu-K_a radiation, λCu-K_a = 1.54056 Å). The rotation speed of the counter when shooting was 2 degrees / min. Diffractograms were taken in the range of angles $2\theta = 0.05^o$ and exposure time $\tau = 5$ sec.

The adsorption process of stabilizer molecules on admixture particles was confirmed by IR spectroscopy (Nicolet iS10 IR Fourier spectrometer, spectral range of 3200 – 600 cm^{-1} in KBr pellets).

3. RESULT AND DISCUSSION

To obtain a dense and strong structure of cement stone, as well as to provide a number of other useful properties (biocidal, photocatalytic, etc.), fine admixtures are introduced into the cement system. However, it is necessary to achieve uniform distribution of fine particles in the cement system, that is why it's essential to focus on stabilization of fine particles, for example, by the introduction stabilizers -organic polymer ionogenic plasticizing additives. To achieve the maximum stabilizing effect of the plasticizer, it is necessary to establish its optimal concentration, which shouldn't exceed CMC. If true molecular solution of a plasticizer transforms into associative mecellar colloidal system, the stabilization of the admixture particles won't occur.

There are various methods of fixing the CMC point, which are based on a abrupt change in the physico-chemical characteristics of the system in this area, associated with the transition of a true solution into a colloidal ultramicroheterogenic system – sol, at which a new phase is formed. CMC is often determined by changes in the surface tension of the surfactant solution, electrical conductivity, optical properties of the system (turbidity, light scattering, refractive index), viscosity.

In this work, a visual method for assessing the color change of the organic dye (solubilization method), surface tension and conductometric methods were used to determine the CMC of plasticizers Sp_1 and Sp_2.

At the first stage, the CMC was evaluated using a visual assessment of change in the fluorescence of the Rhodamine 6G dye. This method is based on the registration of the color change of the dye solution in the true and micellar surfactant solution. Below the CMC value the surfactant is a true solution, its coloring with the addition of Rhodamine 6G has one shade. Micelles begin to form above the CMC value and the dye is introduced into the micelles, while the color of the solution changes.

To determine the CMC, a series of plasticizer solutions were prepared on distilled water (Table 1) by diluting the initial concentration twice.

The initial concentrations were was 2.5 g/l for Sp_1, 10 g /l for Sp_2. The solutions of plasticizers were transparent without visible turbidity. Concentrations of 15, 8, 6 g/l were additionally prepared for Sp_2. 5 ml of solutions were transferred into clean test tubes and 5 ml of Rhodamine 6G solution with a concentration of $2 \cdot 10^{-5}$ mol/l was pipetted into each tube, after which the dye color transition from red to yellow (increased fluorescence) was observed at concentrations of 0.63–1.3 g/l (Fig. 4).

Table 1
Concentrations of plasticizer solutions

Stabilizer	Stabilizers solutions concentrations, g/l
Sp_1	2,5; 2; 1,5; 1,3; 1,13; 1; 0,89; 0,76; 0,63; 0,31; 0,16; 0,078; 0,039
Sp_2	15; 10; 8; 6; 5; 4; 2,5; 1,25; 0,625; 0,321; 0,156; 0,078

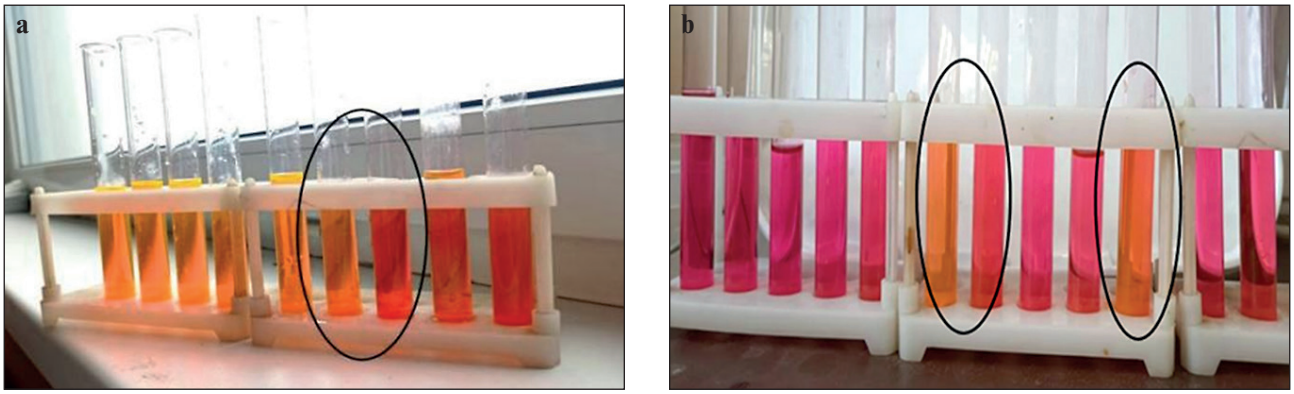


Fig. 4. **Color transition of Rhodamine-6G in solutions of Sp_1 (a) and Sp_2 (b)**

To specify the CMC value, four plasticizer solutions were further prepared from the concentration range of 0.63 g/l (solution a) and 1.3 g/l (solution b) (Table 2):

According to the results of studies using the dye solubilization method from Fig. 4, it was found that the color transition of Rhodamine 6G is observed in a solution with a concentration of 1.0 g/l for Sp_1 (Fig. 4a), and in two solutions for the stabilizer Sp_2 2.5–4 g/l and 8 g/l (Fig. 4b). Consequently, these concentrations are the CMC of these stabilizers.

The determination of the accuracy of the CMC determination using this method was evaluated by statistical data processing with a confidence probability of 0.95 and a sample of 6 definitions (Tables 3–4).

From Tables 3–4, the following conclusions can be drawn:

– for Sp_1, the confidence interval of CMC ranges from 0.97–1.07 g/l; for Sp_2, the confidence interval of CMC_1 ranges from 2.23–3.77 g/l; CMC_2 ranges from 7.52–9.15 g/l;
– since the coefficient of variation for the CCM point of the stabilizer Sp_1 does not exceed 10%, the confidence interval in the range of 0.97–1.07 g/l can be considered reliable;
– since the coefficient of variation for the points CMC_1 of the stabilizer Sp_2 significantly exceeds 10%, the confidence intervals calculated from the initial data cannot be considered reliable.

Discarding not suitable values, we get the following results for Sp_2:

– CMC_1 is 2.5 g/l;
– since the coefficient of variation for CMC_2 point of the stabilizer Sp_2 does not exceed 10%, the confidence interval in the range of 7.52–9.15 g/l can be considered reliable.

Although this method couldn't be assumed accurate, it nevertheless provides primary assessment of the concentration range where CMC point is located. The dye solubilization method clearly showed that one point of CMC is characteristic for Sp_1 (within 0.97–1.07 g/l),

Table 2
Series of plasticizer solutions to refine the CMC

№ of tube	Plasticizer solution volume, ml		Specified concentration of a-solution, g/l
	C(a) = 0,63 g/l	C(b) = 1,3 g/l	
1	1	4	1.8
2	2	3	1.6
3	3	2	1.4
4	4	1	1.2

Table 3
Statistical data processing on the method of dye solubilization for plasticizer Sp_1

n	X	$\bar{X}$	S^2	Sx	Sr	$S\bar{x}$	δ	$\bar{X}-\delta$	$\bar{X}+\delta$	σ	Q
1	1	1.02	0.002834	0.05323	0.052	0.0217	0.05324	**0.97**	**1.0749**	**5.2116**	0
2	1										0
3	1										0
4	1										0
5	1										1
6	1.13										–

where X is the CMC, g/l; S is the variance; Sx is the standard deviation of an individual result; Sr is the relative standard deviation; $S\bar{x}$ is the standard deviation of the arithmetic mean; $\dot{X}\pm\delta$ is the confidence interval; σ is the coefficient of variation; Q – is the Q-criterion

Table 4
Statistical data processing on the dye solubilization method for the plasticizer Sp_2

$X_{1,2}$	n	X	$\bar{X}$	S^2	Sx	Sr	$S\bar{x}$	δ	$\bar{X}-\delta$	$\bar{X}+\delta$	σ	Q
X_1	1	2.5	3.0	0.6	0.7746	0.2582	0.3162	0.7748	**2.2252**	**3.7748**	**25.82**	0
	2	2.5										0
	3	2.5										0
	4	2.5										1
	5	4										0
	6	4										–
X_2	1	8	8.33	0.6667	0.8165	0.09798	0.3333	0.8167	**7.5167**	**9.1500**	**9.8**	0
	2	8										0
	3	8										0
	4	8										0
	5	8										1
	6	10										–

where X_1 is CMC_1; X_2 is CMC_2

and two CMC points for Sp_2:(CMC_1 is 2.5 g/l, CMC_2 is within 7.52–9.15 g/l). This fact indicates that micelle formation in the solution of the stabilizer Sp_2 occurs in several stages, which correspond to several CMC points. CMC_1 = 2.5 g/l probably corresponds to the concentration at which spherical micelles are formed. At concentrations exceeding this value (CMC_2 in the range of 7.52–9.15 g/l), polymorphic transformations occur in the micellar dispersed system: spherical associates are transformed into cylindrical and disc-shaped. The same thing can be traced for the plasticizer Sp_1, only in one stage. Therefore, it is unacceptable to add a plasticizer above the CMC for the plasticizer Sp_1 and above the CMC_2 of the plasticizer Sp_2, which is due to structural changes in the micelles of plasticizers. Thus, it is assumed that in order to stabilize fine particles of bismuth titanate, it is necessary to select concentrations of plasticizers within the limits not exceeding the values of CMC for Sp_1 and CMC_1 for Sp_2.

The next method that will be considered in this study is the surface tension method, which makes it possible to determine the CMC values of plasticizer solutions, to establish their surface tension and Gibbs adsorption. A series of solutions from Table 1 were used for this method.

The data obtained from this method surface tension data allowed us to plot isotherms of the surface tension of the plasticizer in σ-C^{υ} coordinates (Fig. 5), where υ is the stoichiometric coefficient of the electrolyte. For plasticizers Sp_1 and Sp_2, υ is 2, because the number of positive and negative ions of plasticizers are equal to 1.

According to the bends on the isotherms the CMC points for Sp_1 and Sp_2 were determined. As well as in

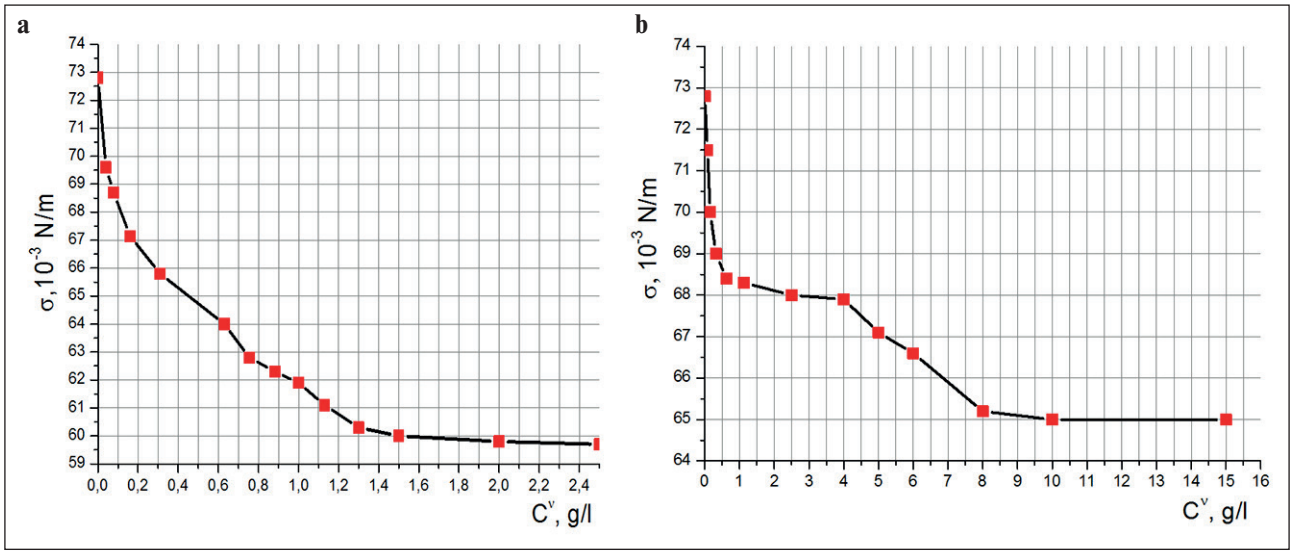


Fig. 5. **Isotherms of the surface tension of the plasticizers in σ-C^v coordinates:** a) Sp_1; b) Sp_2

the dye solubilization method, there is one CMC point for Sp_1, which is within the values of 1.3–1.5 g/l and two CMC points of for Sp_2: CMC_1 is2.5 g/l; CMC_2 is 8–9 g/l.

The determination of the accuracy of the CMC determination using this method was evaluated by statistical data processing with a confidence probability of 0.95 and a sample of 6 definitions (Tables 5–6).

From Tables 5–6, the following conclusions can be drawn:

– for Sp_1, the confidence interval of CMC ranges from 1.28–1.44 g/l; for Sp_2 the confidence interval of CMC_1 ranges from 2.29–2.55 g/l; CMC_2 ranges from 7.83–8.67 g /l.
– as the coefficient of variation for CMC points of Sp_1 and Sp_2 does not exceed 10%, all confidence variants could be considered reliable.

From the isotherms presented in Figure 5, calculations were carried out to plot Gibbs adsorption isotherms for these ionnogenic surfactants as Γ versus C^v (Figure 6).

The isotherms shown in Fig. 6. show that the maximum Gibbs adsorption for Sp_1 is 3.1 mol/m^2, for Sp_2 the Gibbs adsorption has two limit values Γ' =2.0 mol/m^2 and Γ = 3.1 mol/m^2.

Probably, in this case, unstable spherical micelles of the plasticizer Sp_2 were formed at first stage with further self-dispersion, which leads to a destruction of the initial adsorption layer on the interface. During the transition from unstable spherical micelles to stable ones with subsequent polymorphic transformations in the micellar system and the formation of stable cylindrical and disc-shaped associates, a more stable adsorption layer corresponding to the limit value of Γ = 3.1 mol/m^2 is formed.

These studies of the plasticizers surface-active properties suggest that plasticizers molecules adsorb on the water-air interface, and can also form gel-like films on the surface of fine particles of bismuth titanate.

Further, the CMC for plasticizers was determined by a conductometric method, which is also suitable for determining the CMC of ionogenic surfactants. This method of CMC determination is based on a change in the electrical conductivity of solutions in the area of micellar solution formation. The conductivity values for a series of plasticizer concentrations were measured using

Table 5
Statistical processing of surface tension method data for Sp_1

n	X	$\bar{X}$	S^2	Sx	Sr	$S\bar{x}$	δ	$\bar{X}-\delta$	$\bar{X}+\delta$	σ	Q
1	1.3	1.3583	0.006417	0.08010	0.05897	0.0327	0.08012	**1.2782**	**1.4384**	**5.90**	0
2	1.3										0
3	1.35										0.25
4	1.35										0.25
5	1.4										0.5
6	1.5										–

Table 6
Statistical processing of surface tension method data for plasticizer Sp_2

$X_{1,2}$	n	X	$\overline{X}$	S^2	Sx	Sr	$S\overline{x}$	δ	$\overline{X}-\delta$	$\overline{X}+\delta$	σ	Q
X_1	1	2.25	2.4167	0.01667	0.1290	0.0534	0.0527	0.1291	**2.2875**	**2.5458**	**5.34**	0
	2	2.25										1
	3	2.5										0
	4	2.5										0
	5	2.5										0
	6	2.5										–
X_2	1	8	8.25	0.175	0.4183	0.0507	0.1709	0.418417	**7.831583**	**8.668417**	**5.07**	0
	2	8										0
	3	8										0
	4	8										0.5
	5	8.5										0.5
	6	9										–

where X_1 is CMC_1; X_2 is CMC_2

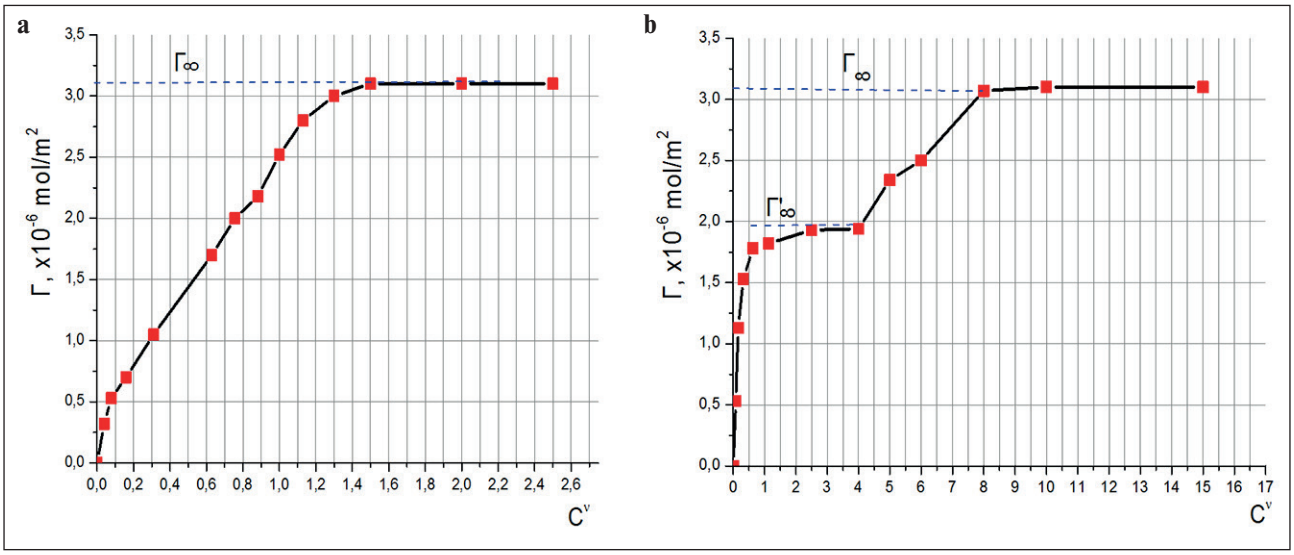


Fig. 6. **Isotherms of Gibbs adsorption in Γ–C^v coordinates:** a) Sp_1; b) Sp_2

a conductivity meter according to Table 1 and logarithmic graphs lg (ϰ) = f (lg C) for Sp_1 and Sp_2 were plotted (Fig. 7), the CMC of the plasticizers were determined from the bends of curves.

Based on the bends in the graphs from Fig. 7, the CMC points for Sp_1 and Sp_2 were determined. As well as in the previous methods of dye solubilization and surface tension method, there is one point of CMC for Sp_1, which is equal to 1.5 g/l and two points of CMC for Sp_2: CMC_1 = 2.5 g/l and CMC_2 = 8 g/l.

The determination of the accuracy of the CMC determination using this method was evaluated by statistical data processing with a confidence probability of 0.95 and a sample of 6 definitions (Tables 7–8).

From Tables 7–8, the following conclusions can be drawn:

– as or Sp_1, the confidence interval of CMC ranges from 1.4–1.5 g/l; for Sp_2, the confidence interval of CMC_1 ranges from 2.22–2.52 g/l; CMC_2 ranges from 7.82–8.85 g/l.
– because the coefficient of variation for CMC points of stabilizers Sp_1 and Sp_2 does not exceed 10%, then all confidence intervals can be considered reliable.

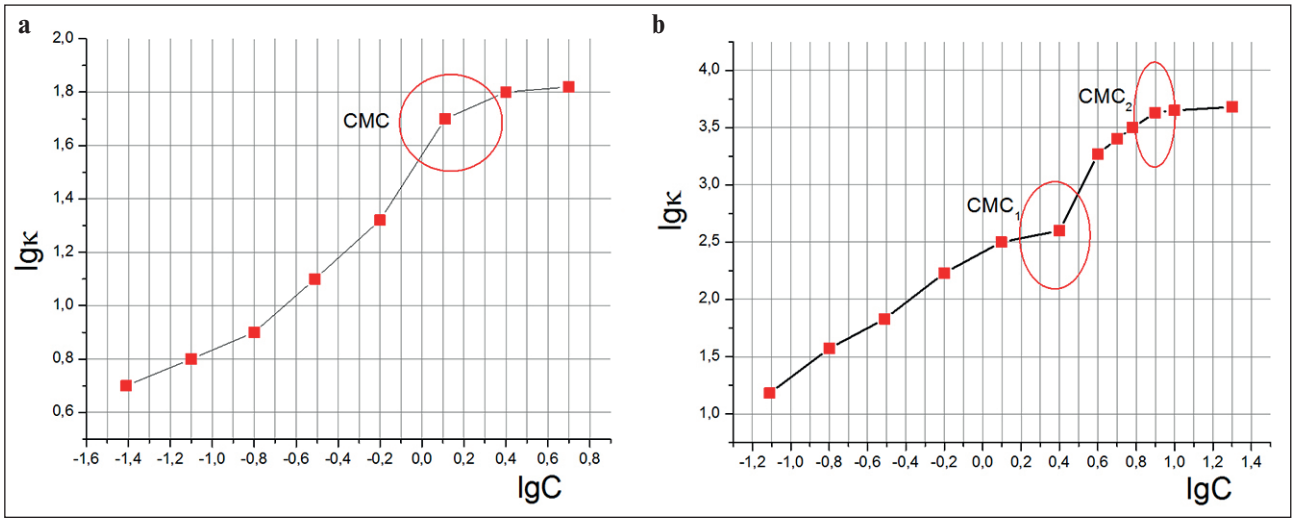


Fig. 7. **Dependence of electrical conductivity on the concentration of plasticizer solutions:** a) Sp_1; b) Sp_2

Table 7

Statistical data processing of conductometric method for Sp_1

n	X	$\bar{X}$	S^2	Sx	Sr	$S\bar{x}$	δ	$\bar{X}$– δ	$\bar{X}$+ δ	σ	Q
1	1.4	1.45	0.003	0.05477	0.0378	0.02236	0.05478	**1.3952**	**1.5048**	**3.79**	0
2	1.4										0
3	1.4										1
4	1.5										0
5	1.5										0
6	1.5										–

Table 8

Statistical data processing of conductometric method for Sp_2

$X_{1,2}$	n	X	$\bar{X}$	S^2	Sx	Sr	$S\bar{x}$	δ	$\bar{X}$– δ	$\bar{X}$+ δ	σ	Q
X_1	1	2.2	2.3667	0.02267	0.1506	0.06361	0.06146	0.150585	**2.216082**	**2.517252**	**6.36**	0
	2	2.2										0.3
	3	2.3										0.7
	4	2.5										0
	5	2.5										0
	6	2.5										–
X_2	1	8	8.3333	0.2667	0.5164	**0.06197**	0.2108	0.5165	**7.8168**	**8.8498**	**6.20**	0
	2	8										0
	3	8										0
	4	8										0.5
	5	9										0.5
	6	9										–

where X_1 is CMC_1; X_2 is CMC_2

To establish the concentration of the plasticizer required to protect bismuth titanate suspensions from coagulation, plasticizers Sp_1 and Sp_2 were introduced into a dispersed medium containing 5% of admixture in the quantities presented in Table 1. The suspensions were transferred into 100 cm^3 cylinders to monitor the sedimentation process of stabilized admixture particles. The stabilization process was monitored until complete sedimentation of the particles (II period of particle sedimentation). The obtained experimental results are summarized in Tables 9 and 10.

From the data given in Tables 9, 10, it follows that when plasticizers are introduced into the bismuth titanate-water system, the aggregate and sedimentation stability of bismuth titanate suspensions increases. The obtained results allowed us to establish a protective number, which ranges from 1.47 to 2.25 for Sp_1 (0.00147–0.00225 g/l) and from 6.25 to 16 (0.00625–0.016 g/l) for Sp_2, which allows to calculate the required amount of plasticizer to stabilize suspensions of bismuth titanate.

Optimal limits of plasticizer concentrations have been established to stabilize fine particles of bismuth titanate. The optimal concentration of Sp_1 for the stabilization of bismuth titanate fine particles is 1.1–1.5 g/l, the optimal concentration of Sp_2 is 2.5–4.0 g/l. Further increase in Sp_2 concentration is not reasonable, and when added in quantities above 10 g/l, there is even a slight decrease in the stabilizing effect of this plasticizer, which is associated with a change in its micellar properties and the formation of non-spherical asymmetric micelles. As a result, the suspension is destabilized,the process of its destruction is accompanied by sedimentation of both plasticizer and bismuth titanate fine particles.

The studies on determination of optimal concentrations of two types of plasticizers for the stabilization of bismuth titanate fine particles suspensions by different methods demonstrate good convergence of results, which indicates the correctness of the studies and the possibility of using these methods for the selection of the stabilizer optimal concentration. Results, obtained by complex research from dye solubilization method, surface tension and conductometric methods, as well as by establishing the plasticizers stabilizing effect on a suspension of bismuth titanate fine particles, the limits of optimal concentrations of plasticizers were determined: for Sp_1 – 1.1–1.5 g/l; for Sp_2 – 2.2–4.0 g/l.

The results of IR spectroscopy confirms the stabilizing effect of plasticizers on bismuth titanate fine particles (Fig. 8). Figure 8 shows IR spectra of pure plasticizer Sp_1, a finely dispersed admixture of bismuth titanate after ultrasonic processing and a complex additive containing a suspension of bismuth titanate stabilized by ultrasonic processing and plasticizer Sp_1.

The general type of the bismuth titanate IR spectra is characteristic of perovskite–like structures: absorption bands in the region of 600 and 800 cm^{-1}, correspond to the stretching vibrations of the Ti–O bond in TiO_6 octahedron and tetrahedral TiO_4 groups.

Table 9
Sedimentation stability of bismuth titanate suspension stabilized by Sp_1

Parameter	№ of cylinder												
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Concentration of stabilizer, g/l	0.039	0.078	0.16	0.31	0.63	0.76	0.89	1.0	1.13	1.3	1.5	2.0	2.5
Protective number, $*10^{-3}$g/l	0.0015	0.006	0.03	0.10	0.40	0.58	0.79	1.0	1.47	1.69	2.25	4.00	6.25
Time of complete settling of bismuth titanate particles, h-min	1-20	1-40	2-20	3-10	3-40	3-50	4-10	4-50	5-00	5-00	5-00	5-00	5-00

Table 10
Sedimentation stability of bismuth titanate suspension stabilized by Sp_2

Parameter	№ of cylinder											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Concentration of stabilizer, g/l	0.078	0.156	0.321	0.625	1.25	2.5	4.0	5.0	6.0	8.0	10.0	15.0
Protective number, $*10^{-3}$g/l	0.006	0.024	0.01	0.39	1.56	6.25	16	25	36	64	100	225
Time of complete settling of bismuth titanate particles, h-min	0-50	1-30	2-00	2-50	3-20	4-50	4-50	4-50	4-50	4-50	4-30	3-50

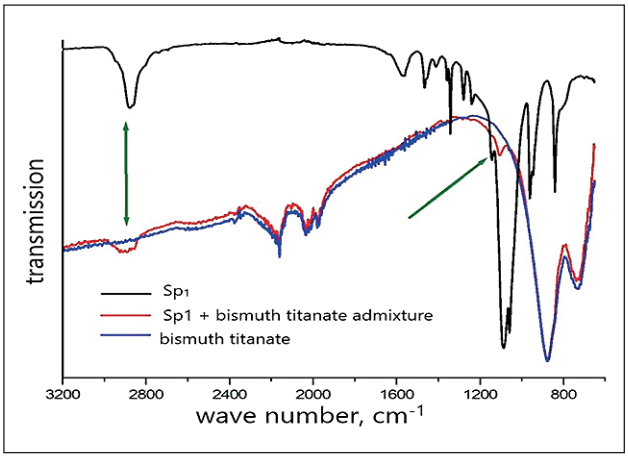


Fig. 8. **IR spectra of Sp_1, pure bismuth titanate and complex admixture**

The band in the region of 2800 cm^{-1} corresponds to the stretching vibrations of the C=O group, the medium intensity band in the region of 1450 cm^{-1} corresponds to the bending vibrations of the OH bond in the hydroxyl group, 1400–1300 cm^{-1} to the vibrations of the C–H bonds, the most intense absorption band corresponds to the stretching vibrations of the C–O bond, a wide band in the region of 2500 cm^{-1} and an average intensity band of about 950 cm^{-1} corresponds to vibrations of hydroxyl group.

It is noticeable that on the IR spectra of an admixture with a plasticizer after ultrasonication, in addition to bands corresponding to perovskite structures, low-intensity bands corresponding to the most intense bands of the plasticizer appear, which indicates the adsorption of the plasticizer on the surface of bismuth titanate particles. This is a necessary condition for the stabilization of suspensions of the admixture.

The studies allow the authors to evaluate the stabilizing effect of plasticizers on a fine admixture with its subsequent application for cement systems. Modification of cement systems with fine bismuth titanate improves a number of cement stone characteristics, such as strength and density of the structure, corrosion resistance, etc.

CONCLUSIONS

To stabilize bismuth titanate fine particles, the authors carried out a research methodology aimed at establishing optimal concentrations of stabilizers – polycarboxylate and sulfonaphthalene formaldehyde plasticizers. The research methodology for determining the optimal concentration of plasticizers included method of organic dye solubilization, surface tension and conductometric methods, that allow to determine the CMC and to set the limits of optimal concentrations.

The conducted experiments have shown good convergence of the research results. When determining CMC by organic dye solubilization, surface tension and conductometric methods, it was found that one CMC point is characteristic of a polycarboxylate-based plasticizer, and two CMC points are characteristic of a sulfonaphthalinformaldehyde-based plasticizer: CMC_1 and CMC_2.

At CMC_1 unstable spherical micelles are formed, at the CMC_2 point micelles become stable. At concentrations exceeding the CMC_2 value, polymorphic transformations occur in the micellar dispersed system: spherical associates are transformed into cylindrical and disc-shaped. The same can be traced for the polycarboxylate plasticizer CMC only in one stage. These results demonstrate that it is not reasonable to increase the concentration of plasticizer above CMC for polycarboxylate plasticizer Sp_1 and above CMC_2 for sulfonaphthalinformaldehyde plasticizer Sp_2, which is due to structural changes in the plasticizers micelles.

Therefore, it is assumed that in order to stabilize bismuth titanate fine particles it is necessary to select a concentration of plasticizers within the limits not exceeding the values of CMC for polycarboxylate plasticizer Sp_1 and CMC_2 for sulfonaphthalinformaldehyde plasticizer Sp_2.

Total results obtained in the current work establish the limits of optimal concentrations of plasticizers for the stabilization of bismuth titanate fine particles suspension. For polycarboxylate plasticizer, the limit of optimal concentrations is 1.1–1.5 g/l; for sulfonaphthalinformaldehyde plasticizer – 2.2–4.0 g/l.

REFERENCES

1. Cai J., Ran Q., Ma Q., Zhang H., Liu K., Zhou Y., Mu S. Influence of a Nano-Hydrophobic Admixture on Concrete Durability and Steel Corrosion. *Materials*. 2022; 15: 1-11. https://doi.org/10.3390/ma15196842

2. Szostak B., Golewski G.L. Effect of Nano Admixture of CSH on Selected Strength Parameters of Concrete Including Fly Ash. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2018; 1-6. https://doi.org/10.1088/1757-899X/416/1/012105

3. Danoglidis P. A., Falara M. G., Maglogianni M., Konsta-Gdoutos M. S. Scalable processing of cementitious composites reinforced with carbon nanotubes (CNTS) and carbon nanofibers (CNFS). *Nanotechnologies in Construction*: *A Scientific Internet-Journal*.2019;11(1): 20-27. https://doi.org/10.15828/2075-8545-2019-11-1-20-27

4. Kozlova I., Zemskova O., Semenov V., Stepina I. Effect of Nano-Aluminum Component on the Cement Properties. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2021; 1-6. https://doi.org/10.1088/1757-899X/1079/3/032071

5. Kozlova I., Samchenko S., Zemskova O. Physico-Chemical Substantiation of Obtaining an Effective Cement Composite with Ultrafine GGBS Admixture. Buildings. 2023: 13(4): 1-36. https://doi.org/10.3390/buildings13040925

6. Tjukavkina V.V. Aspekty ispol'zovanija nanodispersnyh titanosilikatnyh dobavok v sostave cementnoj kompozicii. *Trudy Kol'skogo nauchnogo centra RAN. Serija: Estestvennye i gumanitarnye nauki*. 2022; 1(2): 75-82. https://doi.org/10.37614/2949-1185.2022.1.2.009

7. Lastovka A.V., Danchenko T.V., Petuhova I.Ja., Poljakov I.A. Nanotehnologii v oblasti proizvodstva betona. Izvestija vuzov. *Investicii. Stroitel'stvo. Nedvizhimost'*. 2022; 12. 3(42): 338-349. https://doi.org/10.21285/2227-2917-2022-3-338-349

8. Huseien G.F. A Review on Concrete Composites Modified with Nanoparticles. *Journal of Composites Science*. 2023; 7(67). https://doi.org/10.3390/jcs7020067

9. Kopanica N.O., Dem'janenko O.V., Kulikova A.A., Samchenko S.V., Kozlova I.V., Luk'janova N.A. Vlijanie sposobov aktivacii na strukturno-tehnologicheskie harakteristiki nanomodificirovannyh cementyh kompozicij. *Nanotehnologii v stroitel'stve: nauchnyj internet-zhurnal*. 2022; 14(6): 481-492. https://doi.org/10.15828/2075-8545-2022-14-6-481-492

10. Jarolím T., Brozovsky J., Šácha D., Pizurova N. Influence of CNT Addition to the Frost Resistance of Concrete. *Key Engineering Materials*. 2018; 760: 30-34. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.760.30

11. Abid N., Khan A.M., Shujait S., Chaudhary K., Ikram M., Imran M., Haide J., Khan M., Khan Q., Maqbool M. Synthesis of nanomaterials using various top-down and bottom-up approaches, influencing factors, advantages, and disadvantages: A review. *Advances in Colloid and Interface Science*. 2022; 300. https://doi.org/10.1016/j.cis.2021.102597

12. Aleksandrova O.V., Nguen Dyk Vin' Kuang, Bulgakov B.I. *Vlijanie mineral'nyh dobavok na korrozionnuju stojkost' stal'noj armatury v zhelezobetonnyh konstrukcijah. Stroitel'nye materialy.* 2023; 1(2): 69-75. https://doi.org/10.31659/0585-430X-2023-810-1-2-69-75

13. Tkach E.V., Temirkanov R.I., Tkach S.A. Kompleksnoe issledovanie modificirovannogo betona na osnove aktivirovannogo mikrokremnezema sovmestno s mikroarmirujushhim voloknom dlja povyshenija jekspluatacionnyh harakteristik. Izvestiya Tomskogo politekhnicheskogo universiteta. *Inziniring Georesursov*. 2021; 332 (5): 215-226. https://doi.org/10.18799/24131830/2021/5/3204

14. Koleda E.A., Leonovich S.N., Zhdanok S.A., Polonina E.N., Budrevich N.A. Fiziko-mehanicheskie svojstva betona srednej prochnosti modificirovannogo uglerodnoj nanostrukturirovannoj dobavkoj. *Vestnik Povolzhskogo gosudarstvennogo tehnologicheskogo universiteta. Serija*: *Materialy. Konstrukcii. Tehnologii*. 2018; 2: 24-34

15. Beskopylny A., Shcherban E., Stel'makh S., Mailyan L., Meskhi B., Evtushenko A., Varavka V., Beskopylny N. Nano-Modified Vibrocentrifuged Concrete with Granulated Blast Slag: The Relationship between Mechanical Properties and Micro-Structural Analysis. *Materials*. 2022; 15(12). https://doi.org/10.3390/ma15124254

16. Krishnaveni C.,Selvan S. Nano-alumina incorporation into concrete by various methods. *Materials Today: Proceedings*. 2022; 68(9). https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.08.139

17. Oliveira L., Ukei M., Barreto L. Characterization and stabilization of nano-metakaolin colloidal suspensions. *Powder Technology*. 2021; 383. https://doi.org/10.1016/j.powtec.2021.01.024

18. Ljashenko D.A., Perfilov V.A., Vesova L.M. Melkozernistyj nanomodificirovannyj beton. *Inzhenernyj vestnik Dona*. 2022; 10

19. Huzin A.F., Gabidullin M.G., Rahimov R.Z., Gabidullina A.N., Stojanov O.V. Modifikacija cementnyh kompozitov uglerodnymi nanotrubkami. *Vestnik Kazanskogo tehnologicheskogo universiteta*. 2013; 5: 115-118

20. Agzamov F.A., Davletshin R.F., Beljaeva E.V. Mehanizm dejstvija plastifikatorov v tamponazhnyh rastvorah. *Neftegazovoe delo*. 2017; 15(2): 8-13

21. Samchenko, S.V., Egorov E.S., Abramov M.A. Osobennosti povtornogo ispol'zovanija cementnyh suspenzij pri realizacii tehnologii reciklinga betonnyh smesej. *Vestnik MGSU*. 2021; 16(12): 1573-1581. https://doi.org/10.22227/1997-0935.2021.12.1573-1581

22. Gorbach P.S., Shherbin S.A. Nauchno obosnovannyj vybor penoobrazovatelja i ego koncentracii. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo arhitekturno-stroitel'nogo universiteta*. 2012; 4(37): 191-199.

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Svetlana V. Samchenko – Dr. Sci. (Eng.), Professor, Head of the Department of Construction Materials Science, National Research University Moscow State University of Civil Engineering, Moscow, Russia, samchenko@list.ru, https://orcid.org/0000-0002-3523-593X

Irina V. Kozlova – Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor, Associate Professor of the Department of Construction Materials Science, National Research University Moscow State University of Civil Engineering, Moscow, Russia, iv.kozlova@mail.ru, https://orcid.org/0000-0001-8269-5624

Olga V. Zemskova– Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor, Associate Professor of the Department of Building Materials Science, National Research University Moscow State University of Civil Engineering, Moscow, Russia, ov.zemskova@yandex.ru, https://orcid.org/0000-0002-9500-2492

Marina O. Dudareva– Senior Lecturer, Department of Construction Materials Science, National Research University Moscow State University of Civil Engineering, Moscow, Russia, modudareva@yandex.ru, https://orcid.org/0000-0002-6069-0256

CONTRIBUTION OF THE AUTHORS

Svetlana V. Samchenko, Irina V. Kozlova – scientific guidance; final conclusions.

Olga V. Zemskova, Marina O. Dudareva – research concept; writing the source text; conducting the experimental part.

The authors declare no conflict of interest.

The article was submitted 02.03.2023; approved after reviewing 03.04.2023; accepted for publication 06.04.2023.

СТРОИТЕЛЬНОЕ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ

Научная статья
УДК 691
https://doi.org/10.15828/2075-8545-2023-15-2-97-109

CC BY 4.0

Методологическое обоснование выбора стабилизатора суспензий тонкодисперсных частиц титаната висмута

Светлана Васильевна Самченко, Ирина Васильевна Козлова, Ольга Викторовна Земскова, Марина Олеговна Дударева*

Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет, Москва, Россия

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

АННОТАЦИЯ: Введение. Современный этап развития строительной индустрии и строительного материаловедения предполагает внедрение и широкое применение нано- и тонкодисперсных частиц, способных улучшить свойства традиционных материалов. Однако для этого необходимо обеспечить стабилизацию нано- и тонкодисперсных компонентов цементной системы. В качестве стабилизаторов могут применяться пластифицирующие добавки. Немаловажно установить их концентрацию. В связи с чем была обозначена цель работы, которая заключается в методологическом обосновании как стабилизирующего действия различных типов пластификаторов на суспензию тонкодисперсного синтетического титаната висмута, используемого в модифицировании цементных систем, так и установления пределов их оптимальных концентраций. **Методы и материалы.** Основные исследования в работе направлены на установления пределов оптимальных концентраций поликарбоксилатного и сульфонафталинформальдегидного пластификаторов. Определение пределов оптимальных концентраций пластификаторов проводили с помощью метода солюбилизации красителя, сталагмометрического и кондуктометрического методов, также проводились исследования по установлению стабилизирующего действия пластификаторов на суспензию тонкодисперсных частиц титаната висмута. **Результаты.** Для установления пределов оптимальной концентрации, способной обеспечить стабилизацию тонкодисперсных частиц титаната висмута в суспензии, были определены ККМ методом солюбилизации красителя, сталагмометрическим и кондуктометрическим методами. Установлено, что для пластификатора на поликарбоксилатной основе характерна одна точка ККМ, а для пластификатора на сульфонафталинформальдегидной основе характерны 2 точки ККМ: $ККМ_1$ и $ККМ_2$. При $ККМ_1$ формируются неустойчивые сферические мицеллы, которые переходят в устойчивые в точке $ККМ_2$. При концентрациях, превышающих значение $ККМ_2$, происходят полиморфные превращения сферических мицелл в несферические асимметрические мицеллы. То же самое прослеживается для ККМ поликарбоксилатного пластификатора только в один этап, из чего можно сделать вывод, что выше ККМ для поликарбоксилатного пластификатора и $ККМ_2$ для сульфонафталинформальдегидного пластификатора увеличивать концентрацию пластификаторов нельзя, что связано со структурными изменениями мицелл пластификаторов. Таким образом, предполагается, что для стабилизации тонкодисперсных частиц титаната висмута необходимо применять концентрацию пластификаторов в пределах, не превышающих значения ККМ для поликарбоксилатного пластификатора, и $ККМ_1$ для сульфонафталинформальдегидного пластификатора. **Заключение.** На основании совокупности всех проведенных исследований были установлены пределы оптимальных концентраций пластификаторов для стабилизации тонкодисперсных частиц титаната висмута в суспензии. Для поликарбоксилатного пластификатора предел оптимальных концентраций составил 1,1–1,5 г/л; для сульфонафталинформальдегидного пластификатора – 2,2–4,0 г/л.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: тонкодисперсная добавка, пластификатор, титанат висмута, критическая концентрация мицеллообразования, методология, агрегативная и седиментационная устойчивость.

ДЛЯ ЦИТИРОВАНИЯ: Самченко С.В., Козлова И.В., Земскова О.В., Дударева М.О. Методологическое обоснование выбора стабилизатора суспензий тонкодисперсных частиц титаната висмута // Нанотехнологии в строительстве. 2023. Т. 15, № 2. С. 97–109. https://doi.org/10.15828/2075-8545-2023-15-2-97-109. – EDN: CIBCPP.

ВВЕДЕНИЕ

Современный этап развития строительной индустрии и строительного материаловедения предполагает внедрение и широкое применение нано- и тонкодисперсных частиц, способных улучшить свойства традиционных материалов, таких как бетон, стекло, полимерные и керамические материалы, из-

© Самченко С.В., Козлова И.В., Земскова О.В., Дударева М.О., 2023

делия из древесины и покрытия: повысить их прочностные характеристики, долговечность, морозостойкость, коррозионную стойкость [1–5]. Наномодифицирование способно также придать материалам новые уникальные свойства, например, такие как способность к самоочищению и самовосстановлению, супергидрофильность, энергоэффективность, экологичность [6, 7]. Учеными разных стран активно изучается влияние наночастиц металлов, оксидов металлов, углеродных наносистем на формирование структуры строительных материалов и зависимости их свойств от структурообразования [8–10].

К одной из основных задач нанохимии в строительном материаловедении можно отнести поиск и синтез наноразмерных частиц, структур и тонкодисперсных материалов, который рассматривается в ключе двух основных направлений: синтез «сверху-вниз», заключающийся в дроблении, помоле, ультразвуковом диспергировании, пиролизе, механохимическом измельчении макрообъектов до наномасштабов, и получение нанообъектов путем «снизу-вверх», состоящим в организации частиц атомарного и молекулярного масштаба, в наноструктурированные объекты путем, например, таких химических методов, как соосаждение солей, золь-гель и гидротермального синтеза [11].

Исследования, направленные на улучшение свойств бетона и цементных систем, являются приоритетной задачей научных исследований в силу того что на их базе создается большинство ключевых конструкционных, антикоррозионных, отделочных и декоративных изделий и материалов. Введение в состав цементного композита нано- и тонкодисперсных добавок способно положительно повлиять на структурообразование и физико-механические характеристики бетона и цементного камня [12–15].

Одной из немаловажных проблем модифицирования цементного камня тонкодисперсными добавками является выбор оптимального способа введения добавки в состав цементного композита, который может осуществляться различными методами, например, в процессе совместного помола минералов цементного клинкера, и добавки, в качестве сухого компонента к цементному вяжущему или вместо воды затворения при получении цементного раствора. Однако на данном этапе возникает ряд трудностей, связанных с тем, что тонкодисперсные частицы, обладающие высокоразвитой поверхностью и избыточной поверхностной энергией, склонны к процессу агломерации, который препятствует равномерному распределению частиц добавки в объёме цементного композита [5, 16, 17].

Данная проблема может быть решена при помощи стабилизации суспензии тонкодисперсных частиц добавки, которая будет вводиться в состав цементного композита вместо воды затворения с помощью стабилизаторов – органических высокомолекулярных поверхностно-активных веществ (ПАВ) с дифильным строением молекул, имеющих полярную (гидрофильную) и неполярную (гидрофобную) группы. ПАВ способны адсорбироваться на поверхности частиц и придавать системе агрегативную и седиментационную устойчивость, то есть препятствовать укрупнению и дальнейшему оседанию частиц с разрушением дисперсной системы [4, 5, 18]. Известно, что стабилизации тонкодисперсных частиц в водной и водно-полимерной системе способствует также ультразвуковая обработка суспензии: ультразвуковые колебания способствуют более активному процессу дополнительного измельчения частиц с формированием новых межфазных поверхностей, на которых могут закрепляться молекулы ПАВ, что приводит в итоге к более равномерному распределению тонкодисперсных частиц в объеме водно-полимерной среды и, как следствие, к более однородному распределению частиц добавки в объеме цементного композита [4, 5, 19].

Современная строительная индустрия представляет широкий спектр ПАВ – пластифицирующих добавок для цементных материалов, которые используются для увеличения подвижности бетонной смеси при сохранении оптимального водоцементного соотношения, предотвращают расслаивание бетонной смеси и водоотделение, интенсифицируют процессы гидратации минералов цементного клинкера, способствуя формированию более плотной прочной микроструктуры цементного камня с меньшим количеством пор. Широко применяются пластификаторы на основе лигносульфонатов, полимеламиновых и полинафталиновых сульфонатов, поликарбоксилатов, эфиров полиарилов. В результате хемосорбции на поверхности зерен цемента формируется обволакивающая гелеобразная пленка, где функциональные ионогенные группы макромолекул пластификатора придают зернам цемента одноименный заряд, способствуя расталкиванию частиц, а длинные углеводородные радикалы обеспечивают стерический фактор диспергирования частиц цемента, создавая таким образом стабилизированную коллоидную систему [20–21]. Аналогично действие пластификаторов может быть распространено на процесс стабилизации суспензии тонкодисперсных частиц добавок.

Немаловажное значение имеет тот факт, что растворение ПАВ в воде имеет свои особенности: до определенной концентрации, называемой критической концентрацией мицеллообразования (ККМ), раствор представляет собой молекулярно-дисперсную систему, а при концентрациях, превышающих это значение, – коллоидную дисперсную систему,

в которой молекулы пластификатора организованы в ассоциаты-мицеллы. Особенности такой мицеллярно структурированной дисперсной системы препятствуют процессу стабилизации тонкодисперсных частиц как цемента, так и добавки. В том случае если водно-полимерная суспензия частиц приготовлена с применением суперпластификатора в концентрации, превышающей значение критической концентрации мицеллообразования, не будет достигнут необходимый эффект диспергирования частиц суспензии добавки и зерен цемента при затворении образцов [22].

Таким образом, при выборе вида стабилизирующего ПАВ для суспензии частиц тонкодисперсной добавки необходимо учитывать не только тип пластификатора, но и его концентрацию. В связи с чем была обозначена цель работы, которая заключается в методологическом обосновании как стабилизирующего действия различных типов пластификаторов на суспензию тонкодисперсного синтетического титаната висмута, используемого в модифицировании цементных систем, так и установления оптимальных пределов их концентраций.

МЕТОДЫ И МАТЕРИАЛЫ

Объектом исследования являются два типа пластификатора: поликарбоксилатный пластификатор Melflux 5581F (BASF, Германия) и сульфонафталинформальдегидный пластификатор российского производства С-3. Данные пластификаторы рассматриваются в качестве стабилизаторов суспензий тонкодисперсной добавки титаната висмута и далее будут обозначаться Sp_1 – пластификатор на поликарбоксилатной основе; Sp_2 – пластификатор на сульфонафталинформальдегидной основе.

Оценка стабилизирующего действия пластификаторов будет проведена на суспензии тонкодисперсной добавки титаната висмута состава $Bi_4Ti_3O_{12}$, полученной на основе системы TiO_2–Bi_2O_3 (79,5% Bi_2O_3 – 20,5% TiO_2) по твердофазной технологии.

Твердофазный синтез добавки осуществлялся следующим образом: исходные прокаленные в муфельной печи для удаления сорбированной воды и углекислого газа оксиды взвешивали на аналитических весах в рассчитанных по уравнению реакции (1) количествах, перетирали в агатовой ступке с добавлением изопропилового спирта для улучшения гомогенизации, прессовали в таблетки и отжигали в муфельной печи с промежуточными перешихтовками в температурном интервале 650–800°С, суммарное время отжига 24 часа. В соответствии с данными рентгенофазового анализа получены однофазные образцы, соответствующие чистой фазе титаната висмута (рис. 1).

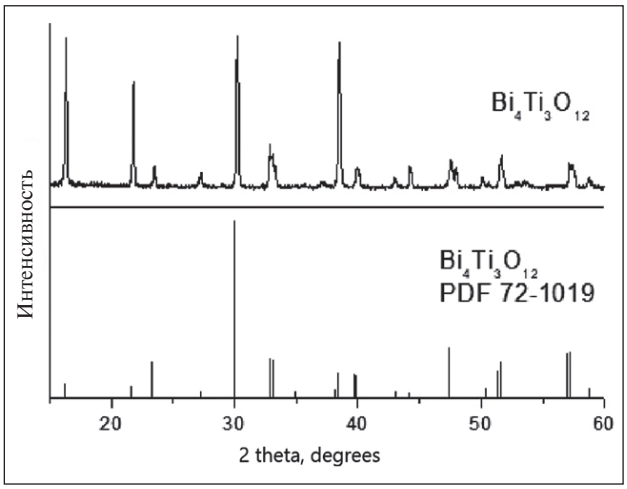


Рис. 1. **Рентгенофазовый анализ образцов добавки**

$$2Bi_2O_3+3TiO_2 \rightarrow Bi_4Ti_3O_{12}. \quad (1)$$

В качестве модельной дисперсионной средой полученной тонкодисперсной добавки титаната висмута применялась дистиллированная вода (pH = 5,5).

В связи с тем, что тонкодисперсные частицы в суспензии склоны к процессам агрегации с последующей седиментацией, возникает необходимость в стабилизации суспензии и определении оптимальной концентрации стабилизирующего компонента. Таким образом, предметом исследования является методология выбора оптимальной концентрации стабилизаторов суспензии тонкодисперсного титаната висмута и подтверждение правильности установления оптимального параметра посредством статистической обработки результатов эксперимента.

В методологию исследований входят:

– определение поверхностно-активных свойств и защитного числа пластификаторов;
– установление пределов оптимальных концентраций для достижения стабилизирующего действия на тонкодисперсные частицы добавки.

В методологию исследований поверхностно-активных свойств входят определение поверхностного натяжения растворов пластификаторов и гиббсовской адсорбции и установление на основании полученных результатов ККМ для выявления оптимальных значений концентраций стабилизаторов.

Определение поверхностного натяжения и гиббсовской адсорбции проводили согласно методике, описанной в работе [5].

Для выбора оптимальных пределов концентраций стабилизаторов устанавливали ККМ методом солюбилизации красителя сталагмометрическим и кондуктометрическим методами.

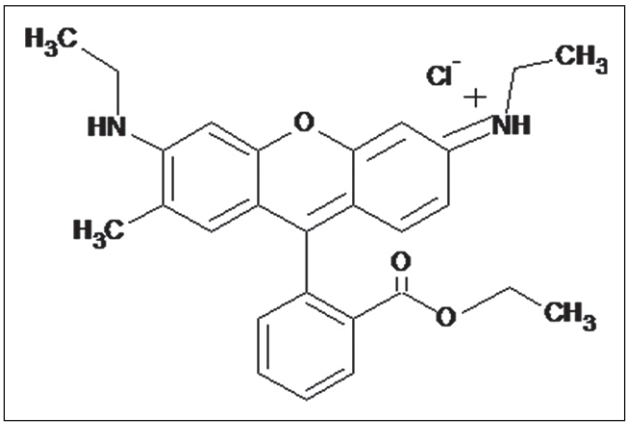


Рис. 2. **Структура катионного красителя Родамина 6Ж**

Метод солюбилизации красителя основан на определении ККМ с помощью визуальной оценки изменения флуоресценции красителя Родамина 6Ж (рис. 2) в истинном и мицеллярном растворах.

Определение поверхностного натяжения сталагмометрическим методом основано на сравнении количества капель исследуемого раствора и стандартной жидкости (дистиллированная вода), вытекающих из сталагмометра.

Для сильно разбавленных растворов пластификатора поверхностное натяжение рассчитывали по формуле:

$$\sigma(ПАВ) = \sigma(H_2O) \cdot \frac{n(H_2O)}{n(ПАВ)}, \quad (2),$$

где σ(ПАВ) – поверхностное натяжение исследуемого раствора ПАВ, Н/м;

$\sigma(H_2O)$ – поверхностное натяжение растворителя, Н/м;

$n(H_2O)$ – число капель растворителя;

n(ПАВ) – число капель исследуемого раствора ПАВ.

По полученным данным строились изотермы поверхностного натяжения пластификаторов, точка излома на которой соответствует ККМ.

Измерения электропроводности раствора пластификатора с помощью кондуктометра (рис. 3) осуществляли следующим образом: готовили растворы пластификаторов различной концентрации, наливали их в химические стаканы на уровень 3–4 см; погружали прибор в раствор и снимали показания прибора.

По полученным данным строились графики зависимости логарифма электропроводности от логарифма концентрации. Излом на кривой концентрационной зависимости соответствует точке ККМ.

В работе проводились исследования по стабилизации тонкодисперсных частиц. Показателем защитного действия стабилизатора принято считать защитное число, которым обозначают минимальное



Рис. 3. **Измерение электропроводности раствора пластификатора с помощью кондуктометра**

количество вещества, требуемое для стабилизации единицы объема суспензии.

Защитное число S (г/л) рассчитывается по следующей формуле:

$$S = C_{ст} \cdot V_{защ}/V, \quad (3)$$

где $C_{ст}$ – концентрация раствора стабилизатора, г/л;

$V_{защ}$ – объем раствора стабилизатора, мл;

V – объем суспензии, мл.

Фазовый состав добавки устанавливали с помощью рентгенофазового анализа, который выполнялся на дифрактометре ДРОН-3 с использованием монохроматизированного (графитового монохроматора) $Cu_{Kα}$ – излучения, $λCu_{Kα}$ = 1,54056 Е. Скорость поворота счетчика при съемке составляла 2 град/мин. Дифрактограммы были сняты в диапазоне углов 2θ = 0,05° и временем экспозиции τ = 5 сек.

Процесс адсорбции молекул ПАВ на частицах добавки подтверждали с помощью ИК-спектроскопического анализа на ИК – Фурье спектрометре Nicolet iS10 в спектральном диапазоне 3200 – 600 $см^{-1}$ в таблетках с KBr.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для получения плотной и прочной структуры цементного камня, а также придания ряда других

полезных свойств (биоцидных, фотокаталитических и т.д.) в цементную систему вводятся тонкодисперсные добавки. Чтобы достичь нужного результата, необходимо, чтобы тонкодисперсные частицы добавки были распределены в цементной системе равномерно. Для этого требуется уделять внимание стабилизации тонкодисперсных частиц. Одним из способов стабилизации является введение стабилизаторов, в качестве которых применяют, чаще всего, ионогенные пластифицирующие добавки. Для достижения максимального стабилизирующего действия пластификатора необходимо установить его оптимальную концентрацию, которая должна быть меньше ККМ. В случае перехода раствора пластификатора в мицеллярную форму, стабилизации частиц добавки наблюдаться не будет.

Существует несколько различных методик фиксации точки ККМ, которые основаны на скачкообразном изменении физико-химических характеристик в этой области, связанных с переходом истинного раствора в коллоидную ультрамикрогетерогенную систему – золь, при котором происходит формирование новой фазы. Часто ККМ определяют по изменению поверхностного натяжения раствора ПАВ, электропроводности, оптических свойств системы (мутности, светорассеяния, коэффициента преломления), вязкости.

В данной работе для определения ККМ пластификаторов Sp_1 и Sp_2 применяли визуальный метод оценки изменения окраски (солюбилизация) красителя, сталагмометрический и кондуктометрический методы.

На первом этапе оценку ККМ проводили с помощью визуальной оценки изменения флуоресценции красителя Родамина 6Ж. Данный способ основан на регистрации изменения цвета раствора красителя в истинном и мицеллярном растворе ПАВ. Ниже ККМ ПАВ представляет собой истинный раствор, окраска его при добавлении Родамина 6Ж имеет один оттенок. Выше ККМ начинают образовываться мицеллы, и краситель внедряется внутрь мицелл, при этом окраска раствора меняется.

Для определения ККМ готовили серию растворов пластификаторов на дистиллированной воде (табл. 1) путем разбавления в два раза исходной концентрации.

Исходные концентрации Sp_1 – 2,5 г/л, Sp_2 – 10 г/л, при которых растворы пластификаторов представляют собой прозрачные растворы без видимой мутности. Для Sp_2 дополнительно были выбраны концентрации 15, 8, 6 г/л. Приготовленные растворы отбирали в чистые пробирки по 5 мл, и в каждую пробирку пипеткой вносили 5 мл раствора Родамина 6Ж с концентрацией $2 \cdot 10^{-5}$ моль/л, после чего наблюдали переход окраски красителя из красной в желтую (усиление флуоресценции) при концентрациях 0,63–1,3 г/л (рис. 4).

Для уточнения значения ККМ далее готовили четыре раствора пластификатора из диапазона концентрации 0,63 г/л (раствор а) и 1,3 г/л (раствор б) (табл. 2).

По результатам исследований по методу солюбилизации красителя, согласно рис. 4 установлено, что переход окраски Родамина 6Ж наблюдается в растворе с концентрацией 1,0 г/л для Sp_1 (рис. 4а),

Таблица 1
Концентрации растворов пластификаторов

Стабилизатор	Концентрации растворов стабилизаторов, г/л
Sp_1	2,5; 2; 1,5; 1,3; 1,13; 1; 0,89; 0,76; 0,63; 0,31; 0,16; 0,078; 0,039
Sp_2	15; 10; 8; 6; 5; 4; 2,5; 1,25; 0,625; 0,321; 0,156; 0,078

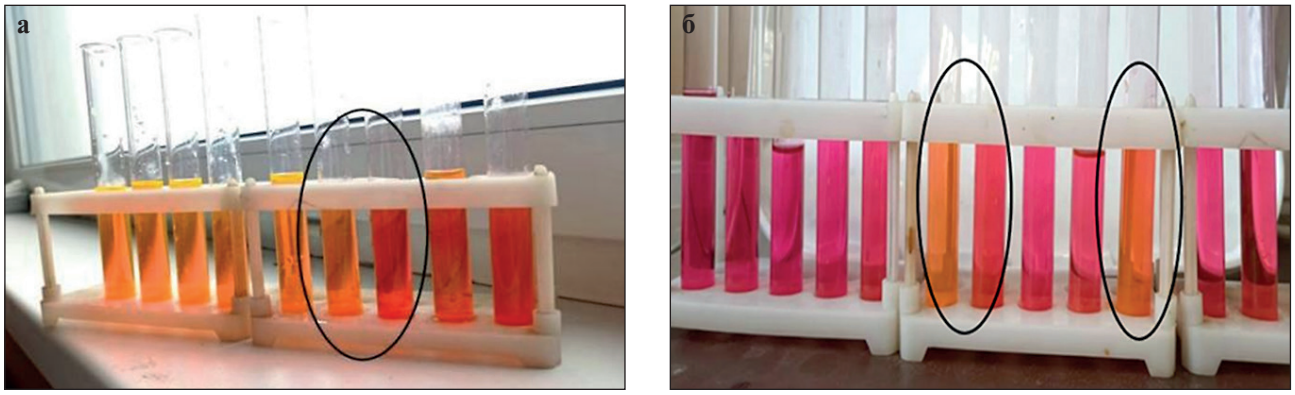


Рис. 4. **Переход окраски Родамина-6Ж в растворах Sp_1 (а) и Sp_2 (б)**

Таблица 2
Серия растворов пластификатора для уточнения ККМ

№ пробирки	Объемы растворов пластификатора, мл		Уточненная концентрация раствора а, г/л
	С(а)=0,63 г/л	С(б)=1,3 г/л	
1	1	4	1,8
2	2	3	1,6
3	3	2	1,4
4	4	1	1,2

и в двух растворах для стабилизатора Sp_2 2,5–4 г/л и 8 г/л (рис. 4б). Следовательно, эти концентрации являются ККМ данных стабилизаторов.

Установление точности определения ККМ с помощью данного метода оценивалось посредством статистической обработки данных при доверительной вероятности 0,95 и выборки из 6 определений (табл. 3–4).

Из табл. 3–4 можно сделать следующие выводы:
– для Sp_1 доверительный интервал ККМ колеблется в пределах 0,97–1,07 г/л; для Sp_2 доверительный интервал $ККМ_1$ колеблется в пределах 2,23–3,77 г/л; $ККМ_2$ колеблется в пределах 7,52–9,15 г/л;
– т.к. коэффициент вариации для точки ККМ стабилизатора Sp_1 не превышает 10%, то доверительный интервал в пределах 0,97–1,07 г/л можно считать достоверным;
– т.к. коэффициент вариации для точек $ККМ_1$ стабилизатора Sp_2 значительно превышает 10%, то доверительные интервалы, рассчитанные по исходным данным, достоверными считать нельзя.

Отбросив выпадающие значения, получим следующие результаты для Sp_2:
– $ККМ_1$ = 2,5 г/л;
– т.к. коэффициент вариации для точки $ККМ_2$ стабилизатора Sp_2 не превышает 10%, то доверительный интервал в пределах 7,52–9,15 г/л можно считать достоверным.

Хотя данный метод неточен, но, тем не менее, он позволяет провести первичную оценку диапазона концентраций, в котором находится точка ККМ. Метод солюбилизации красителя наглядно показал, что для Sp_1 характерна одна точка ККМ (в пределах 0,97–1,07 г/л), а для Sp_2 – 2 точки ККМ ($ККМ_1$ = 2,5 г/л, $ККМ_2$ = в пределах 7,52–9,15 г/л). Данный факт свидетельствует о том, что мицеллообразование в растворе стабилизатора Sp_2 происходит в несколько этапов, которым соответствует несколько точек ККМ. $ККМ_1$ = 2,5 г/л, вероятно, отвечает концентрации, при которой формируются сферические мицеллы. При концентрациях, превышающих это значение ($ККМ_2$ = в пределах 7,52–9,15 г/л), происходят полиморфные превращения в мицеллярной дисперсной системе: сферические ассоциаты преобразуются в цилиндрические и дискообразные. То же самое прослеживается для ККМ пластификатора Sp_1 только в один этап. Следовательно, выше ККМ для пластификатора Sp_1 и $ККМ_2$ пластификатора Sp_2 добавлять пластификатор нельзя, что связано со структурными изменениям мицелл пластификаторов. Таким образом, предполагается, что для стабилизации тонкодисперсных частиц титаната висмута необходимо применять концентрацию пластификаторов в пределах, не превышающих значения ККМ для Sp_1 и $ККМ_1$ для Sp_2.

Таблица 3
Статистическая обработка данных по методу солюбилизации красителя для пластификатора Sp_1

n	X	$\bar{X}$	S^2	Sx	Sr	$S\bar{x}$	δ	$\bar{X}-\delta$	$\bar{X}+\delta$	σ	Q
1	1	1,02	0,002834	0,05323	0,052	0,0217	0,05324	**0,97**	**1,0749**	**5,2116**	0
2	1										0
3	1										0
4	1										0
5	1										1
6	1,13										–

где X – ККМ, г/л; S – дисперсия; Sx – стандартное отклонение отдельного результата; Sr – относительное стандартное отклонение; $S\bar{x}$ – стандартное отклонение среднего арифметического результата; $\bar{X}\pm\delta$ – доверительный интервал; σ – коэффициент вариации; критерий Q фактический

Таблица 4

Статистическая обработка данных по методу солюбилизации красителя для пластификатора Sp_2

$X_{1,2}$	n	X	$\bar{X}$	S^2	Sx	Sr	$S_{\bar{x}}$	δ	$\bar{X}-\delta$	$\bar{X}+\delta$	σ	Q
X_1	1	2,5	3,0	0,6	0,7746	0,2582	0,3162	0,7748	**2,2252**	**3,7748**	**25,82**	0
	2	2,5										0
	3	2,5										0
	4	2,5										1
	5	4										0
	6	4										–
X_2	1	8	8,33	0,6667	0,8165	0,09798	0,3333	0,8167	**7,5167**	**9,1500**	**9,8**	0
	2	8										0
	3	8										0
	4	8										0
	5	8										1
	6	10										-

где X_1 – KKM_1; X_2 – KKM_2

Следующий метод, который будет рассмотрен в нашем исследовании, это сталагмометрический метод. Благодаря ему можно не только определить значения ККМ растворов пластификаторов, но и установить их поверхностное натяжение и гиббсовскую адсорбцию. Для исследований использовалась серия растворов, указанных в табл. 1.

Полученные данные поверхностного натяжения позволили построить изотермы поверхностного натяжения пластификатора в координатах σ-C^{υ} (рис. 5), где υ – это стехиометрический коэффициент электролита.

Для пластификаторов Sp_1 и Sp_2 υ = 2, т.к. число положительных и отрицательных ионов пластификаторов равно 1.

По изломам на изотермах были определены ККМ для Sp_1 и Sp_2. Так же, как и в методе солюбилизации красителя, отмечается одна точка ККМ для Sp_1, которая находится в пределах значений 1,3–1,5 г/л, и две точки ККМ для Sp_2: KKM_1 = 2,5 г/л; KKM_2 = 8–9 г/л.

Установление точности определения ККМ с помощью данного метода оценивалось посредством статистической обработки данных при доверительной вероятности 0,95 и выборки из 6 определений (табл. 5–6).

Из табл. 5–6 можно сделать следующие выводы:

– для Sp_1 доверительный интервал ККМ колеблется в пределах 1,28–1,44 г/л; для Sp_2 довери-

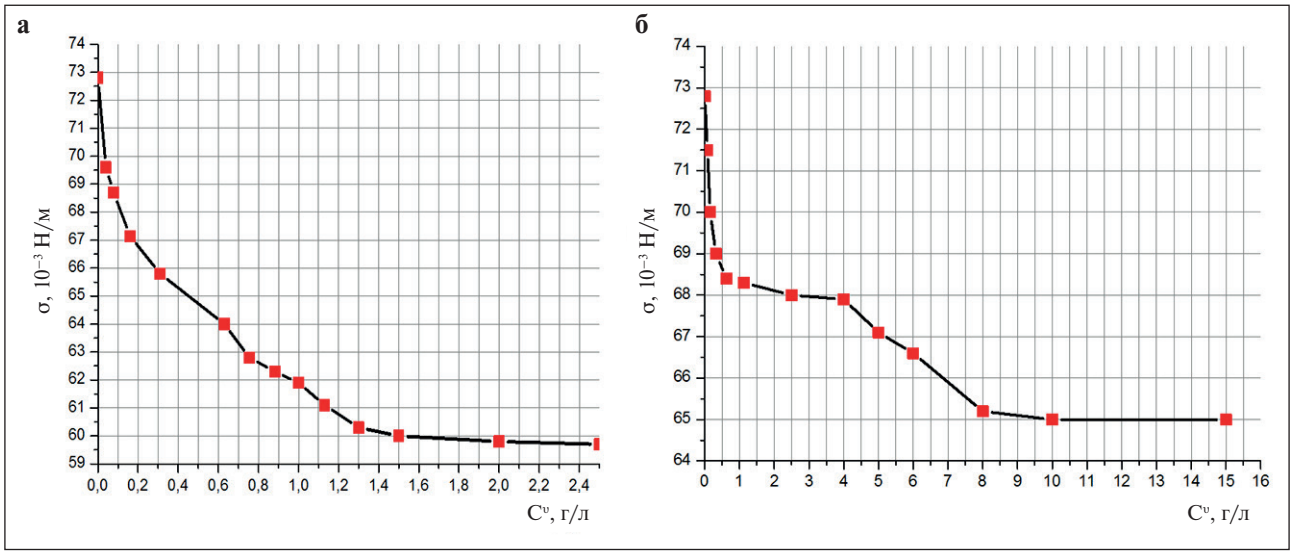


Рис. 5. **Изотермы поверхностного натяжения пластификатора в координатах σ-C^{υ}:** а) Sp_1; б) Sp_2

тельный интервал $ККМ_1$ колеблется в пределах 2,29–2,55 г/л; $ККМ_2$ колеблется в пределах 7,83–8,67 г/л.

– т.к. коэффициент вариации для точек ККМ стабилизаторов Sp_1 и Sp_2 не превышают 10%, то все доверительные интервалы можно считать достоверными.

Из изотерм, представленных на рис. 5, проводили расчеты для построения изотерм гиббсовской адсорбции для данных ионногенных ПАВ $Г = f(c^v)$ (рис. 6).

Изотермы, представленные на рис. 6, показали, что предельная гиббсовская адсорбция для Sp_1 составляет 3,1 моль/м², для Sp_2 гиббсовская адсорбция имеет два предельных значения $Г' = 2,0$ моль/м² и $Г = 3,1$ моль/м².

Вероятно, в этом случае сначала сформировались неустойчивые сферические мицеллы пластификатора Sp_2, которые самодиспергируются, что приводит к нарушению уже сформировавшегося первоначального адсорбционного слоя на поверхности раздела фаз. При переходе из неустойчивых сферических мицелл в устойчивые с последующими полиморфными превращениями в мицеллярной системе и образованием устойчивых цилиндрических и дискообразных ассоциатов формируется и более устойчивый адсорбционный слой, соответствующий предельному значению $Г = 3,1$ моль/м².

Проведенные исследования поверхностно-активных свойств пластификаторов позволяют предположить, что пластификаторы не только будут адсорбироваться на поверхности раздела фаз вода-воздух, но и образовывать гелеобразные пленки на поверхности тонкодисперсных частиц титаната висмута.

Далее ККМ для пластификаторов определяли кондуктометрическим способом, который также пригоден для определения ККМ ионогенных ПАВ. Данный метод определения ККМ основан на изменении электропроводности растворов в области формирования мицеллярного раствора. Были измерены с помощью кондуктометра значения электро-

Таблица 5

Статистическая обработка данных по сталагмометрическому методу для пластификатора Sp_1

n	X	$\bar{X}$	S^2	Sx	Sr	$S\bar{x}$	δ	$\bar{X}$– δ	$\bar{X}$+ δ	σ	Q
1	1,3	1,3583	0,006417	0,08010	0,05897	0,0327	0,08012	**1,2782**	**1,4384**	**5,90**	0
2	1,3										0
3	1,35										0,25
4	1,35										0,25
5	1,4										0,5
6	1,5										–

Таблица 6

Статистическая обработка данных по сталагмометрическому методу для пластификатора Sp_2

$X_{1,2}$	n	X	$\bar{X}$	S^2	Sx	Sr	$S\bar{x}$	δ	$\bar{X}$– δ	$\bar{X}$+ δ	σ	Q
X_1	1	2,25	2,4167	0,01667	0,1290	0,0534	0,0527	0,1291	**2,2875**	**2,5458**	**5,34**	0
	2	2,25										1
	3	2,5										0
	4	2,5										0
	5	2,5										0
	6	2,5										–
X_2	1	8	8,25	0,175	0,4183	0,0507	0,1709	0,418417	**7,831583**	**8,668417**	**5,07**	0
	2	8										0
	3	8										0
	4	8										0,5
	5	8,5										0,5
	6	9										–

где X_1 – $ККМ_1$; X_2 – $ККМ_2$

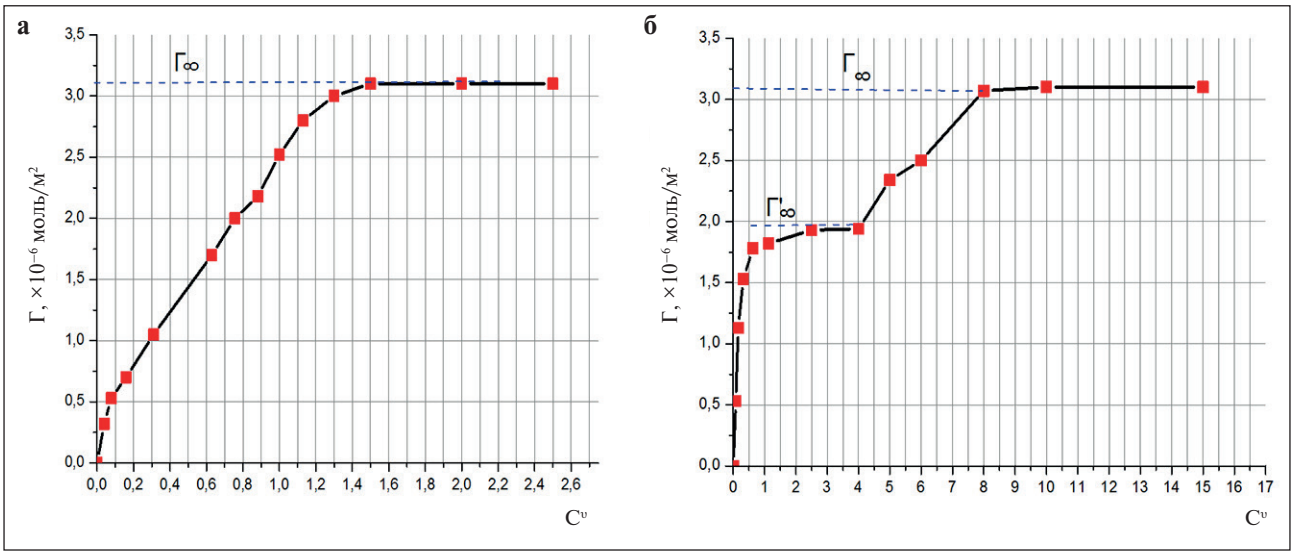


Рис. 6. **Изотермы гиббсовской адсорбции пластификаторов в координатах Г-Cᵛ:** а) Sp_1; б) Sp_2

проводности для серии концентраций пластификаторов согласно табл. 1 и построены логарифмические зависимости lg (ϰ) = f (lg C) для Sp_1 и Sp_2 (рис. 7), по точкам излома определялись ККМ соответствующих пластификаторов.

По изломам на графиках, представленных на рис. 7, были определены ККМ для Sp_1 и Sp_2. Так же, как и в методах солюбилизации красителя и сталагмометрическом методе, отмечается одна точка ККМ для Sp_1, которая равна 1,5 г/л, и две точки ККМ для Sp_2: $ККМ_1$ = 2,5 г/л; $ККМ_2$ = 8 г/л.

Установление точности определения ККМ с помощью данного метода оценивалось посредством статистической обработки данных при доверительной вероятности 0,95 и выборки из 6 определений (табл. 7–8).

Из таблиц 7–8 можно сделать следующие выводы:

– Для Sp_1 доверительный интервал ККМ колеблется в пределах 1,4–1,5 г/л; для Sp_2 доверительный интервал $ККМ_1$ колеблется в пределах 2,22–2,52 г/л; $ККМ_2$ колеблется в пределах 7,82–8,85 г/л.
– Т.к. коэффициент вариации для точек ККМ стабилизаторов Sp_1 и Sp_2 не превышает 10%, то все доверительные интервалы можно считать достоверными.

Для установления концентрации пластификатора, требуемой для защиты суспензий титаната висмута от коагуляции, в дисперсионную среду, содержащую 5% добавки, вводились пластификаторы Sp_1 и Sp_2 в количествах, представленных в табл. 1. Приготовленные суспензии переливались в цилиндры объемом 100 см³ для наблюдения за процессом

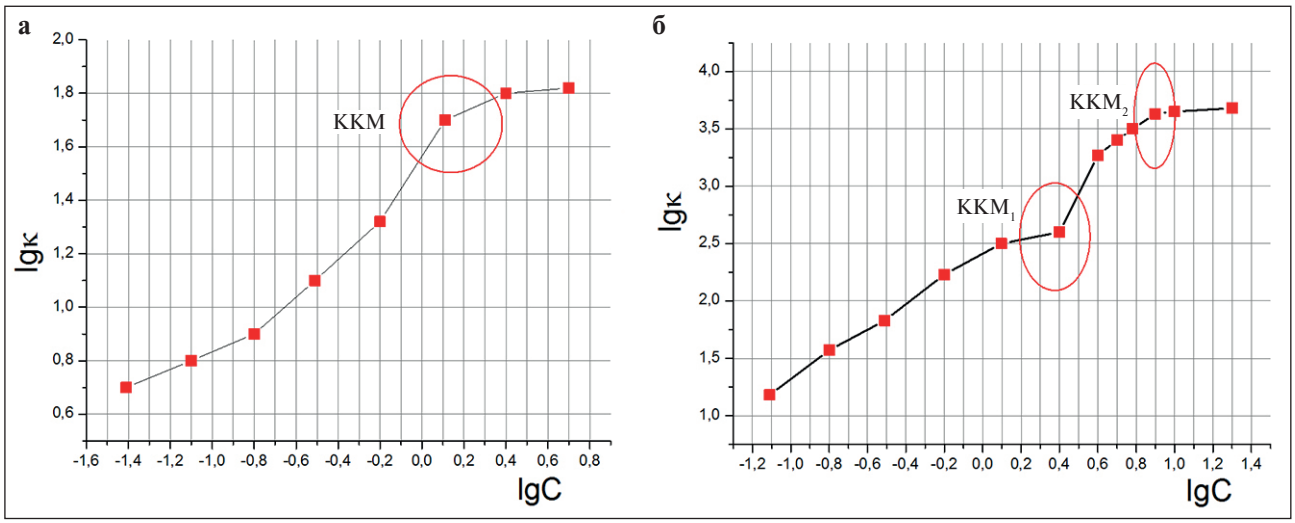


Рис. 7. **Зависимость электропроводности от концентрации растворов пластификаторов:** а) Sp_1; б) Sp_2

Таблица 7

Статистическая обработка данных по кондуктометрическому методу для пластификатора Sp_1

n	X	$\bar{X}$	S^2	Sx	Sr	Sx̄	δ	$\bar{X}$– δ	$\bar{X}$+ δ	σ	Q
1	1,4	1,45	0,003	0,05477	0,0378	0,02236	0,05478	**1,3952**	**1,5048**	**3,79**	0
2	1,4										0
3	1,4										1
4	1,5										0
5	1,5										0
6	1,5										–

Таблица 8

Статистическая обработка данных по кондуктометрическому методу для пластификатора Sp_2

$X_{1, 2}$	n	X	$\bar{X}$	S^2	Sx	Sr	Sx̄	δ	$\bar{X}$– δ	$\bar{X}$+ δ	σ	Q
X_1	1	2,2	2,3667	0,02267	0,1506	0,06361	0,06146	0,150585	**2,216082**	**2,517252**	**6,36**	0
	2	2,2										0,3
	3	2,3										0,7
	4	2,5										0
	5	2,5										0
	6	2,5										–
X_2	1	8	8,3333	0,2667	0,5164	**0,06197**	0,2108	0,5165	**7,8168**	**8,8498**	**6,20**	0
	2	8										0
	3	8										0
	4	8										0,5
	5	9										0,5
	6	9										–

где X_1 – KKM_1; X_2 – KKM_2

седиментации стабилизированных частиц добавки. Наблюдение за процессом стабилизации проводили до полной седиментации шлака (II период оседания частиц). Полученные результаты эксперимента сведены в табл. 9 и 10.

Из приведенных данных в таблицах 9, 10 следует, что при введении пластификаторов в систему «титанат висмута-вода» агрегативная и седиментационная устойчивости суспензий титаната висмута повышаются. Полученные результаты позволили установить защитное число, которое для Sp_1 колеблется в пределах 1.47–2.25 (0,00147–0,00225 г/л), для Sp_2 – 6,25–16 (0,00625–0,016 г/л), что позволяет в дальнейшем рассчитывать необходимое количество пластификатора для стабилизации суспензий титаната висмута.

Установлены оптимальные пределы концентраций пластификаторов, позволяющие стабилизировать тонкодисперсные частицы титаната висмута. Оптимальная концентрация Sp_1 для стабилизации тонкодисперсных частиц титаната висмута составляет 1,1–1,5 г/л, оптимальная концентрация Sp_2 – 2,5–4,0 г/л. Для Sp_2 дальнейшее увеличение концентрации нецелесообразно, а при введении в количествах выше 10 г/л наблюдается некоторое снижение стабилизирующего действия данного пластификатора, что связано с изменением его мицеллярных свойств и образованием несферических асимметрических мицелл. В результате происходит дестабилизация суспензии, сопровождающаяся совместной седиментацией пластификатора и тонкодисперсных частиц титаната висмута, что недопустимо.

Проведенные исследования по определению оптимальной концентрации пластификаторов двух типов для стабилизации суспензий тонкодисперсных частиц титаната висмута разными методами показали хорошую сходимость результатов, что свидетельствует о правильности проведенных исследований и возможности использования рассмотренных методов в подборе оптимальной концентрации стабилизатора для стабилизации различных тонкодисперсных систем. В данном случае по совокупности результатов исследований, полученных методами

Таблица 9

Седиментационная устойчивость суспензии титаната висмута, стабилизированного Sp_1

Наименование показателя	№ цилиндра												
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Концентрация стабилизатора, г/л	0,039	0,078	0,16	0,31	0,63	0,76	0,89	1,0	1,13	1,3	1,5	2,0	2,5
Защитное число суспензии, $*10^{-3}$ г/л	0,0015	0,006	0,03	0,10	0,40	0,58	0,79	1,0	1,47	1,69	2,25	4,00	6,25
Время окончания полного оседания титаната висмута, ч-мин	1-20	1-40	2-20	3-10	3-40	3-50	4-10	4-50	5-00	5-00	5-00	5-00	5-00

Таблица 10

Седиментационная устойчивость суспензии титаната висмута, стабилизированного Sp_2

Наименование показателя	№ цилиндра											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Концентрация стабилизатора, г/л	0,078	0,156	0,321	0,625	1,25	2,5	4,0	5,0	6,0	8,0	10,0	15,0
Защитное число суспензии, $*10^{-3}$ г/л	0,006	0,024	0,01	0,39	1,56	6,25	16	25	36	64	100	225
Время окончания полного оседания титаната висмута, ч-мин	0-50	1-30	2-00	2-50	3-20	4-50	4-50	4-50	4-50	4-50	4-30	3-50

солюбилизации красителя, сталагмометрическим и кондуктометрическим методами, а также посредством установления стабилизирующего действия пластификаторов на суспензию тонкодисперсных частиц титаната висмута определены пределы оптимальных концентраций пластификаторов: Sp_1 – 1,1–1,5 г/л; для Sp_2 – 2,2–4,0 г/л.

Подтверждением стабилизирующего действия пластификаторов на тонкодисперсные частицы титаната висмута могут служить результаты ИК-спектроскопического анализа (рис. 8). На рис. 8. представлены ИК-спектрограммы чистого пластификатора Sp_1, тонкодисперсной добавки титаната висмута после УЗ-обработки и комплексной добавки, содержащей стабилизированную посредством ультразвуковой обработки и пластификатора Sp_1 суспензию титаната висмута.

Общий вид ИК – спектров добавки характерен для перовскитоподобных структур: проявляются полосы поглощения в области 600 и 800 $см^{-1}$, отвечающие валентным колебаниям связи Ti–O в октаэдрической TiO_6 и тетраэдрической TiO_4 группировках.

Полоса в области 2800 $см^{-1}$ соответствует валентным колебаниям группы C=O, полоса средней интенсивности в области 1450 $см^{-1}$ соответствует деформационным колебаниям связи OH в гидроксогруппе, 1400–1300 $см^{-1}$ колебаниям связей C-H, наиболее интенсивная полоса поглощения соответствует валентным колебаниям связи C–O, широкая полоса

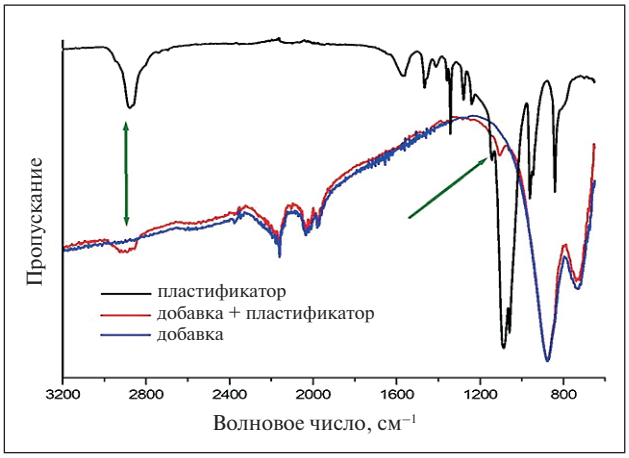


Рис.8. **Результаты ИК-спектроскопического анализа**

в районе 2500 и полоса средней интенсивности около 950 $см^{-1}$ соответствуют колебаниям гидроксильной группы.

Заметно, что на ИК спектре добавки с пластификатором после УЗ-обработки кроме полос поглощения, соответствующих перовскитным структурам, проявляются малоинтенсивные полосы, соответствующие наиболее интенсивным полосам поглощения пластификатора, что свидетельствует об адсорбции пластификатора на поверхности частиц оксида титана. Это является необходимым условием стабилизации суспензий добавки.

Проведенные исследования позволяют судить о стабилизирующем действии пластификаторов на тонкодисперсную добавку с последующим использованием ее в составе цементной системы. Модифицирование цементных систем тонкодисперсным титанатом висмута способствует улучшению ряда показателей цементного камня, таких как прочность и плотность структуры, коррозионная устойчивость и т.д.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для стабилизации тонкодисперсных частиц титаната висмута авторами проведена методология исследований, направленная на установление оптимальных концентраций стабилизаторов, являющихся пластификаторами на поликарбоксилатной и сульфонафталинформальдегидных основах. В методологию исследований по определению оптимальной концентрации пластификаторов входили методы солюбилизации красителя, сталагмометрический и кондуктометрический методы, позволяющие определить ККМ и установить пределы оптимальных концентраций.

Проведенные эксперименты показали хорошую сходимость результатов исследований. При определении ККМ методом солюбилизации красителя, сталагмометрическим и кондуктометрическим методами установлено, что для пластификатора на поликарбоксилатной основе характерна одна точка ККМ, а для пластификатора на сульфонафталинформальдегидной основе характерны 2 точки ККМ: $ККМ_1$ и $ККМ_2$.

При $ККМ_1$ формируются неустойчивые сферические мицеллы, которые переходят в устойчивые в точке $ККМ_2$, при концентрациях, превышающих значение $ККМ_2$, происходят полиморфные превращения в мицеллярной дисперсной системе: сферические ассоциаты преобразуются в цилиндрические и дискообразные. То же самое прослеживается для ККМ поликарбоксилатного пластификатора только в один этап, из чего можно сделать вывод, что выше ККМ для поликарбоксилатного пластификатора и $ККМ_2$ для сульфонафталинформальдегидного пластификатора увеличивать концентрацию пластификаторов нельзя, что связано со структурными изменениями мицелл пластификаторов.

Таким образом, предполагается, что для стабилизации тонкодисперсных частиц титаната висмута необходимо применять концентрацию пластификаторов в пределах, не превышающих значения ККМ для поликарбоксилатного пластификатора, и $ККМ_1$ для сульфонафталинформальдегидного пластификатора.

На основании совокупности всех проведенных исследований были установлены пределы оптимальных концентраций пластификаторов для стабилизации тонкодисперсных частиц титаната висмута в суспензии. Для поликарбоксилатного пластификатора предел оптимальных концентраций составил 1,1–1,5 г/л; для сульфонафталинформальдегидного пластификатора – 2,2–4,0 г/л.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Cai J., Ran Q., Ma Q., Zhang H., Liu K., Zhou Y., Mu S. Influence of a Nano-Hydrophobic Admixture on Concrete Durability and Steel Corrosion. Materials. 2022: 15: 1-11. https://doi.org/10.3390/ma15196842

2. Szostak B., Golewski G.L. (2018). Effect of Nano Admixture of CSH on Selected Strength Parameters of Concrete Including Fly Ash. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2018. 1-6. https://doi.org/10.1088/1757-899X/416/1/012105

3. Danoglidis P. A., Falara M. G., Maglogianni M., Konsta-Gdoutos M. S. Scalable processing of cementitious composites reinforced with carbon nanotubes (CNTS) and carbon nanofibers (CNFS). Nanotechnologies in Construction: A Scientific Internet-Journal. 2019: 11(1): 20-27. https://doi.org/10.15828/2075-8545-2019-11-1-20-27

4. Kozlova I., Zemskova O., Semenov V., Stepina I. Effect of Nano-Aluminum Component on the Cement Properties. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2021: 1-6. https://doi.org/10.1088/1757-899X/1079/3/032071

5. Kozlova I., Samchenko S., Zemskova O. Physico-Chemical Substantiation of Obtaining an Effective Cement Composite with Ultrafine GGBS Admixture. Buildings. 2023: 13(4): 1-36. https://doi.org/10.3390/buildings13040925

6. Тюкавкина В. В. Аспекты использования нанодисперсных титаносиликатных добавок в составе цементной композиции // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Естественные и гуманитарные науки. 2022. 1(2). 75-82. https://doi.org/10.37614/2949-1185.2022.1.2.009

7. Ластовка А. В., Данченко Т. В., Петухова И. Я., И. А. Поляков. Нанотехнологии в области производства бетона // Известия вузов. Инвестиции. Строительство. Недвижимость. 2022. 12, 3(42). 338-349. https://doi.org/10.21285/2227-2917-2022-3-338-349

8. Huseien G. F. A Review on Concrete Composites Modified with Nanoparticles. Journal of Composites Science. 2023: 7(67). https://doi.org/10.3390/jcs7020067

9. Копаница Н.О., Демьяненко О.В., Куликова А.А., Самченко С.В., Козлова И.В., Лукьянова Н.А. Влияние способов активации на структурно-технологические характеристики наномодифицированных цементых композиций // Нанотехнологии в строительстве. 2022. Т. 14, № 6. 481-492. https://doi.org/10.15828/2075-8545-2022-14-6-481-492

10. Jarolím T., Brozovsky J., Šácha D., Pizurova N. Influence of CNT Addition to the Frost Resistance of Concrete. Key Engineering Materials. 2018: 760: 30-34. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.760.30

11. Abid N., Khan A.M., Shujait S., Chaudhary K., Ikram M., Imran M., Haide J., Khan M., Khan Q., Maqbool M. Synthesis of nanomaterials using various top-down and bottom-up approaches, influencing factors, advantages, and disadvantages: A review. Advances in Colloid and Interface Science. 2022: 300. https://doi.org/10.1016/j.cis.2021.102597

12. Александрова О.В., Нгуен Дык Винь Куанг, Булгаков Б.И. Влияние минеральных добавок на коррозионную стойкость стальной арматуры в железобетонных конструкциях // Строительные материалы. 2023. 1(2). 69-75. https://doi.org/10.31659/0585-430X-2023-810-1-2-69-75

13. Ткач Е. В., Темирканов Р.И., Ткач С.А. Комплексное исследование модифицированного бетона на основе активированного микрокремнезема совместно с микроармирующим волокном для повышения эксплуатационных характеристик // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг Георесурсов. 2021. 332 (5). 215-226. https://doi.org/10.18799/24131830/2021/5/3204

14. Коледа Е.А., Леонович С.Н., С. А. Жданок С.А., Полонина Е.Н., Будревич Н.А. Физико-механические свойства бетона средней прочности модифицированного углеродной наноструктурированной добавкой // Вестник Поволжского государственного технологического университета. Серия: Материалы. Конструкции. Технологии. 2018: 2: 24-34.

15. Beskopylny A., Shcherban E., Stel'makh S., Mailyan L., Meskhi B., Evtushenko A., Varavka V., Beskopylny N. Nano-Modified Vibrocentrifuged Concrete with Granulated Blast Slag: The Relationship between Mechanical Properties and Micro-Structural Analysis. Materials. 2022: 15(12). https://doi.org/10.3390/ma15124254

16. Krishnaveni C.,Selvan S. Nano-alumina incorporation into concrete by various methods. Materials Today: Proceedings. 2022: 68(9). https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.08.139

17. Oliveira L., Ukei M., Barreto L. Characterization and stabilization of nano-metakaolin colloidal suspensions. Powder Technology. 2021: 383. https://doi.org/10.1016/j.powtec.2021.01.024

18. Ляшенко Д.А., Перфилов В.А., Весова Л.М. Мелкозернистый наномодифицированный бетон // Инженерный вестник Дона. 2022. 10.

19. Хузин А. Ф., Габидуллин М. Г., Рахимов Р. З., Габидуллина А. Н., Стоянов О. В. Модификация цементных композитов углеродными нанотрубками // Вестник Казанского технологического университета. 2013. 5. 115-118.

20. Агзамов Ф. А., Давлетшин Р. Ф., Беляева Е. В. Механизм действия пластификаторов в тампонажных растворах // Нефтегазовое дело. 2017. 15(2). 8-13.

21. Самченко, С. В., Егоров Е.С., Абрамов М.А. Особенности повторного использования цементных суспензий при реализации технологии рециклинга бетонных смесей // Вестник МГСУ. 2021. 16(12). 1573-1581. – https://doi.org/10.22227/1997-0935.2021.12.1573-1581

22. Горбач П. С., Щербин С.А. Научно обоснованный выбор пенообразователя и его концентрации // Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета. 2012. 4(37). 191-199.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Самченко Светлана Васильевна – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой Строительного материаловедения, Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет, Москва, Россия, samchenko@list.ru, https://orcid.org/0000-0002-3523-593X

Козлова Ирина Васильевна – кандидат технических наук, доцент кафедры Строительного материаловедения, Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет, Москва, Россия, iv.kozlova@mail.ru, https://orcid.org/0000-0001-8269-5624

Земскова Ольга Викторовна – кандидат химических наук, доцент кафедры Строительного материаловедения, Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет, Москва, Россия, ov.zemskova@yandex.ru, https://orcid.org/0000-0002-9500-2492

Дударева Марина Олеговна – старший преподаватель кафедры Строительного материаловедения, Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет, Москва, Россия, modudareva@yandex.ru, https://orcid.org/0000-0002-6069-0256

ВКЛАД АВТОРОВ

Самченко С.В., Козлова И.В. – научное руководство; итоговые выводы.

Земскова О.В., Дударева М.О. – концепция исследования; написание исходного текста; проведение экспериментальной части.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Статья поступила в редакцию 02.03.2023; одобрена после рецензирования 03.04.2023; принята к публикации 06.04.2023.

THE STUDY OF THE PROPERTIES OF NANOMATERIALS

Original article
https://doi.org/10.15828/2075-8545-2023-15-2-110-116

CC BY 4.0

Investigation of properties in nanomodified polyethylene-based wood-polymer composites

Ayaz G. Khantimirov, Lyailya A. Abdrakhmanova*, Rashit K. Nizamov, Vadim G. Khozin
Kazan State University of Architecture and Engineering, Kazan, Russia
* Corresponding author: e-mail: laa@kgasu.ru

ABSTRACT: Introduction. Polyethylene is by far the most widely used polymer in the production of wood-polymer composites both in Russia and in other countries. Nevertheless, these composites have a number of disadvantages: low adhesion between polymer matrix and wood filler, which reduces the strength characteristics of the products, high elasticity, and low weather resistance. In industry, such issues are often solved by using complex additives in the form of granules including binding agents, lubricants, and various thermo- and UV-stabilizers. **Methods and materials.** New experimental data on technological and operational characteristics of wood-polymer composites (WPC) based on low-pressure polyethylene modified with complex processing additive have been obtained. In addition to stabilizers and lubricants, multi-wall carbon nanotubes (MWCNT) were introduced in WPC to facilitate the extrusion process, their content was 30% of the total composition. WPC-based products are mainly intended for outdoor performance under mechanical load, which places special demands on them in terms of strength, weathering and water resistance. **Results.** An increase in the mechanical characteristics was found for WPC after the introduction of the complex additive: at a concentration of 2.6 phr, the tensile strength increased by 35%, and at 53.3 phr, the flexural strength became higher by 12%. The introduction of the additive led to a decrease in the abrasion and water absorption of the modified sample compared to that of the initial material. Regardless of the additive content, all the samples were uniformly colored, which indicated a uniform distribution of the modifier over the volume of the WPC melt during processing in the extruder. **Conclusion.** The introduction of a complex processing stabilizing additive into the composition of a wood-polymer composite based on polyethylene was carried out. The results of the research showed that the additive in a wide range of concentrations contributes to the improvement of the technological and operational properties of the resulting composites.

KEYWORDS: wood-polymer composite, polyethylene, carbon nanotubes, stabilizer, extrusion, microscopy.

FOR CITATION: Khantimirov A. G., Abdrakhmanova L. A., Nizamov R. K., Khozin V. G. Investigation of properties in nanomodified polyethylene-based wood-polymer composites. *Nanotechnologies in construction.* 2023; 15(2): 110–116. https://doi.org/10.15828/2075-8545-2023-15-2-110-116. – EDN: NEIHAU.

INTRODUCTION

Recently, wood-polymer composites (WPCs) market has been actively developing in the construction industry due to their unique properties inherent only to these types of materials. These composites combine the positive qualities of both polymers and wood.

WPC can be produced from such thermoplastic polymers as low-pressure polyethylene (HDPE), polyvinyl chloride (PVC) and polypropylene (PP). HDPE is most widely used for producing WPCs due to its high manufacturability of its production (low processing temperature, a wide range of melt viscosities, and the absence of risk of thermal decomposition of wood filler) [1, 2]. However, HDPE-based wood-filled composites have high elasticity and low strength characteristics, which limit their use in construction. These disadvantages are attributed to both the low physical and mechanical characteristics of HDPE itself and the poor compatibility of the hydrophobic polymer with hydrophilic wood flour [3]. Binding agents are used to improve the compatibility of these two components.

Maleinized polyethylene is the most popular binder for polyolefin-based WPCs. Over the past decade, nanoadditives have been actively used into the production processes as compatibilizers, among which carbon nanotubes undoubtedly occupy a leading position. In recent years, a lot of studies have been carried out, in which nanotubes were added to polymer composites, including wood-filled ones [4–11].

© Khantimirov A.G., Abdrakhmanova L.A., Nizamov R.K., Khozin V.G., 2023

Zhang et al. [5] presented the results of the study of HDPE-based WPC samples with carbon nanomaterials (soot, flaky graphite and multilayer carbon nanotubes) incorporated in the amount of 3 to 12 wt.% to improve their conductive and mechanical properties. They observed a decrease in the electrical resistivity with an increase in the content of the nano-additives, which indicated the possibility of the formation of an interconnected conductive network arising as the content of carbon nanomaterials increased. However, the mechanical properties of WPCs with the addition of carbon nanomaterials decreased slightly with increasing filler content. Scanning electron microscopy revealed the carbon nanofiller clusters or agglomerates appeared as their weight fraction increased. The authors pointed to the need to find a balance between the electrical and mechanical properties when selecting the nanofiller concentration, as well as a way to prevent the aggregation of MWCNTs.

Another disadvantage of HDPE-based WPCs is their susceptibility to the negative effects of atmospheric oxygen, high temperature, and UV-radiation, leading to oxidation and degradation of the carbon skeleton of the polymer. Hence, it is necessary to use antioxidants and special pigments that change the wavelength of UV-radiation [12].

Dolgusheva et. all [13] employed IR spectroscopy to evaluate the efficiency of antioxidants at 180°C under conditions of thermal oxidation of paraffinic oil from the rate of accumulation of carbonyl groups. The following antioxidants were used: bis (3,5-di-tret-butyl-4-hydroxyphenyl) propyl) phosphite (PFAO), pentaerythritoltetrakis (3-(3,5-di-tret-butyl-4-hydroxyphenyl) propionate (Irganox 1010), tris(2,4-di-tret-butylphenyl)phosphite (Irgafos 168), and mixtures of Irganox 1010 and Irgafos 168. It was found that P2FAO had the highest efficiency as well as a mixture of Irganox 1010 and Irgafos 168 in a ratio of 1:1 compared with their individual use. This effect was also observed by other researchers [14–18].

In addition, MWNTs can play the role of pigments that change the UV-radiation wavelength and adsorb oxygen molecules, thereby preventing oxidation of the polymer carbon chain [19, 20].

Internal and external lubricants, which reduce melt viscosity and facilitate processing, are important technological components utilized in the production of polymer composites. In the case of WPCs, polyethylene and montan waxes are traditionally used as lubricants [21–24].

Lavrov et al. [22] compared the effectiveness of using polyethylene and montan waxes as external lubricants in the PVC processing. Polyethylene wax showed the best result, but montan wax doubled the PVC processing time, which also indicated the efficiency of this lubricant.

The commonly used approach to solve the above problems is to utilize processing complex stabilizing additives in the form of ready-made pellets, which provide a possibility to improve the processability of an extrusion line without additional production operations. Due to the qualitative combination of the individual components, these complex additives ensure a synergistic effect of their application [13].

In this paper, the processing composite of the trade mark CM-1230 was used as a complex additive.

METHODS AND MATERIALS

In our study, we used HDPE of PE2NT11-285D grade (TU 20.16.10-175-00203335-2017) and coniferous wood flour of M180 grade (GOST 16361-87). The CM-1230 complex additive contained: anti-oxidant Irganox 1010 (10%), stabilizer for processing and anti-oxidant Irgafos 168 (10%), montan wax, acting as an external and internal lubricant (50%), and MWNTs under the name of Graphistrength® CM-1230 produced by Arkema (30%).

Figure 1 shows the structure of the CM-1230 complex modifier on a nanometer scale evaluated from the SEM and EDA measurements.

The CM-1230 complex modifier is represented by phases of aggregated MWNTs and a montan wax carrier with clear interface boundaries. Dispersed inclusions are a phase of montan wax with functional additives. This finding follows from the EDA data (Figure 2). The carbon and oxygen contents are 82.3% and ~17.2%, respectively (spectrum at point 1). At point 2 (the MWNTs cluster), the carbon content is 90.2%.

The compositions under study are presented in Table 1.

For the studies, extruded samples were obtained on a LabTechScientific LTE 16-40 twin-screw extruder with a 2×22 mm die. The selected processing temperature is given in Table 2. All the samples were extruded at a screw speed of 20 rpm and the processing time was 10–15 minutes.

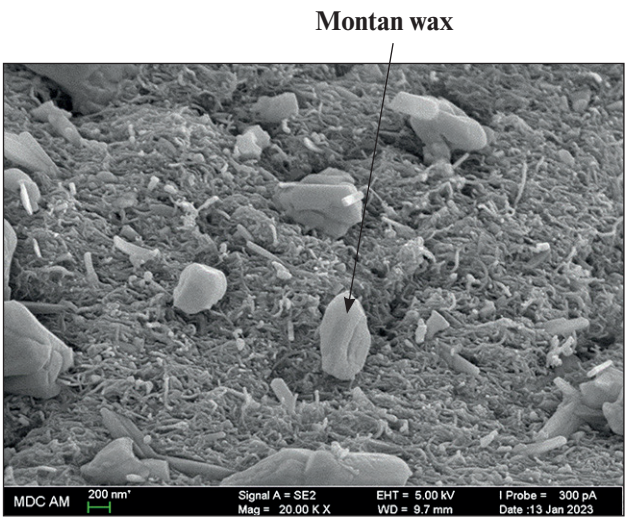


Fig. 1. **SEM image of the surface of the CM-1230 complex modifier**

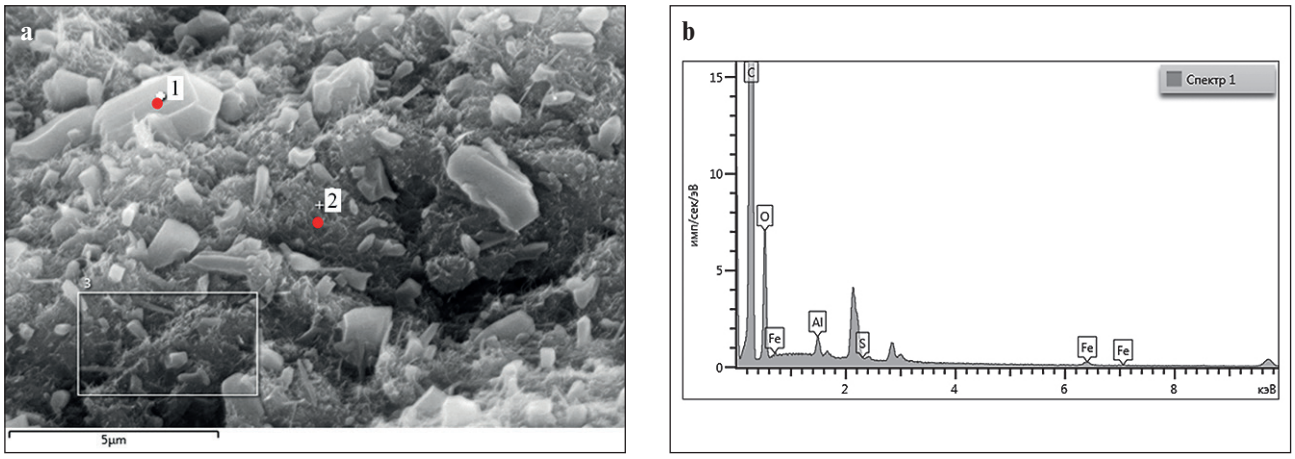


Fig. 2. **SEM surface image of the CM-1230 complex additive with analyzed points 1 and 2 (a); EDA data for point 1 on the surface of CM-1230 complex additive (b)**

The technological and performance properties of the HDPE-based samples were studied in accordance with the current standards given in Table 3.

The structure of extrudates was studied using optical microscopy on an Axioskop 40 Pol laboratory polarization microscope. The microstructure of the granules of

Table 1
Experimental compositions

Components	Composites						
	1	2	3	4	5	6	7
HDPE, phr	100						
Wood flour, phr	50						
CM-1230, phr, including: MWNTs, phr	– –	1.3 0.4	2.6 0.8	5.3 1.6	16 4.8	26.7 8	53.3 16

Table 2
Temperature profile in the extruder zones

Zone No	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
T, °C	143	143	143	145	150	150	150	155	155	160

Table 3
Applicable regulations

Document number	Name of standards
ISO 178:2010	Plastics. Method of static bending test
ISO 527-2:2012	Plastics. Tensile test method
ISO 62:2008	Plastics. Methods for the determination of water absorption
GOST 11012-2017	Plastics. Method of test for resistance to abrasion
GOST 15139-69	Plastics. Methods for the determination of density (mass density)
GOST 11645-2021	Plastics. Methods for determination of flow index of thermoplastics melt

the complex modifier was studied using high-resolution scanning electron microscopy (SEM) on the Merlin microscope (CarlZeiss). The elemental composition of the complex additive was determined by employing the energy dispersion analysis (EDA) with the aid of an INCA X-MAX energy dispersion spectrometer.

RESULTS AND DISCUSSION

Let us consider the effect of the additive content in the HDPE-based WPC on its performance characteristics, which are summarized in Table 4.

Studies of mechanical characteristics have shown an extreme nature of the increase in the tensile strength, the largest increase of 30–35% was reached when a content of the complex additive ranged from 2.6 to 16 phr (compositions 3, 4 and 5), while all the modified compositions demonstrated higher strength compared to that exhibited by the original composition. Optical microscopy data showed (Figure 3a, 3b) that the composite with 2.6 phr CM-1230 has a monolithic ordered structure oriented in the direction of extrusion, which differ from a loose structure of the original composition with randomly arranged wood inclusions.

The increase in flexural strength achieved a maximum value at the modifier content of 53.3 phr (composite 7). This fact can be explained by the high content of MWCNTs in this composite (16 phr), which are capable of forming a continuous spatial rigid framework, which effectively responds to the bending forces.

The extreme character of the concentration change in abrasion corresponds to the change in tensile strength. The most durable composites have the least abrasion, namely, they are characterized by low abrasive wear. The minimum values of abrasion have composites with 16 phr CM-1230 (composition 5), for which this indicator is almost 2 times lower than that for the original composition.

Due to the denser structure of the modified samples and the presence of montan wax in the CM-1230 composition, the water absorption was reduced by more than 4 times, while the minimum value of this index was found for the samples with 26.7 phr of processing complex.

Table 5 summarizes the technological processing characteristics of the composites.

Swelling parameter is an important technological indicator of extrusion, since it is responsible for maintaining the exact geometric dimensions of the resulting products. Compared to the original composition, the modified

Table 4
Performance characteristics of HDPE-based WPCs

Parameters	Composite						
	1	2	3	4	5	6	7
Tensile strength, MPa	20	23	27	27	25	23	23
Flexural strength, MPa	33	35	35	34	34	35	37
Abrasion, μm	50	40	39	29	27	38	41
Water absorption, %	3.05	0.82	0.81	0.79	0.82	0.55	0.62
Density, g/cm^3	1.01	1.05	1.05	1.06	1.09	1.11	1.12

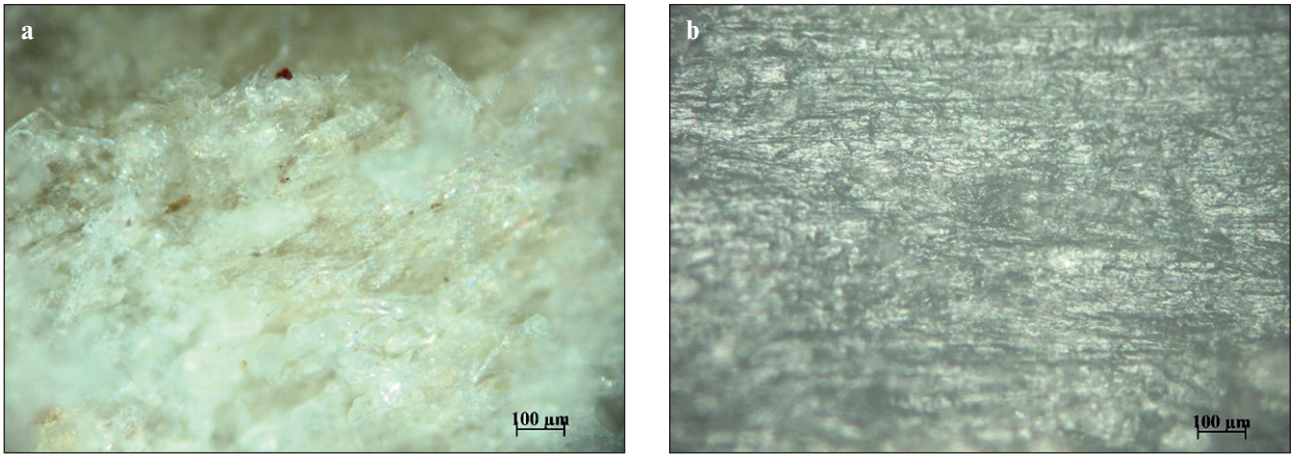


Fig. 3. **Microphotographs of a longitudinal section (×100) of WPC-HDPE:**
a – original material; b – with 2.6 phr CM-1230

Table 5
Technological characteristics of WPC extrusion

Parameters	Composites						
	1	2	3	4	5	6	7
Swelling	1.00	0.98	0.95	0.93	0.95	0.95	0.93
Melt flow index at 180°C, g/10 min	7.6	7.9	8.1	8.9	13.7	15.0	20.8
Screw speed, rpm	20	20	20	20	20	20	20
Engine load, % of max	28	35	31	29	28	28	26
Pressure in the die hole, bar	20	15	14	15	15	13	11

samples show lower swelling values due to the effective spatial binding and dense packing of the polymer network caused by the introduction of nanotubes.

The melt flow index tended to increase as the content of the complex additive became higher due to the presence of montan wax as a lubricant. Extrusion of the samples at the same screw speed showed the following output parameters: the pressure in the die hole decreased as the additive content increased, however, at a concentration of 1.3 phr, the engine load increased significantly from the maximum power, indicating that a small number of nanotubes (0.4 phr) contributed to the shear stress during the rotational movement of the melt between the screws and the wall of the working area. With a further increase in the MWCNT concentration, the engine load achieved the values at the level of the original composition.

It is worth noting that all the modified composites have a rich black color regardless of the CM-1230 content, which indicates a uniform distribution of MWNTs over the volume of the samples. This contributes to additional protection of the WPC from UV radiation. As the content of the modifier increased, the surface of the samples changed from semi-matte to glossy.

In addition, according to literature data [5, 26], the introduction of MWNTs into polymer composites prevents the formation of static electricity on the surface of the products, which prevents the accumulation of dust on them.

The analysis of the results showed that the optimal content of the CM-1230 modifier is 2.6–53.3 phr. Moreover, depending on the concentration, these WPC can be recommended for the production of various functional products. For example, composition 5 can be used in floorboards, which must possess high wear resistance, and composition 6 is applicable for terrace boards, for which water absorption is a crucial property. Compositions 3 and 4 are recommended for improvement mechanical strength of the WPC products.

CONCLUSION

The most popular WPC-based material is the decking composite, for which strength properties, weathering and water resistance are crucial. The HDPE-based composites with the CM-1230 processing complex have improved consumer and technological properties. The introduction of 2.6 phr of modifier leads to an increase in the tensile strength of the resulting composite by 35%. At a modifier concentration of 53.3 phr, the flexural strength increases by 12%. The optical microscopy investigations revealed the differences in the structure of the composites, which caused the changes in the physical and mechanical properties. The decrease of the abrasion and water absorption of samples was found, and these findings raise a possibility to apply these composites for the decking composite production.

In addition, due to the fact that the processing complex additive contains two types of antioxidants and MWNTs, which are able to change the UV emission wavelength, one should expect an increase in the weathering resistance of the modified composites.

When the CM-1230 content was more than 2.6 phr, the processing of composites became easier, resulting in less extruder wear and reduced energy consumption.

The next stage of research will be climatic tests and investigation of the electrophysical properties of the modified composites.

REFERENCES

1. Faizullin I.Z., Wolfson S.I. *Wood-polymer composites based on polypropylene and modified wood filler: monograph*. Kazan: Publ. of KNRTU: 2020.
2. Klesov A.A. *Wood-polymer composites*. SPb: Scientific bases and technologies: 2007.

3. Nigmatullina A.I., Kozlova N.V., Lysyansky A.V. Assessment of thermodynamic compatibility of wood flour with polymers. *Bulletin of Technology University*. 2018; 15(8): 60-62.

4. Zhang X., Hao X., Hao J., Wang Q. Thermal and mechanical properties of wood-plastic composites filled with multiwalled carbon nanotubes. *J. Appl. Polym. Sci*. 2018; 135 (22): 1–7. https://doi.org/10.1002/app.46308

5. Zhang X., Hao X., Hao J., Wang Q. Effect of the addition of carbon nanomaterials on electrical and mechanical properties of wood plastic composites. *Polymers (Basel)*. 2017; 9(11). https://doi.org/10.3390/polym9110620

6. Amirov R.R., Neklyudov A.S., Amirova M.L. Method of obtaining compositions based on carbon nanotubes and polyolefins: Patent. Patent of the Russian Federation No 2490204: 2011.

7. Gusev K., Solovyev V. Effect of carbon nanotubes on the mechanical properties of the polymeric composites. *Vestn. Pskov. Gos. Univ*. 2017; 11: 150–153.

8. Farsheh A.T., Talaeipour M., Hemmasi A., Khademieslam H., Ghasemi I. Investigation on the mechanical and morphological properties of foamed nanocomposites based on wood flour/PVC/multi-walled carbon nanotube. *BioResources*. 2011; 6(1): 841–852.

9. Islamov A.M., Gabbasov D.A., Khantimirov A.G., Khozin V.G., Abdrahmanova L.A. Wood-polymer composites based on polyvinyl chloride modified with aerosil. *Proceedings of KGASU*. 2016; 4(38): 382-387.

10. Khuziakhmetova K.R., Islamov A.M., Abdrakhmanova L.A., Nizamov R.K. Compositions based on polymer blend polyvinyl chloride/acrylonitrile butadienestyrene and basalt fiber fillers. *News of Higher Educational Institutions. Construction*. 2022; (6): 46–55. https://doi.org/10.32683/0536-1052-2022-762-6-46-55

11. Islamov A., Fakhrutdinova V. Foamed Wood-Polymer Composites Based on Polyvinyl Chloride. *Lect. Notes Civ. Eng. Proc. STCCE 2021*. 2021: 261–268. https://doi.org/10.1007/978-3-030-80103-8_28

12. Moroz P.A., Askadsky Al.A., Matseevich T.A., Solovieva E.V., Askadsky A.A. Application of secondary polymers for production of wood-polymer composites. *Plasticheskie massy*. 2017; 9-10: 56-62.

13. Dolgusheva M.A., Galiev M.F., Cherezova E.N. Antioxidant efficiency of bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl) propyl)phosphite in the thermal oxidation of liquid hydrocarbons. *Bulletin of the University of Technology*. 2019; 22(12): 28-31.

14. Dwi W., Muhammad Sh., Ihda N., Ike S. Pengaruh bahan pengisi from serat kaca terhadap sifat fisik Crystalinitas polypaduan PC / ABS. *Balai Besar Kulit, Karet, dan Plastik*. 2017; 33(1): 43–48.

15. Kirsh I.A., Beznaeva O.V., Bannikova O.A. Biodegradable polymeric composition with antimicrobial properties based on polyolefins. Patent RF. № 2725644. 2020; 18(19): 1-18.

16. Junaedi H., Baig M., Dawood A., Albahkali E., Almajid A. Mechanical and physical properties of short carbon fiber and nanofiller-reinforced polypropylene hybrid nanocomposites. *Polymers (Basel)*. 2020; 12(12): 1–25. https://doi.org/10.3390/polym12122851

17. Yastrebinskaya A. V., Matveeva L.Y., Edamenko A.S. Improving the fungus resistance of polymer composites. *Solid State Phenom*. 2020; 299: 55–59. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.299.55

18. Vorobyeva E.V. Changes in the structure of the phenolic antioxidant Irganox 1010 in the composition of zinc-containing polymer composite under cyclic thermal effects. *ISJ Theor. Appl. Sci*. 2018; 67(11): 232-239. https://doi.org/10.15863/TAS.2018.11.67.38

19. Usanov D.A., Skripal A.V., Romanov A.V. Management of microwave characteristics of composite materials filled with carbon nanotubes by ultraviolet radiation. *Journal of Technical Physics*. 2013; 83(3): 91-95.

20. Kuznetsov D.V., Muratov D.S., Cherdyntsev V.V. The study of the stability of polymer composites based on polypropylene to ultraviolet radiation. *Modern problems of science and education*. 2012; 6: 33.

21. Vydrina T.S., Artemov A.V., Savinovskikh A.V., Shkuro A.E. Wood-polymer composites based on secondary polyethylene, wheat husk and oxo-, photogradant. *Bulletin of technological university*. 2020; 23(1): 28-32.

22. Lavrov N.A., Belukhichev E.V., Semenova E. Comparative analysis of the effectiveness of the use of lubricants of natural and synthetic origin. *Science Week. VI scientific and technical conference*. 2016: 156.

23. Usova K.A., Chirkov D.D., Zakharov P.S., Shkuro A.E. Wood-polymer composites based on polyethylene with crushed sunflower stems. *Scientific creativity of youth to the forestry complex of Russia*. 2022: 721-724.

24. Poddenezhny E.N., Drobyshevskaya N.E., Boyko A.A. Obtaining biodegradable composites and products containing dried coffee grounds. *Bulletin of P.O. Sukhoy GGTU*. 2022; 3: 36-43.

25. Yeletsky A.V., Knizhnik A.A. Potapkin B.V., Kenny H.M. Electrical Characteristics of Polymeric Composites Containing Carbon Nanotubes. *Advances in Physical Sciences*. 2015; 185(3): 225-270. https://doi.org/10.3367/UFNr.0185.201503a.0225

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Ayaz G. Khantimirov – Postgraduate Student, Department of Technology of Building Materials, Products and Structures, Kazan State University of Architecture and Civil Engineering, Kazan, Russia, khantimirov94@mail.ru, https://orcid.org/0000-0002-3039-5408

Lyaylya A. Abdrakhmanova – Dr. Sci. (Eng.), Professor, Department of Technology of Building Materials, Products and Structures, Kazan State University of Architecture and Civil Engineering, Kazan, Russia, laa@kgasu.ru, https://orcid.org/0000-0003-3905-5730

Rashit K. Nizamov – Dr. Sci. (Eng.), Professor, Department of Technology of Building Materials, Products and Structures, Kazan State University of Architecture and Civil Engineering, Kazan, Russia, nizamov@kgasu.ru, https://orcid.org/0000-0002-3448-7369

Vadim G. Khozin – Dr. Sci. (Eng.), Professor, Head of the Department of Technology of Building Materials, Products and Structures, Kazan State University of Architecture and Civil Engineering, Kazan, Russia, khozin.vadim@yandex.ru, https://orcid.org/0000-0003-0874-316X,

CONTRIBUTION OF THE AUTHORS

The authors contributed equally to this article.

The authors declare no conflicts of interests.

The article was submitted 07.02.2023; approved after reviewing 10.03.2023; accepted for publication 16.03.2023.

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ НАНОМАТЕРИАЛОВ

Научная статья
УДК 691.175.743
https://doi.org/10.15828/2075-8545-2023-15-2-110-116

CC BY 4.0

Исследование свойств наномодифицированных древесно-полимерных композитов на основе полиэтилена

Аяз Габдрашитович Хантимиров, Ляйля Абдулловна Абдрахманова*, Рашит Курбангалиевич Низамов, Вадим Григорьевич Хозин

Казанский государственный архитектурно-строительный университет, Казань, Россия

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

АННОТАЦИЯ: Введение. Полиэтилен на сегодняшний день является наиболее популярным полимером при производстве древесно-полимерных композитов как в России, так и в других странах. Несмотря на это, данные композиты имеют ряд недостатков: низкую адгезию между полимерной матрицей и древесным наполнителем, ухудшающую прочностные характеристики изделий, высокую эластичность и низкую атмосферостойкость. В промышленности для решения данных проблем зачастую применяют комплексные добавки в виде гранул, включающие в себя связующие агенты, лубриканты, различные термо- и УФ- стабилизаторы. **Методы и материалы.** Получены новые экспериментальные данные о технологических и эксплуатационных характеристиках древесно-полимерных композитов на основе полиэтилена низкого давления, модифицированных комплексной процессинговой стабилизирующей добавкой. Помимо стабилизаторов и лубрикантов для облегчения процесса экструзии данный комплекс содержит 30% многослойных углеродных нанотрубок. Изделия из древесно-полимерных композитов в основном предназначены для наружного применения в условиях механических нагрузок, что предъявляет к ним особые требования по прочности, атмосферо- и водостойкости. **Результаты и обсуждение.** Установлено увеличение механических характеристик, прочность при растяжении возросла на 35% при 2,6 м.ч. комплексной добавки, прочность при изгибе возрастает на 12% при 53,3 м.ч. Также наблюдается снижение абразивного износа и водопоглощения модифицированных образцов. Все образцы независимо от содержания добавки имеют насыщенный цвет, свидетельствующий о равномерном распределении модификаторов по объему расплава ДПК при переработке в экструдере. **Заключение.** Осуществлено введение комплексной процессинговой стабилизирующей добавки в состав древесно-полимерного композита на основе полиэтилена. Результаты исследований показали, что добавка в широкой области концентраций способствует улучшению технологических и эксплуатационных свойств получаемых композитов.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: древесно-полимерный композит, полиэтилен, углеродные нанотрубки, экструзия, микроскопия.

ДЛЯ ЦИТИРОВАНИЯ: Хантимиров А.Г., Абдрахманова Л.А., Низамов Р.К., Хозин В.Г. Исследование свойств наномодифицированных древесно-полимерных композитов на основе полиэтилена // Нанотехнологии в строительстве. 2023. Т. 15, № 2. С. 110–116. https://doi.org/10.15828/2075-8545-2023-15-2-110-116. – EDN: NEIHAU.

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы в области строительства активно развивается рынок древесно-полимерных композитов (ДПК) благодаря своим уникальным свойствам, присущим только данным видам материалов. Они вобрали в себя положительные качества как полимеров, так и древесины.

ДПК могут производиться на основе таких термопластичных полимеров, как полиэтилен низкого давления (ПЭНД), поливинилхлорид (ПВХ) и полипропилен (ПП). Лидером по объемам выпуска продукции из ДПК является ПЭНД ввиду высокой технологичности производства (низкая температура переработки, широкий диапазон вязкостей расплава и отсутствие риска термодеструкции древесного наполнителя) [1,2].

Однако древеснонаполненные композиты на основе ПЭНД имеют высокую эластичность и небольшие прочностные характеристики, что ограничивает применение данных композитов в строительстве. Это объясняется как невысокими физико-меха-

© Хантимиров А.Г., Абдрахманова Л.А., Низамов Р.К., Хозин В.Г., 2023

ническими характеристиками самого ПЭНД, так и низкой совместимостью гидрофобного полимера с гидрофильной древесной мукой [3]. Для улучшения совместимости этих двух компонентов применяют связующие агенты.

Наиболее популярный связующий агент для ДПК на основе полеолефинов – малеинизированный полиэтилен. Также в последнее десятилетие в производственные процессы активно внедряются нанодобавки в качестве совместителей, среди которых углеродные нанотрубки, несомненно, занимают лидирующие позиции. Проведено достаточно много исследований, в которых описано введение нанотрубок в полимерные композиты, в том числе, древеснонаполненные [4–11].

В работе [5] рассмотрены результаты исследования образцов ДПК на основе ПЭНД с введением углеродных наноматериалов (сажи, чешуйчатого графита и многослойных углеродных нанотрубок) в количестве от 3 до 12 масс.% для улучшения их электропроводящих и механических свойств. Отмечено уменьшение удельного электрического сопротивления с увеличением содержания нанодобавок, что указывает на возможность формирования взаимосвязанной проводящей сетки углеродных наноматериалов. Однако механические свойства ДПК при добавлении наполнителей из углеродных наноматериалов несколько снижались с увеличением их содержания. Сканирующая электронная микроскопия показала, что при увеличении массовой доли наномодификатора появлялись их кластеры и агломераты. Авторы указывают на необходимость поиска баланса между электрическими и механическими свойствами при подборе концентрации нанонаполнителя, а также способа уменьшения агрегирования многослойных углеродных нанотрубок (МУНТ).

Еще одним недостатком ДПК на основе ПЭНД является подверженность негативному влиянию атмосферного кислорода, высокой температуры и УФ-излучения, приводящему к окислению и деструкции углеродного скелета полимера. Это требует применения антиоксидантов и специальных пигментов, изменяющих длину волны УФ-излучения [12].

В работе [13] оценивалась эффективность антиоксидантов в условиях термоокисления вазелинового масла методом ИК-спектроскопии по накоплению карбонильных групп при температуре 180°С. Использовались следующие антиоксиданты: бис (3,5-дитрет-бутил-4-гидроксифенил) пропил) фосфит (ФФАО), пентаэритритолтетракис (3-(3,5-ди-трет-бутил-4-гидрокси-фенил) пропионата (Ирганокс 1010), трис(2,4-ди-трет-бутилфенил) фосфита (Иргафос 168), а также смеси Ирганокса 1010 с Иргафосом 168. Обнаружено, что наибольшей эффективностью обладает ФФАО, а также смесь Ирганокса 1010 с Иргафосом 168 в соотношении 1:1 по сравнению с их самостоятельным применением. Данный эффект подтверждают также другие исследования [14–18].

Кроме того, МУНТ могут играть роль пигментов, изменяющих длину волны УФ-излучения, а также адсорбировать молекулы кислорода, тем самым предотвращая окисление углеродной цепи полимера [19, 20].

Важным технологическим компонентом при производстве полимерных композитов являются лубриканты, играющие роль как внутренней, так и внешней смазки для уменьшения вязкости расплава и облегчения переработки. Для ДПК в качестве лубриканта традиционно используют полиэтиленовые и монтановые воски [21–24].

В работе [22] проведено сравнение эффективности полиэтиленовых и монтановых восков в качестве внешней смазки при переработке ПВХ. Полиэтиленовый воск показал наилучший результат, однако монтановый воск в 2 раза увеличил время переработки ПВХ, что также говорит об эффективности данной смазки.

Для решения всех вышеперечисленных проблем в производстве зачастую применяют процессинговые комплексные стабилизирующие добавки, совмещенные вместе в виде готовых гранул, позволяющих повысить технологичность экструзионной линии без дополнительных производственных процессов. За счет качественного совмещения отдельных компонентов данные комплексные добавки позволяют получить синергетический эффект от их применения [13].

В данной работе в качестве комплексной добавки был применен процессинговый комплекс торговой марки СМ-1230.

МЕТОДЫ И МАТЕРИАЛЫ

В исследованиях был использован ПЭНД марки ПЭ2НТ11-285Д (ТУ 20.16.10-175-00203335-2017), древесная мука хвойных пород марки М180 (ГОСТ 16361-87). Комплексная добавка торговой марки СМ-1230 имеет следующий состав: антиоксидант Ирганокс 1010 (10%), стабилизатор переработки и антиоксидант Иргафос 168 (10%), монтановый воск в качестве внешней и внутренней смазки (50%), а также многослойные углеродные нанотрубки (МУНТ) Graphistrength® CM-1230 компании Arkema (30%). Структура в нанометровом масштабе представлена на рис. 1.

Суперконцентрат СМ-1230 представлен фазами агрегированных МУНТ и носителя монтанового воска с четкими границами раздела. Дисперсные включения представляют собой фазу монтанового воска с функциональными добавками. Это следует из данных энергодисперсионного анализа (рис. 2).



Рис. 1. **Структура комплексного модификатора марки СМ-1230**

Содержание углерода С составляет 82,3%, а кислорода О 17,2% (спектр в точке 1). В точке 2 (скопление МУНТ) содержание углерода С составляет 90,2%.

Составы экспериментальных композиций представлены в табл. 1.

Для исследований были получены экструдированные образцы на лабораторном двухшнековом экструдере LabTechScientific LTE 16-40 с фильерой сечением 2×22 мм. Подобранный температурный режим переработки показан в табл. 2. Все образцы экструдировались со скоростью вращения шнеков 20 об/мин, время переработки – 10–15 минут.

Технологические и эксплуатационные свойства образцов на основе ПЭНД изучались в соответствии с действующими стандартами, приведенными в табл. 3.

Структура экструдатов изучалась с помощью оптической микроскопии на лабораторном поляризационном микроскопе Axioskop 40 Pol. Микроструктура гранул комплексного модификатора изучалась с помощью высокоразрешающей сканирующей электронной микроскопии на микроскопе «Merlin» компании «CarlZeiss». Элементный состав образцов был определен с помощью спектрометра энергетической дисперсии «INCA X-MAX».

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Эксплуатационные характеристики композитов показаны в табл. 4.

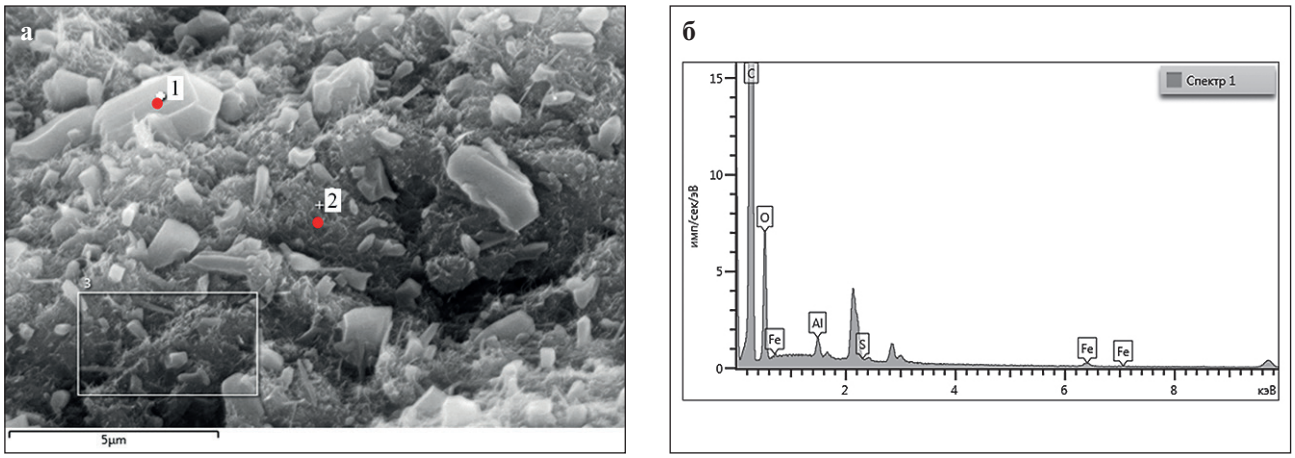


Рис. 2. **Энергодисперсионный анализ комплексной добавки СМ-1230:** а – участок для анализа; б – интенсивности элементов в точке 1 спектра

Таблица 1
Составы экспериментальных композиций

Компоненты	Составы						
	1	2	3	4	5	6	7
ПЭНД, м.ч.	100						
Древесная мука, м.ч.	50						
СМ-1230, м.ч., в том числе: МУНТ, м.ч.	– –	1,3 0,4	2,6 0,8	5,3 1,6	16 4,8	26,7 8	53,3 16

Таблица 2
Профиль температур в зонах экструдера

№ зоны	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
T, °C	143	143	143	145	150	150	150	155	155	160

Таблица 3
Применяемые нормативные документы

Номер документа	Названия норматива
ISO 178:2010	Plastics. Method of static bending test
ISO 527-2:2012	Plastics. Tensile test method
ISO 62:2008	Plastics. Methods for the determination of water absorption
GOST 11012-2017	Plastics. Method of test for resistance to abrasion
GOST 15139-69	Plastics. Methods for the determination of density (mass density)
GOST 11645-2021	Plastics. Methods for determination of flow index of thermoplastics melt

Таблица 4
Эксплуатационные характеристики ДПК-ПЭНД

Показатель	Составы						
	1	2	3	4	5	6	7
Прочность при растяжении, МПа	20	23	27	27	25	23	23
Прочность при изгибе, МПа	33	35	35	34	34	35	37
Истирание, мкм	50	40	39	29	27	38	41
Водопоглощение, %	3,05	0,82	0,81	0,79	0,82	0,55	0,62
Плотность, г/см^3	1,01	1,05	1,05	1,06	1,09	1,11	1,12

Исследования механических характеристик показали экстремальный характер повышения прочности при растяжении, наибольший прирост составил 30–35% при содержании 2,6–16 м.ч. (составы 3, 4 и 5) комплексной добавки, при этом все модифицированные составы имели более высокую прочность по сравнению с исходной композицией. Данные оптической микроскопии показали (рис. 3а, 3б), что у композита с 2,6 м.ч. СМ-1230 наблюдается монолитная ориентированная в направлении эктрудирования структура по сравнению с исходной композицией, имеющей рыхлую структуру с хаотично расположенными древесными включениями.

Повышение прочности при изгибе имеет максимальное значение при содержании модификатора 53,3 м.ч (состав 7). Такое поведение можно объяснить высоким содержанием МУНТ для данного композита (16 м.ч.), которые способны образовывать непрерывный пространственный жесткий каркас, эффективно воспринимающий изгибающие силы.

Экстремальный характер концентрационного изменения истираемости соответствует изменению прочности при растяжении. Наиболее прочные композиты имеют наименьшую истираемость, то есть характеризуются низким абразивным износом. Минимальные значения истираемости имеют композиты с 16 м.ч. СМ-1230 (состав 5), для которых этот показатель практически в 2 раза ниже, чем для исходного состава.

За счет более плотной структуры модифицированных образцов и наличия монтанового воска в составе СМ-1230 более чем в 4 раза уменьшается и водопоглощение для всех модифицированных образцов ДПК.

Технологические характеристики переработки композиций показаны в табл. 5.

Показатель текучести расплава с ростом содержания комплексной добавки имеет тенденцию к увеличению благодаря наличию монтанового воска в качестве лубриканта. Экструдирование образ-

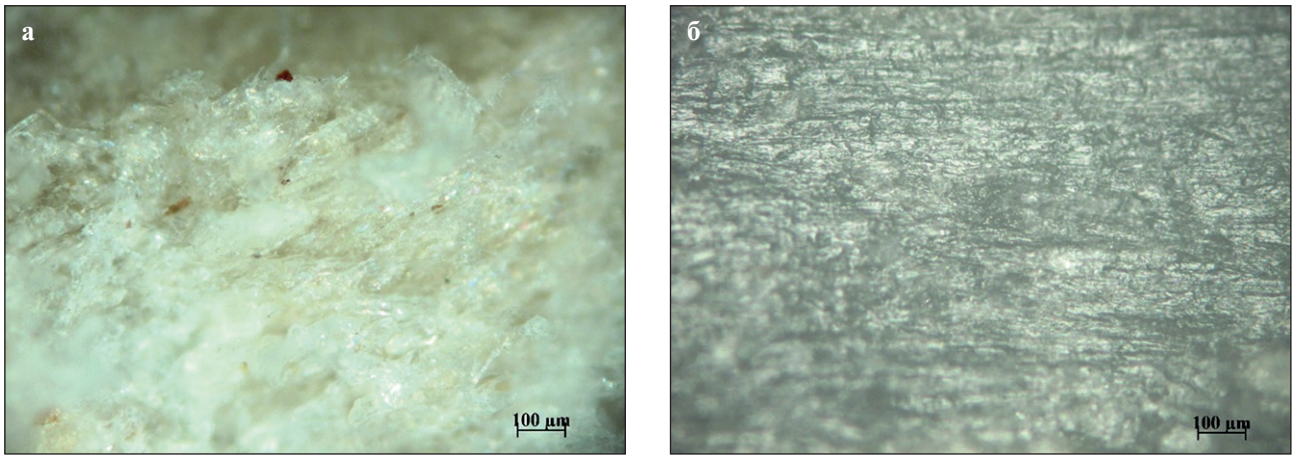


Рис. 3. **Микрофотографии ДПК-ПЭНД, продольный разрез (×100):** а – исходный; б – с 2,6 м.ч. СМ-1230

Таблица 5
Технологические характеристики экструдирования ДПК

Показатель	Составы						
	1	2	3	4	5	6	7
Разбухание экструдата	1,00	0,98	0,95	0,93	0,95	0,95	0,93
Показатель текучести расплава при 180°С, г/10 мин	7,6	7,9	8,1	8,9	13,7	15,0	20,8
Скорость шнеков, об/мин	20	20	20	20	20	20	20
Загрузка двигателя, % от max	28	35	31	29	28	28	26
Давление в фильере, бар	20	15	14	15	15	13	11

цов при одинаковой скорости вращения шнеков показало следующие выходные параметры: давление в фильере снижается по мере увеличения содержания добавки, однако при концентрации 1,3 м.ч. значительно увеличивается загрузка двигателя от максимальной мощности, что свидетельствует о способствовании небольшого количества нанотрубок (0,4 м.ч.) увеличению напряжения сдвига при вращательном движении расплава между шнеками и стенкой рабочей зоны. При дальнейшем увеличении концентрации нанотрубок загрузка двигателя имеет значения на уровне исходной композиции.

Стоит отметить, что все модифицированные композиты имеют насыщенный черный цвет независимо от содержания СМ-1230, что говорит о равномерном распределении МУНТ по объему образцов. Это способствует дополнительной защите ДПК от УФ-излучения. При увеличении содержания модификатора поверхность образцов менялась от полуматовой к глянцевой.

Кроме того, согласно литературным данным [5, 25], введение МУНТ в состав полимерных композитов препятствует образованию статического электричества на поверхности изделий, что препятствует скоплению на них пыли.

Анализ проведенных результатов показал, что оптимальным содержанием модификатора СМ-1230 является 2,6–53,3 м.ч. Причем в зависимости от концентрации можно рекомендовать данные ДПК для производства различных функциональных изделий. Например, для половых досок требуется высокая износостойкость (состав 5), а для террасных досок важным показателем является водопоглощение (состав 6). Для изделий, требующих высокую механическую прочность, рекомендуются составы 3 и 4.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Наиболее популярным материалом из ДПК является декинг, для которого важны прочностные свойства, атмосферо- и водостойкость. Полученные композиты на основе ПЭНД с процессинговым комплексом СМ-1230 имеют улучшенные потребительские и технологические свойства. Прочность при растяжении при введении 2,6 м.ч. модификатора увеличилась на 35%, прочность при изгибе возросла

на 12% для композита с 53,3 м.ч. комплексной добавки. Данные оптической микроскопии показали различия в структуре композитов, обуславливающих изменения в физико-механических свойствах. Отмечено снижение абразивного износа и водопоглощения образцов, что позволяет применять данные композиты для производства декинга.

Кроме того, благодаря наличию в процессинговом комплексе двух видов антиоксидантов, а также МУНТ, способных эффективно изменять длину волны ультрафиолета, следует ожидать увеличения атмосферостойкости модифицированных композитов.

При содержании СМ-1230 более 2,6 м.ч. отмечено облегчение перерабатываемости композитов, что способствует меньшему износу экструдера и снижению энергозатрат.

На следующем этапе исследований планируется проведение климатических испытаний и определение электрофизических свойств модифицированных композитов.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Файзуллин И.З., Вольфсон С.И. Древесно-полимерные композиционные материалы на основе полипропилена и модифицированного древесного наполнителя: монография. Казань: Изд-во КНИТУ, 2020. 106 с.

2. Клесов А.А. Древесно-полимерные композиты. СПб: Научные основы и технологии, 2007. 736 с.

3. Нигматуллина А.И., Козлова Н.В., Лысянский А.В. Оценка термодинамической совместимости древесной муки с полимерами // Вестник технологического университета. 2018. Т. 15, № 8. С. 60–62.

4. Zhang X., Hao X., Hao J., Wang Q. Thermal and mechanical properties of wood-plastic composites filled with multiwalled carbon nanotubes. *J. Appl. Polym. Sci*. 2018; 135 (22): 1–7. https://doi.org/10.1002/app.46308

5. Zhang X., Hao X., Hao J., Wang Q. Effect of the addition of carbon nanomaterials on electrical and mechanical properties of wood plastic composites. *Polymers (Basel)*. 2017; 9(11). https://doi.org/10.3390/polym9110620

6. Амиров Р.Р., Неклюдов А.С., Амирова М.Л. Способ получения композиций на основе углеродных нанотрубок и полиолефинов // Патент РФ № 2490204. 2011. 11 с.

7. Гусев К.В., Соловьев В.Г. Влияние углеродных нанотрубок на механические свойства полимерных композитов // Вестник Псковского государственного университета. 2017. № 11. С. 150–153.

8. Farsheh A.T., Talaeipour M., Hemmasi A., Khademieslam H., Ghasemi I. Investigation on the mechanical and morphological properties of foamed nanocomposites based on wood flour/PVC/multi-walled carbon nanotube. *BioResources*. 2011; 6(1): 841–852.

9. Исламов А.М., Габбасов Д.А., Хантимиров А.Г., Хозин В.Г., Абдрахманова Л.А. Древесно-полимерные композиты на основе поливинилхлорида, модифицированные аэросилом // Известия КГАСУ. 2016. Т. 4, № 38. С. 382–387.

10. Хузиахметова К.Р., Исламов А.М., Абдрахманова Л.А., Низамов Р.К. Композиции на основе смеси полимеров поливинилхлорид/акрилонитрил-бутадиен-стирол и базальтовых волокнистых наполнителей // Известия ВУЗов. Строительство. 2022. № 6. С. 46-55. https://doi.org/10.32683/0536-1052-2022-762-6-46-55

11. Islamov A., Fakhrutdinova V. Foamed Wood-Polymer Composites Based on Polyvinyl Chloride. *Lect. Notes Civ. Eng. Proc. STCCE 2021*. 2021: 261–268. https://doi.org/10.1007/978-3-030-80103-8_28

12. Мороз П.А., Аскадский Ал.А., Мацеевич Т.А., Соловьева Е.В., Аскадский. А.А. Применение вторичных полимеров для производства древесно-полимерных композитов // Пластические массы. 2017. № 9–10. С. 56–62.

13. Долгушева М.А., Галиев М.Ф., Черезова Е.Н. Антиокислительная эффективность бис(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксифенил)пропил) фосфита при термоокислении жидких углеводородов // Вестник технологического университета. 2019. Т. 22, № 12. С. 28–31.

14. Dwi W., Muhammad Sh., Ihda N., Ike S. Pengaruh bahan pengisi from serat kaca terhadap sifat fisik Crystalinitas polypaduan PC / ABS. *Balai Besar Kulit, Karet, dan Plastik*. 2017; 33(1): 43–48.

15. Кирш И.А., Безнаева О.В., Банникова О.А. Биодеградируемая полимерная композиция с антимикробными свойствами на основе полиолефинов // Патент РФ № 2725644. 2020. 18 с.

16. Junaedi H., Baig M., Dawood A., Albahkali E., Almajid A. Mechanical and physical properties of short carbon fiber and nanofiller-reinforced polypropylene hybrid nanocomposites. *Polymers (Basel)*. 2020; 12(12): 1–25. https://doi.org/10.3390/polym12122851

17. Yastrebinskaya A.V., Matveeva L.Y., Edamenko A.S. Improving the fungus resistance of polymer composites. *Solid State Phenom*. 2020; 299: 55–59. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.299.55

18. Vorobyeva E.V. Changes in the structure of the phenolic antioxidant Irganox 1010 in the composition of zinc-containing polymer composite under cyclic thermal effects. *ISJ Theor. Appl. Sci*. 2018; 67(11): 232-239. https://doi.org/10.15863/TAS.2018.11.67.38

19. Усанов Д.А., Скрипаль А.В., Романов А.В. Управление СВЧ-характеристиками композитных материалов с наполнителем из углеродных нанотрубок воздействием ультрафиолетового излучения // Журнал технической физики. 2013. Т. 83, № 3. С. 91–95.

20. Кузнецов Д.В., Муратов Д.С., Чердынцев В.В. Исследование устойчивости полимерных композитов на основе полипропилена к ультрафиалетовому излучению // Современные проблемы науки и образования. 2012. № 6. С. 33.

21. Выдрина Т.С., Артёмов А.В., Савиновских А.В., Шкуро А.Е. Древесно-полимерные композиты на основе вторичного полиэтилена, шелухи пшеницы и оксо-, фотограданта // Вестник технологического университета. 2020. Т. 23, № 1. С. 28–32.

22. Лавров Н.А., Белухичев Е.В., Семенова Е. Сравнительный анализ эффективности использования смазывающих веществ природного и синтетического происхождения // Неделя науки. VI научно-техническая конференция. 2016. С. 156.

23. Усова К.А., Чирков Д.Д., Захаров П.С., Шкуро А.Е. Древесно-полимерные композиты на основе полиэтилена с измельченным стеблем подсолнечника // Научное творчество молодежи – лесному комплексу России. 2022. С. 721–724.

24. Подденежный Е.Н., Дробышевская Н.Е., Бойко А.А. Получение биоразлагаемых композитов и изделий, содержащих высушенную кофейную гущу // Вестник ГГТУ им. П.О. Сухого. 2022. № 3. С. 36–43.

25. Елецкий А.В., Книжник А.А. Потапкин Б.В., Кенни Х.М. Электрические характеристики полимерных композитов, содержащих углеродные нанотрубки // Успехи физических наук. 2015. Т. 185, № 3. С. 225–270. https://doi.org/10.3367/UFNr.0185.201503a.0225

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Хантимиров Аяз Габдрашитович – аспирант кафедры технологии строительных материалов, изделий и конструкций, Казанский государственный архитектурно-строительный университет, Казань, Россия, khantimirov94@mail.ru, https://orcid.org/0000-0002-3039-5408

Абдрахманова Ляйля Абдулловна – доктор технических наук, профессор, профессор кафедры технологии строительных материалов, изделий и конструкций, Казанский государственный архитектурно-строительный университет, Казань, Россия, laa@kgasu.ru, https://orcid.org/0000-0003-3905-5730

Низамов Рашит Курбангалиевич – доктор технических наук, профессор, ректор, Казанский государственный архитектурно-строительный университет, Казань, Россия, nizamov@kgasu.ru, https://orcid.org/0000-0002-3448-7369

Хозин Вадим Григорьевич – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой технологии строительных материалов, изделий и конструкций, Казанский государственный архитектурно-строительный университет, Казань, Россия, khozin.vadim@yandex.ru, https://orcid.org/0000-0003-0874-316X

ВКЛАД АВТОРОВ

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Статья поступила в редакцию 07.02.2023; одобрена после рецензирования 10.03.2023; принята к публикации 16.03.2023.

MANUFACTURING TECHNOLOGY FOR BUILDING MATERIALS AND PRODUCTS

Original article
https://doi.org/10.15828/2075-8545-2023-15-2-117-123

CC BY 4.0

Gradient non-woven fabrics with a modified surface nanolayer for water filtration in construction industry

Victor G. Nazarov[1], **Leonid A. Ivanov**[2], **Alexander V. Dedov**[1]*, **Elena S. Bokova**[3], **Evgeny S. Statnik**[4]

[1] Moscow Polytechnic University, Moscow, Russia
[2] Russian Academy of Engineering, Moscow, Russia
[3] Russian State University named after A.N. Kosygin, Moscow, Russia
[4] Skolkovo Institute of Science and Technology, Moscow, Russia

* Corresponding author: e-mail: dedovs55@rambler.ru

ABSTRACT: Introduction. The aim of the work is to determine the influence of the structure of the filter materials formed as a result of modification of the surface layer on their water permeability and the size of trapped solid particles. **Materials and methods.** The non-woven fabrics from a mixture of polyethylene-terephthalate (PET) (70 wt.%) and bicomponent fibers (BCF) of the core-shell structure were used as objects of the study. The non-woven fabrics were obtained by mechanically forming the canvas with its subsequent hardening by needle punching. The resulting materials were modified by heat treatment. The water transfer in the modified materials was determined by the permeability coefficient. The filtration efficiency was determined by the number of trapped particles of a certain size. **Results and discussion.** The needle-punched non-woven fabrics without additional heat treatment are not suitable for water filtration. The proposed method of thermal and deformation-thermal modification provides the production of gradient materials with a controlled thickness of the nanoscale surface layer. Although a decrease in water permeability is observed, the modified material traps solid particles with a smaller (compared to unmodified ~ 20 μm) equivalent diameter of 2–4 μm, which is sufficient to prepare water for use in steam generators and in the production of building materials. **Conclusion.** The optimal parameters of deformation-heat treatment for obtaining the high-effective filtration non-woven materials were established: the temperature – 180°C, the processing speed – 3.5 m/min.

KEYWORDS: needle-punched non-woven fabric, heat treatment, water filtration, filter nanolayer.

FOR CITATION: Nazarov V.G., Ivanov L.A., Dedov A.V., Bokova E.S., Statnik E.S. Gradient non-woven fabrics with a modified surface nanolayer for water filtration in construction industry. *Nanotechnologies in construction.* 2023; 15(2): 117–123. https://doi.org/10.15828/2075-8545-2023-15-2-117-123. – EDN: ASVYVS.

INTRODUCTION

The water and the water vapor are widely used in the construction industry [1–9]. The quality of construction works and materials, as well as the duration of uninterrupted operation of steam generators [10–15], largely depend on the content of solid impurities of various nature in water. Given the need to use relatively large volumes of water in construction, the filtration materials in water preparation systems must not only capture solid particles of a given size but also have high water permeability. The permeability and trapping of solid particles depend on the pore size of the material differently. The filtration efficiency decreases with pore size increasing, but at the same time there is an increase in water permeability.

The authors of the article proposed the methods for thermal and deformation-heat treatment of the non-woven needle-punched fabrics [16–22] to obtain gradient materials in which the pores reduce when deepening into the material [11,15, 19–22]. The non-woven fabrics with a modified surface layer of nanoscale thickness and fixed or adjustable porosity in the volume have been obtained. The thickness and the pore size of the modified layer determine both the water permeability and the filtration efficiency. The permeability of the material depends on changes in the volume porosity. The accumulation of filterable particles (in form of sludge) occurs in the modified

© Nazarov V.G., Ivanov L.A., Dedov A.V., Bokova E.S., Statnik E.S., 2023

surface layer, which makes it possible to remove it from the filter with a reverse flow of water and, thus, allows to reuse the filtration material.

The purpose of the work is to determine the influence of the filtration material surface layer structure on the water permeability and on the size of the trapped solid particles.

MATERIALS AND METHODS

As the objects of study, we used the non-woven needle-punched fabrics from a mixture of PET (TU 6-13-0204077-95-91) and bicomponent fibers (BCF) (70:30 wt.%). The linear density of PET fibers was 0.33 tex (diameter 20–25 μm), BCF – 0.44 tex (diameter 30–33 μm). Bicomponent fibers had a core-shell structure [17, 18], where the shell consisted of low molecular weight PET with a melting point of 110–120°C, and the core was made of high molecular weight PET with a melting point of 250–270°C.

The non-woven fabrics were obtained by mechanically forming a canvas on the attachment of a Spinbau carding unit (Germany) with its subsequent hardening by needle-piercing on a Dilo unit (Germany) while varying the needle-punching density to obtain non-woven fabrics with different values of surface and volume density. Further, the canvas with a surface density of 0.35 kg/m^2, a thickness of 3.0 mm, and a bulk density of 117 kg/m^3 was subjected to thermal modification in two ways.

The first one was the non-woven fabrics heating (180°C) on a metal plate for 0.5; 1.0; 3.0; 4.0; 6.0 and 10.0 min. The second one required the specially designed equipment (Fig. 1) using. The fabric was subjected to thermal deformation in the gap between the heated (180°C) shaft and the conveyor belt. The processing speed made up 3, 5, 12 и 15 m/min.

The technical problems related to the elimination of fiber sticking to the surface of the heated roll, centering and adjusting the belt tension and rapid cooling of the multilayer material when leaving the zone of deformation-heat impact were solved during the development of the proposed equipment. The lining the surface of the heated roll with fluoro-rubber reduced the sticking of fibers to the surface of the roll. The production of a conveyor belt from aramid fibers by piercing a looped canvas ensured long-term operation at a high roll temperature which reached 220°C.

The pressure on the fabric in the gap between the conveyor belt 4 and the heated roll 2 is regulated by the position of the guide rolls 3 which movement limits the lateral shift of the conveyor belt 4 with its centering. The rolls 3 are tensioned by pneumatic cylinders. The high cooling rate of the processed materials is achieved by intensive air blowing. The mechanical impact on the fabric is in the gap between the roll and the conveyor belt. The forced transportation of the material by a conveyor belt in the zone of deformation-heat treatment reduces the stretching and uncontrolled changes in porosity. The fixation of the modified structure of the processed materials is achieved by intensive cold air blowing when the fabric leaves the gap between the roll and the conveyor. The high cooling rate limits the stretching of the multilayer material when it leaves the gap between the conveyor belt and the heated roll and the termination of the forced transportation. The wrapping of a 1-meter-diameter roll with a fabric increased the duration of the deformation-heat effect and made it possible to reduce the processing temperature and to regulate the heating of the material in thickness while varying the bulk density in some sections of the reel.

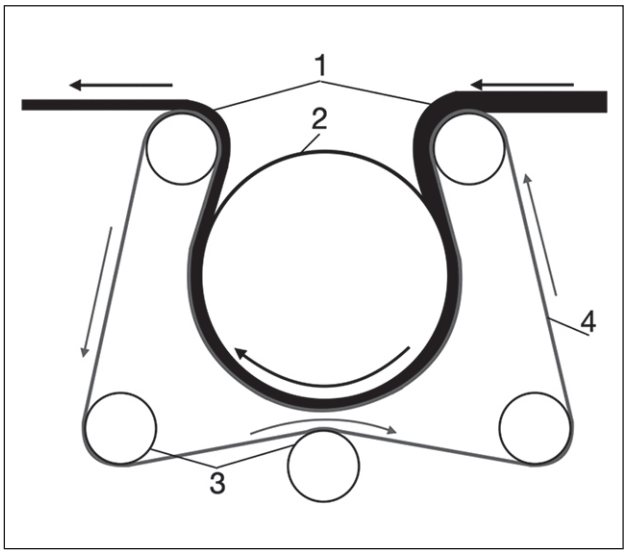


Fig. 1. **The scheme of the equipment for the non-woven fabrics deformation-heat treatment**:
1 – canvas; 2 – heated shaft; 3 – guide shafts;
4 – conveyor belt (narrow arrows– the direction of movement of the conveyor belt; bold arrows – the canvas movement)

The transfer of water in the modified materials (obtained using thermal and deformation-thermal processing techniques) was determined by calculating the permeability coefficient (K, m^2) according to the equation:

$$K = \frac{\mu d w}{\Delta P}, \quad (1)$$

where μ – the water viscosity coefficient, Pa×s; d – the material thickness, m; ΔP – water flow head, Pa; w – water filtration rate, m/s.

The water filtration rate in sheets and processed materials was determined experimentally according to the requirements of GOST 52608-200 at a constant water pressure of 500 Pa (water column height 50 mm).

RESULTS AND DISCUSSION

The study of the modified fabrics porous structure

The micrographs of multilayer materials obtained in the gap between the heated roll and the conveyor belt from the mixture of PET fibers with linear density of 0.33 tex and from the bicomponent fibers in the ratio of 70 and 30%, respectively, are shown in Fig. 2. The materials were obtained at a constant roll temperature of 180°C and processing speeds: 3,5; 12 и 15 m/min.

As it can be seen from the micrographs, each mode of heat treatment is characterized by the appearance of a surface modified nanolayer with high fiber packing density in the structure of the material. The difference in packing density contributes to the formation of a material with a gradient in the distribution of density and porosity over the thickness. At the same time, the thickness of the surface modified layer and the structure of the bulk part of the material depend on the processing speed, that is, on the duration of contact between the canvas and the hot surface of the shaft (Fig. 2).

At a high processing speed (15 m/min) a poorly distinguishable nanosized thickness modified surface layer with a pronounced interface between it and the bulk part of the canvas is formed.

The volume structure of the material corresponds to the structure of the fabric. But the density of bundles increases in comparison with the fabric in the bulk (Fig. 2, a). The different packing density of fibers along the length of the bundles in the transition layer leads to the formation of the pores that have the shape of a cone directed by their apex towards the modified layer (Fig. 2, b). The dense spherical patterns of various sizes located at a small distance from each other appear in the surface layer and in the bulk of the material. The pattern formation is a consequence of the melting of PET fibers in the bundles. A system of communicating tortuous capillaries is formed in the spaces between the patterns. The patterns in the bulk of the material are formed with sizes exceed the sizes of the patterns in the modified layer where the space between the patterns is filled with fibers (Fig. 2, c).

The processing speed affects the thickness and structure of the modified surface layer and volume (Fig. 2). A thin modified layer is formed with a clear interface between it and the volume at a speed of 15 m/min. A decrease in the speed from 15 to 12 m / min leads to an increase in the thickness of the modified layer. The thickness of the bundles in the transition between surface and bulk decreases. The modified surface layer has a significant thickness at a processing speed of 3.5 m/min case.

The effect of the processing speed in the gap between the heated roll and the conveyor belt on the formation of the surface structure of gradient materials is shown in Fig. 3.

Due to the use of needle punching in the non-woven fabrics manufacture process they inevitably have two main, very common types of surface defects that affect the quality of water filtration.

The first one is associated with an uneven distribution of fibers on the surface which is a consequence of continuous stretching of the fabrics during piercing and is expressed in the alternation of strips with high and low fiber packing density. The second type of defects is represented by the holes from the needle action (Fig. 3, a).

It is obvious (Fig. 3 b, c, d) that the above defects are leveled during the deformation-heat treatment: the pronounced holes on the modified surface disappear and there are no bands indicating a more uniform distribution of fibers in the surface layer.

The elimination of surface imperfections is a consequence of the shear and compaction of the fibers in the surface layer in which (compared to the bulk) the fibers have a low packing density and, therefore, increased mobility.

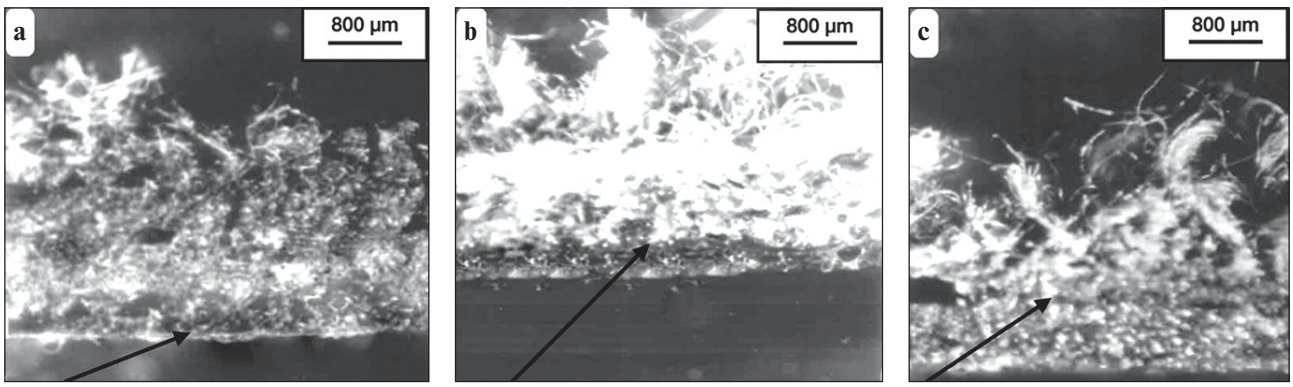


Fig. 2. **The cross section of PET (70%) and BCF (30%) based heat-treated fabrics.**
Processing speed, m / min: a – 15; b – 12; c – 3.5. Shaft temperature – 180°C
(The arrows show the boundary between the modified surface layer and the volume)

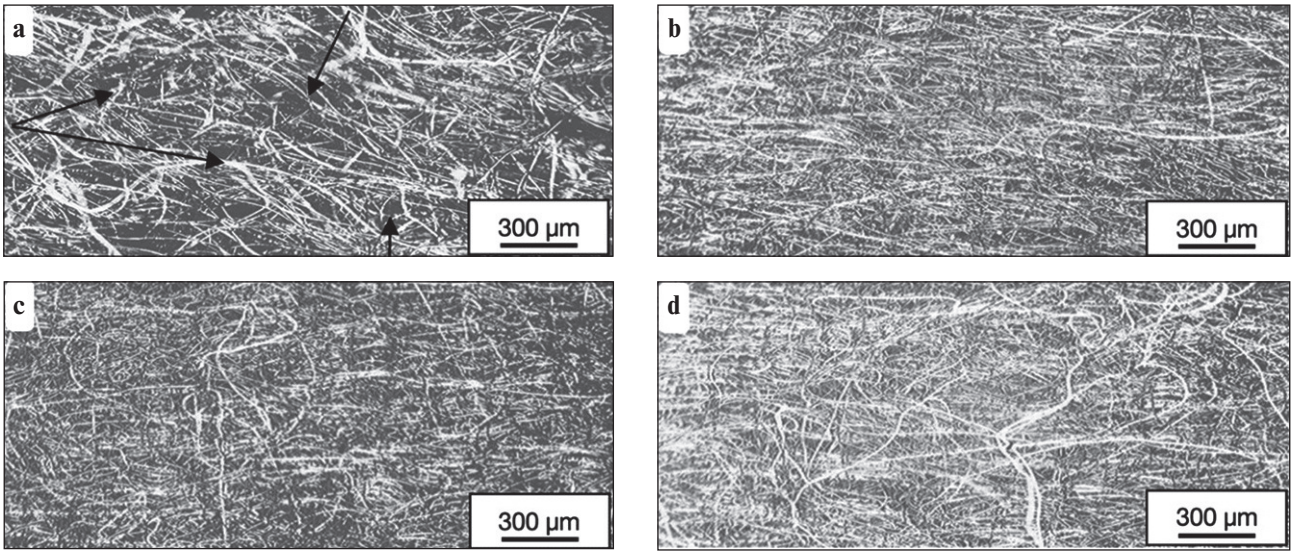


Fig. 3. **The surface of the non-woven fabrics based on PET (70%) and BCV (30%) mixture:**
a – original unmodified non-woven material. Material processed at speed, m/min: b –15; c – 12; d – 3.5. Shaft temperature – 180°C (Arrows on the surface of the canvas show the holes from the action of the needles, the direction of treatment is shown by the arrows on the side)

The structure of the surface layer and the volume of multilayer materials obtained under the conditions of placing fabrics with different content of bicomponent fibers on a metal plate heated to 180°C with a holding time of 4 minutes (Fig. 4) was investigated.

A modified layer with a uniform packing density of fibers in the bulk is formed (Fig. 4) when held a fabric containing 30% bicomponent fibers on a heated plate.

The proposed by the authors techniques for the based on a mixture of PET and bicomponent fibers fabrics' modifying provide the production of multilayer materials with a controlled bulk and surface structure that can be used as water pretreatment filters.

The investigation the water permeability of treated fabrics

The permeability coefficient of non-woven fabrics (K) containing bicomponent fibers and materials obtained at a constant shaft temperature (180°C) and varying the speed of the conveyor is related to the specific pore volume, which was calculated as the pore volume per unit mass of the sample (V_M, m³/kg).

The dependences of K on V_M for unmodified and modified methods of deformation and heat treatment of non-wovens are presented in Fig. 5.

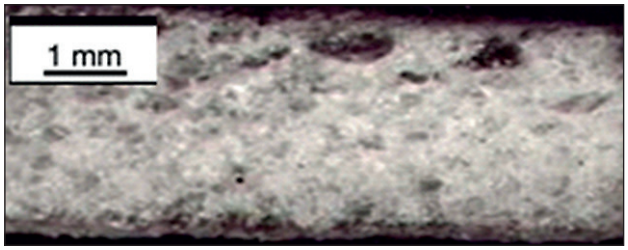


Fig. 4. **The cross section of the heat-treated non-woven fabrics based on a mixture of PET (70%) and BCV (30%).** Shaft temperature – 180°C
(The contact with the metal plate is at the bottom)

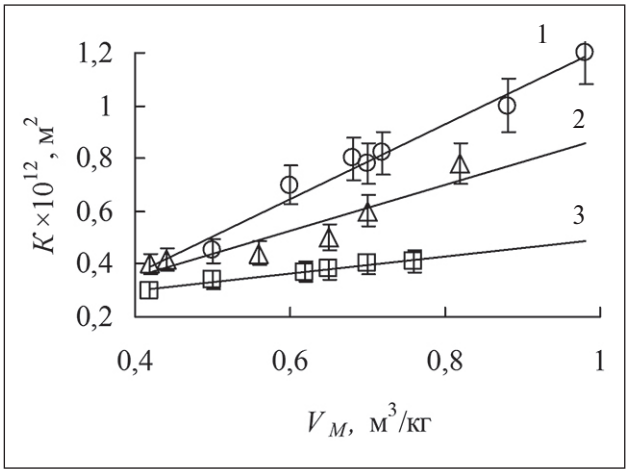


Fig. 5. **The dependences of the water permeability coefficient on the specific pore volume of the canvas with different bulk density**: 1 – the original unmodified canvas; 2 – the materials heat-treated on the plate for 0.5; 1.0; 3.0; 4.0; 6.0 and 10.0 min; 3 – the materials obtained by processing between the shaft and the conveyor belt at the speed of 3,5, 12 and 15 m/min. The heat treatment temperature – 180°C

The V_M parameter was adjusted using unmodified canvases with different volume densities, as well as by varying the duration of exposure of the canvas on metallic plastic and the processing speed when obtaining modified materials.

The ratio between K and V_M for the fabrics made from PET fibers with a linear density of 0.33 tex and for the multilayer materials based on a fabric with a 30% content of bicomponent fibers obtained by holding on a heated metal plate and rolling between the roll and the conveyor belt is described by linear equation:

$$K = k \times V_M, \quad (2)$$

where k is the reduction factor equal to 1.2 for fabrics, 1.0 – for multilayer materials obtained by holding on a metal plate and 0.6 (kg × m²) / m³ – during rolling.

The linear form of the dependences K on V_M for the fabrics and for the multilayer materials indicates the dependence of the permeability of fiber systems on the separation of the water flow in the surface layer. In addition, for multilayer materials, the linear dependence reflects a directly proportional relationship between an increase in the thickness of the surface modified layer (accompanied by the decreasing of the V_M) and the decrease in the permeability coefficient for multilayer materials.

The permeability of multilayer materials obtained by holding on a heated metal plate approaches the permeability of fabrics with a corresponding specific porosity (Fig. 5). Thus, the permeability of multilayer materials obtained by rolling between the heated roll and the conveyor belt depends on the shear of the fibers of the surface layer. It results in an increase of the packing density and in the reorientation of the fibers.

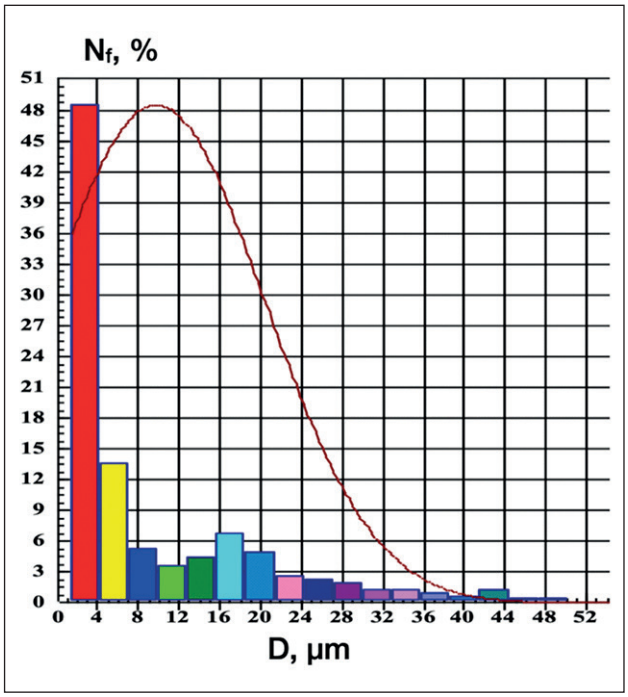


Fig. 6. **The metal particle size distribution before the filtration**

The investigation of the water filtration efficiency

The filtering characteristics of the fabric (which was used for modification by holding it on a heated metal plate and rolling between a heated roll and a conveyor belt) was determined using a pumpless vacuum filtration unit at a pressure drop of 0.5 atm.

The granulometric composition of the particles (determined by the parameter of the equivalent particle diameter (D, μm) before filtration (Fig. 6) was identified by analyzing the images of the VideoTesT system.

Note that 70% of the particles had an equivalent size of less than 10 microns. *The* change in the particle size distribution (N_f,%) after water filtration in the fabric and multilayer materials obtained by holding on a metal plate and rolling is shown in Fig. 7. The parameter N_f was calculated from the equation:

$$N_f = \frac{N_0 - N_1}{N_0} 100, \quad (3)$$

where N_0 and N_1 are the number of particles of a certain fraction before filtration and the number of particles of this fraction in the filtrate, respectively. The higher the N_f value the more particles of a given fraction are extracted from the water during the filtration process which makes it possible to evaluate the filtration fineness.

The objects of the study were a multilayer material obtained by holding on a heated plate of a fiber with a surface density of 0.35 kg/m² and containing 30% bicomponent fibers by weight, as well as a multilayer material obtained at a rolling speed between the heated roll and the conveyor belt of 3,5 and 12 m/min of a fiber with a surface density of 0.35 kg/m² and containing bicomponent fibers 30% of the mass.

The original canvas and the modified material, obtained by processing on a metal plate for 4 minutes, practically do not filter water from solid particles (Fig. 7, dependences 1 and 2), which is explained by the high defectiveness of their surface layers.

The size of the particles that trap the gradient nonwoven materials, obtained under the deformation-thermal treatment, depends on the processing speed. At a processing speed of 12 m/min, there was obtained the filtration material that retains 75% of particles with an equivalent diameter of 6 microns and completely retains particles with an equivalent diameter of more than 12 microns (Fig. 7, dependence 3). When the processing speed is

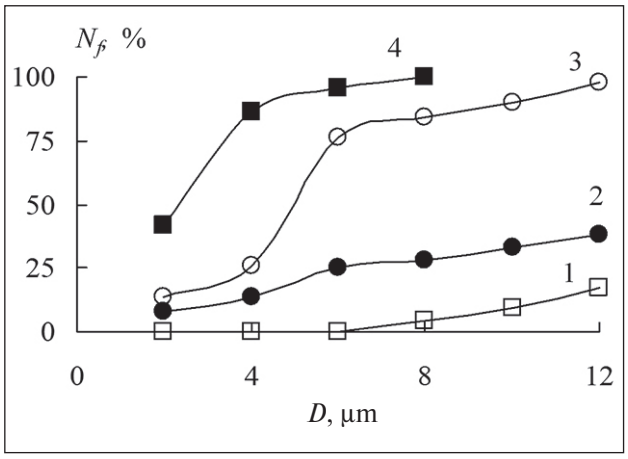


Fig. 7. **Granulometric composition of iron oxide particles after water filtration through**:
1 – unmodified canvas; 2 – material obtained during exposure for 4 minutes; 3, 4 – modified material obtained by deformation-heat treatment at a speed of 12 (3) and 3.5 (4) m / min

reduced to 3.5 m/min, the material captures 75% of particles with an equivalent diameter of 3 microns and completely captures particles with an equivalent diameter of more than 8 microns (Fig. 7, dependence 4).

To remove the sediment of filtered particles from the surface of materials obtained at a processing speed of 3.5 and 12 m/min, the method of flushing the filter with a reverse flow of water was used. After the first filtration cycle, which was performed until the permeability of the material decreased by 50%, the particle mass on the filter decreased by 92% with a gradual decrease in the mass of the removed particles after 8 filtration cycles to 72%.

CONCLUSION

– A deformation-thermal method for the non-woven needle-punched fabrics (from a mixture of polyethylene terephthalate and bicomponent fibers in a ratio of 70:30) modifying is proposed. It allows obtaining the gradient materials with a controlled thickness of the modified surface layer which structure determines the permeability and the efficiency of water filtration.

– As a result of deformation-heat treatment at a speed of 3.5 m/min, the non-woven filter material was obtained with a water permeability coefficient of about 10^{-11} m^2. It captures the 75% of solid particles with an equivalent diameter of 3 μm and completely captures the particles with an equivalent diameter of more than 8 μm. It is sufficient for water filtration in construction and production of building materials.

REFERENCES

1. Patanaik A., Anandjiwala R., Some Studies on Water Permeability of Nonwoven Fabrics. *Textile Research J.* 2009; 79(2): 147–152.

2. Ozen I. Multi-layered breathable fabric structures with enhanced water resistance. *J. Engineered Fibers and Fabrics*. 2012; 7(4): 63–69.

3. Kothari V. K., Das A., Singh S., Filtration behavior of woven and nonwoven fabrics. *Indian J. Fibre and Textile Research*. 2007. V. 32. № 6. P. 214–220.

4. Almanea M.N., Elkhatib E.A., Mahdy A.M. Effects of water treatment residuals on the kinetics of Ni(II) sorption and desorption in some arid soils. *Alex. Sci. Exch. J.* 2016. 37(2): 287–299

5. Ali F. A study of collapsible behavior of soil blended with fly ash and kota stone dust. *Imperial J. Interdisciplinary Res*. 2017; 3(2): 446–453.

6. Nikonov E.G., Pavlus M., Popovicova M.2D Microscopic and macroscopic simulation of water and porous material interaction. *Computer Research and Modeling*. 2018; 10(1): 77–86.

7. Tao F., Valenzuela Garcia A., Xiao T., Chen X., Zhang Y., Yin Y. Interfacial solar vapor generation: introducing students to experimental procedures and analysis for efficiently harvesting energy and generating vapor at the air-water interface. *J.Chem. Education*. 2020; 97(4): 1093–1100.

8. Qin S., Qian M., Chen T., Yang Q., Xu H., Zheng L., Yao Y. Hierarchical microspheres composed of mn-doped cop nanosheets for enhanced oxygen evolution. *ACS Appl. Nano Materials*. 2020; 3(11): 10702–10707.

9. Ivanov L.A., Xu L.D., Bokova E.S., Ishkov A.D., Muminova S.R. Inventions of scientists, engineers and specialists from different countries in the area of nanotechnologies. Part I. *Nanotechnologies in Construction*. 2021; 13(1): 23–31. https://doi.org/10.15828/2075-8545-2021-13-1-23-31

10. Bakhronov K. S. Intensification of the operation of an industrial evaporator. *Chem. Petroleum Engineer*. 2006; 42 (7): 433–434.

11. Pu L., Qu Z., Bai Y., Qi D., Song K., Yi P. Thermal performance analysis of intermediate fluid vaporizer for liquefied natural gas. *Appl. Thermal Engineering*. 2014; 65(1): 564–574.

12. Ivanov L.A., Bokova E.S., Muminova S.R., Katuhin L.F. Nanotechnologies: a review of inventions and utility models. Part I. *Nanotechnologies in Construction*. 2020, Vol. 12, no. 1, pp. 27–33.

13. Ivanov L.A., Xu L.D., Bokova E.S., Ishkov A.D., Borisova O.N. Inventions in the area of nanomaterials and nanotechnologies. Part I. *Nanotechnologies in Construction*. 2022; 14(1): 18–26.

14. Chidambaram P.K., Jo Y. M., Kim H. D. Theoretical and computational analyses of LNG evaporator. *J. Thermal Sci*. 2017; 26 (2): 132–137.

15. Olaoye T.S., Dewsbury M., Kunzel H. A method for establishing a hygrothermally controlled test room for measuring the water vapor resistivity characteristics of construction materials. *Energies*. 2021; 14(1): 33–45.

16. Dedov A.V., Nazarov V.G. Mechanical characteristical of needlepunch material obtained from a mixture of polyester and polypropylene fibers treated on roll calendar. *Fibre Chem*. 2011; 43(3): 259–262 .

17. Bokova E.S., Dedov A.V. Mechanical characteristical of needlepunch materials theated with heated air. *Fibre Chem*. 2012; 44(1): 32–34.

18. Dedov A.V., Nazarov V. G. Mechanical Properties of Composite Materials Based on Latex-Impregnated Needle-Punched Nonwoven Fabrics from Fibers of Different Nature. *Inorganic Materials: Appl. Research*. 2018; 9(1):47–51.

19. Dedov A. V., Roev B. A., Bobrov V. I., Kulikov G. B., Nazarov V. G. Mechanism of Stretching and Breaking of Needle-Punched Nonwovens. *Fibre Chem*. 2018; 49(5): 334–337.

20. Nazarov V.G., Doronin F.A., Evdokimov A.G., Dedov A.V. Regulation of the wettability of nonwoven cloth by oxyfluorination to improve its impregnation by latex. *Fibre Chem*. 2020; 52(2): 109–111.

21. Dedov A.V., Babushkin S.V., Platonov A.V., Kondratov A.P., Nazarov V.G. Sorptive properties of nonwoven materials. *Fibre Chem*. 2001; 33(5): 56–58.

22. Dedov A.V., Nazarov V.G. Processed Nonwoven Needle punched Materials with Increased Strength. *Fibre Chem*. 2015; 47(2): 121–125.

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Viktor G. Nazarov – Dr. Sci. (Eng.), Professor of the Department of Innovative Print Media Industry, Moscow Polytechnic University, Moscow, Russia, 110505n@gmail.com, https://orcid.org/0000-0002-7243-9739

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

Alexander V. Dedov – Dr. Sci. (Eng.), Professor of the Department of Innovative Print Media Industry, Moscow Polytechnic University, Moscow, Russia, dedovs55@rambler.ru, https://orcid.org/0000-0001-9636-9467

Elena S. Bokova – Dr. Sci. (Eng.), Professor of the Department of Chemistry and Technology of Polymer Materials and Nanocomposites, Russian State University named after A.N. Kosygina, Moscow, Russia, esbokova@ya.ru, https://orcid.org/0000-0001-7769-9639

Evgeny S. Statnik – PhD student, Center for Digital Engineering, Skolkovo Institute of Science and Technology, Moscow, Russia, eugene.statnik@skoltech.ru, https://orcid.org/0000-0002-1105-9206

AUTHORS' CONTRIBUTION

Viktor G. Nazarov – scientific guidance, concept of research, drawing up a plan for experimental work, conclusions of the article.

Leonid A. Ivanov – participation in the development of the scientific concept of the work, correction of the text of the article.

Alexander V. Dedov – carrying out experimental work, processing the results of the experiment, writing the original text.

Elena S. Bokova – participation in the development of a scientific research program, finalization of the text.

Evgeny S. Statnik – carrying out experimental work.

The authors declare no conflict of interest.

The article was received by the editors 03.03.2023; approved after peer review 28.03.2023; accepted for publication 31.03.2023.

ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ И ИЗДЕЛИЙ

Научная статья
УДК 677.529
https://doi.org/10.15828/2075-8545-2023-15-2-117-123

CC BY 4.0

Градиентные нетканые материалы с модифицированным поверхностным нанослоем для фильтрационной подготовки воды в строительстве

Виктор Геннадьевич Назаров[1], **Леонид Алексеевич Иванов**[2], **Александр Васильевич Дедов**[1]*, **Елена Сергеевна Бокова**[3], **Евгений Сергеевич Статник**[4]

[1] Московский политехнический университет, Москва, Россия
[2] Российская инженерная академия, Москва, Россия
[3] Российский государственный университет имени А.Н. Косыгина, Москва, Россия
[4] Сколковский институт науки и технологий, Москва, Россия

* Автор, ответственный за переписку: e-mail: dedovs55@rambler.ru

АННОТАЦИЯ: Введение. Целью работы является определение влияния структуры сформированного в результате модификации поверхностного слоя фильтрующих материалов на их водопроницаемость и размер улавливаемых твердых частиц. **Материалы и методы исследования.** В качестве объектов исследования использовали нетканые полотна из смеси полиэтилентерефталатных (ПЭТФ) (70 масс.%) и бикомпонентных волокон (БКВ) структуры ядро-оболочка. Нетканые материалы получали механическим способом формирования холста с последующим его упрочнением методом иглопрокалывания. Полученные материалы подвергали модификации путем термообработки. Перенос воды в модифицированных материалах определяли по коэффициенту проницаемости, эффективность фильтрации – по количеству улавливаемых частиц определенного размера. **Результаты и их обсуждение.** Показано, что нетканые иглопробивные материалы без дополнительной термообработки не пригодны для фильтрации воды. Предложен метод тепловой и деформационно-тепловой модификации нетканых полотен, обеспечивающий получение градиентных материалов с регулируемой толщиной наноразмерного поверхностного слоя. Несмотря на снижение водопроницаемости, модифицированный материал улавливает твердые частицы с эквивалентным диаметром 2–4 мкм по сравнению с немодифицированным (порядка 20 мкм), что является достаточным для подготовки воды к использованию в парогенераторах и при производстве строительных материалов. **Заключение.** Установлены оптимальные параметры деформационно–тепловой обработки для получения высокоэффективного фильтрующего нетканого материала: температура 180°С, скорость обработки 3,5 м/мин.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: нетканое иглопробивное полотно, тепловая обработка, фильтрация воды, фильтрующий нанослой.

ДЛЯ ЦИТИРОВАНИЯ: Назаров В.Г., Иванов Л.А., Дедов А.В., Бокова Е.С., Статник Е.С. Градиентные нетканые материалы с модифицированным поверхностным нанослоем для фильтрационной подготовки воды в строительстве // Нанотехнологии в строительстве. 2023. Т. 15, № 2. С. 117–123. https://doi.org/10.15828/2075-8545-2023-15-2-117-123. – EDN: ASVYVS.

ВВЕДЕНИЕ

Вода и водяной пар широко используются в строительной сфере [1–9]. Качество строительных работ и материалов, а также продолжительность бесперебойной работы установок генерации водяного пара [10–15] во многом зависят от содержания в воде твердых примесей различной природы. Учитывая необходимость использования в строительстве относительно больших объемов воды, фильтрующие материалы в системах ее подготовки должны не только улавливать твердые частицы заданного размера, но и обладать высокой водопроницаемостью. Проницаемость и улавливание твердых частиц прямо противоположно зависят от размеров пор фильтрующего материала. Проницаемость возрастает с увеличением размеров пор, но при этом происходит снижение эффективности фильтрации.

Авторами статьи предложены способы тепловой и деформационно-тепловой обработки нетканых иглопробивных полотен [16–22] для получения градиентных материалов, в которых размеры пор изменяются по толщине [11,15, 19-22]. Получены нетканые материалы с модифицированным поверхност-

© Назаров В.Г., Иванов Л.А., Дедов А.В., Бокова Е.С., Статник Е.С., 2023

ным слоем наноразмерной толщины и фиксируемой или регулируемой пористостью в объеме. Толщина и размер пор модифицированного слоя определяют как водопроницаемость, так и эффективность фильтрации, изменение пористости в объеме – водопроницаемость материала. В модифицированном поверхностном слое происходит накопление фильтруемых частиц в виде шлама, что создает возможность для его удаления с фильтра обратным потоком воды и, таким образом, обеспечивает многократное использование фильтрующего материала.

Цель работы – определение влияния структуры поверхностного слоя фильтрующего материала на водопроницаемость и размер улавливаемых твердых частиц.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве объектов исследования использовали нетканые иглопробивные полотна из смеси ПЭТФ (ТУ 6-13-0204077-95-91) и БКВ (фирма Самсунг, Республика Корея) в соотношении 70:30 % масс. Линейная плотность ПЭТФ волокон составляла 0,33 текс (диаметр 20-25 мкм), БКВ – 0,44 текс (диаметр 30-33 мкм). Бикомпонентные волокна имели структуру ядро-оболочка [17,18], где оболочка состояла из низкомолекулярного ПЭТФ с температурой плавления 110–120°С, а ядро – из высокомолекулярного ПЭТФ с температурой плавления 250–270°С.

Нетканые материалы получали механическим способом формирования холста на приставке чесального агрегата «Шпинбау» (Германия) с последующим его упрочнением методом иглопрокалывания на агрегате «Дило» (Германия) при варьировании плотности иглопрокалывания для получения нетканых полотен с разным значением поверхностной и объемной плотности.

Далее часть материалов с поверхностной плотностью 0,35 кг/м^2, толщиной 3,0 мм и объемной плотностью 117 кг/м^3 подвергали тепловой модификации двумя способами.

Согласно первому, нетканые материалы выдерживали на металлической пластине, нагретой до 180°С в течение 0,5; 1,0; 3,0; 4,0; 6,0 и 10,0 мин. Во втором способе использовали специально разработанное оборудование (рис.1), в котором полотно подвергали деформационно-тепловому воздействию в зазоре между нагретым до 180°С валом и транспортерной лентой. Скорость обработки составила 3,5, 12 и 15 м/мин.

Разработанное оборудование позволяет решать технические проблемы, связанные с налипанием волокон на поверхность нагретого вала в случае использования обычного каландра. Центрирование и регулирование натяжения ленты, быстрое охлаждение многослойного материала при выходе из зоны деформационно-теплового воздействия, а также футеровка поверхности нагреваемого вала фторкаучуком обеспечивают полное и эффективное устранение налипания.

Кроме того, изготовление транспортерной ленты из арамидных волокон методом прокалывания закольцованного полотна обеспечивает длительную эксплуатацию вала при высокой температуре, которая достигает 220°С.

Давление на полотно в зазоре между транспортерной лентой 4 и нагретым валом 2 регулируется положением направляющих валов 3, движение которых ограничивает поперечный сдвиг транспортерной ленты 4 и обеспечивает ее центрирование. Натяжение валов 3 осуществляется пневматическими цилиндрами.

Высокая скорость охлаждения обработанных материалов достигается интенсивным воздушным обдувом.

В зазоре между валом и транспортерной лентой создается достаточно малое механическое воздействие на полотно, что в совокупности с принудительной подачей материала транспортерной лентой способствует уменьшению его вытяжки и позволяет контролировать и регулировать изменение пористости в зоне деформационно-теплового воздействия.

Фиксация структуры обработанных материалов обеспечивается интенсивным обдувом холодным воздухом при выходе полотна из зазора между валом и транспортером. Высокая скорость охлаждения ограничивает вытяжку материала в момент выхода из зазора и прекращения принудительной транспортировки.

Достаточно большой диаметр вала, который составляет 1 м, позволяет увеличить продолжительность деформационно-теплового воздействия на материал, снизить температуру обработки и регулировать прогрев материала по толщине в зависимости от его объемной плотности.

Перенос воды в модифицированных материалах, полученных с применением теплового и деформационно-теплового способов обработки, определяли расчетом коэффициента проницаемости (K, м^2), согласно уравнению:

$$K = \frac{\mu d w}{\Delta P}, \quad (1)$$

где μ – коэффициент вязкости воды, Па×с; d – толщина материала, м; ΔP – напор потока воды, Па; w – скорость фильтрации воды, м/с.

Скорость фильтрации воды в материалах определяли экспериментально согласно требованиям ГОСТ 52608-200 при постоянном напоре воды 500 Па (высота водяного столба 50 мм).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование пористой структуры модифицированных полотен

На рис. 2 представлены микрофотографии модифицированных градиентных материалов на основе смеси ПЭТФ и БКВ (70:30), полученных на устройстве (рис.1) в зазоре между нагретым валом и транспортерной лентой. Материалы получали при постоянной температуре вала 180°С и скорости обработки: 3,5; 12 и 15 м/мин.

Как видно из приведенных фотографий, для каждого режима термообработки характерно появление в структуре материала поверхностного модифицированного нанослоя, характеризующегося высокой плотностью упаковки волокон. Разница в плотности упаковки способствует формированию материала с градиентом распределения плотности и пористости по толщине. При этом толщина поверхностного модифицированного слоя и структура объемной части материала зависят от скорости обработки, то есть продолжительности контакта с горячей поверхностью вала.

При высокой скорости обработки, равной 15 м/мин, формируется плохо различимый наноразмерный по толщине модифицированный поверхностный слой с выраженной границей раздела между ним и объемной частью полотна. Структура объемного слоя материала в целом соответствует типичной структуре необработанного нетканого полотна (рис. 2 а).

Уменьшение скорости деформационно-тепловой обработки с 15 до 12 м/мин приводит к увеличению толщины модифицированного слоя и формированию переходного слоя между ним и объемной частью материала, в котором существенно уменьшается толщина пучков волокон. Различная плотность упаковки волокон по длине пучков переходного слоя приводит к образованию пор, которые имеют форму конуса, направленного вершиной к модифицированному поверхностному слою (рис. 2 б).

При скорости обработки 3,5 м/мин поверхностный модифицированный слой имеет значительную толщину. В поверхностном слое и в объеме материала появляются плотные сферические структуры различных размеров, расположенные на небольшом расстоянии друг от друга, между которыми формируется система сообщающихся извилистых капилляров (рис. 2 в).

Влияние скорости обработки в зазоре между нагретым валом и транспортерной лентой на формирование структуры поверхности модифицированных градиентных материалов представлено на рис. 3.

Согласно способу получения нетканых полотен методом иглопрокалывания они неизбежно имеют два

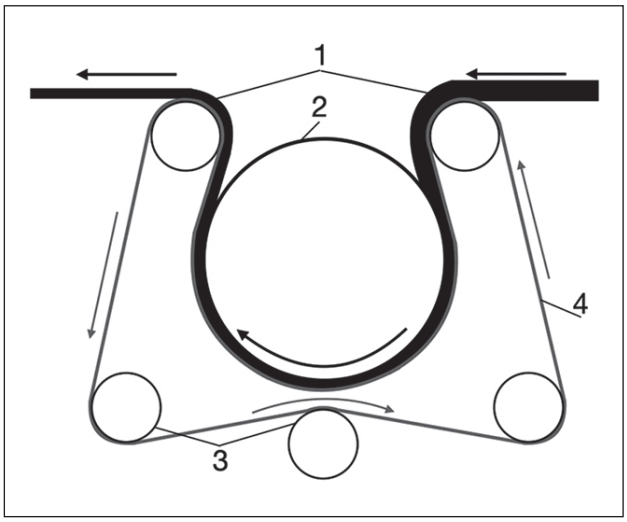


Рис. 1. **Схема устройства для деформационно-тепловой обработки полотен из волокон с различной температурой плавления:** 1 – полотно; 2 – нагретый вал; 3 – направляющие валы; 4 – транспортерная лента (тонкой стрелкой показано направление движения транспортерной ленты; утолщенной стрелкой – движение полотна)

основных весьма распространенных типа дефектов поверхности, влияющих на тонкость фильтрации воды. Первый связан с неравномерным распределением волокон, что проявляется наличием на поверхности полотна характерных чередующихся полос с высокой и низкой плотностью упаковки волокон. Этот дефект является следствием непрерывной продольной протяжки полотна при реализации операции иглопрокалывания. Второй вид дефектов – это отверстия на поверхности материала от действия игл (рис. 3 а).

Очевидно (рис. 3 б, в, г), что при деформационно–тепловой обработке вышеуказанные дефекты нивелируются: исчезновение явно выраженных отверстий на модифицированной поверхности и отсутствие полос свидетельствует о более равномерном распределении волокон в поверхностном слое. Устранение дефектов на поверхности является следствием деформационного сдвига, ориентации и уплотнения волокон поверхностного слоя при прохождении материала в зазоре между валом и транспортерной лентой.

На рис. 4 приведена микрофотография структуры нетканого материала, обработанного на металлической пластине, нагретой до 180°С при продолжительности выдержки 4 мин.

Очевидно, что при этом способе обработки образуется плотный модифицированный микроразмерный поверхностный слой, а объемная часть материала характеризуется равномерной по всей толщине плотностью упаковки волокон (рис. 4).

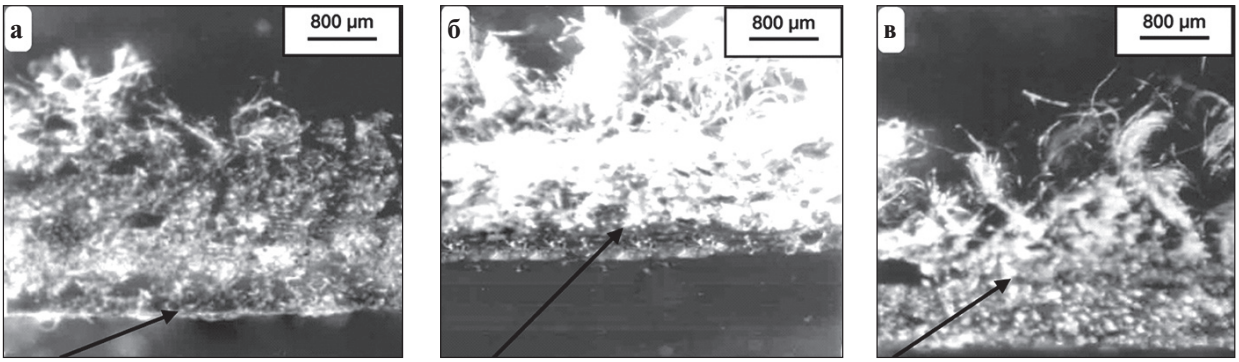


Рис. 2. **Микрофотографии поперечного среза термобработанных материалов на основе смеси ПЭТФ (70 %) и БКВ (30 %).** Скорость обработки, м /мин: а – 15; б – 12; с – 3,5. Температура вала – 180°С (стрелками показана граница между модифицированным поверхностным слоем и объемом)

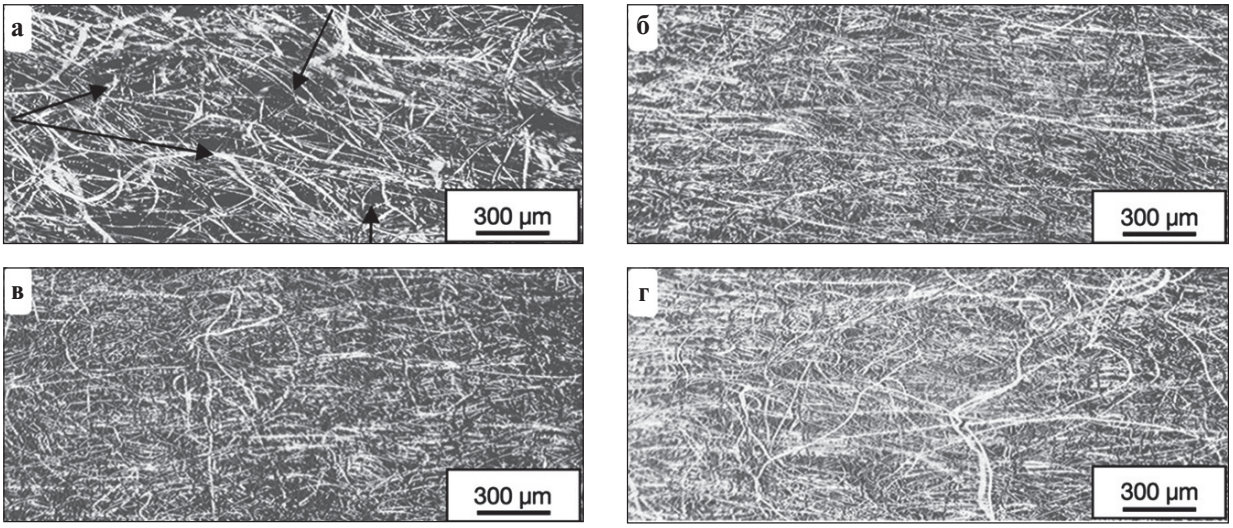


Рис. 3. **Микрофотографии поверхности нетканых материалов на основе смеси ПЭТФ (70 %) и БКВ (30 %):** а – исходный немодифицированный нетканый материал. Материал, обработанный при скорости, м /мин: б –15; в – 12; г – 3,5. Температура вала – 180°С (стрелками на поверхности полотна показаны отверстия от действия игл, направление обработки показано стрелками сбоку)

Таким образом, рассмотренные способы тепловой и деформационно-тепловой модификации нетканых полотен на основе смеси ПЭТФ и БКВ позволяют получать градиентные материалы с регулируемой структурой поверхностного и объемных слоев, которые могут использоваться в качестве фильтров предварительной очистки воды.

Исследование водопроницаемости обработанных полотен

Коэффициент проницаемости нетканых полотен (K), содержащих бикомпонентные волокна, и материалов, полученных при постоянной температуре вала (180°С) и варьировании скорости движения транспортера, связан с удельным объемом пор, который рассчитывали как объем пор на единицу массы образца (V_M, м^3/кг).

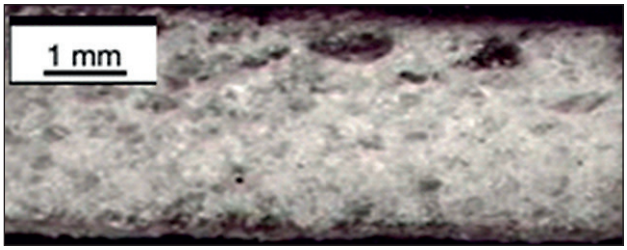


Рис. 4. **Микрофотография поперечного среза нетканого материала на основе смеси ПЭТФ (70 %) и БКВ (30 %), термообработанного на пластине.** Температура вала – 180°С (поверхность, контактирующая с металлической пластиной, внизу)

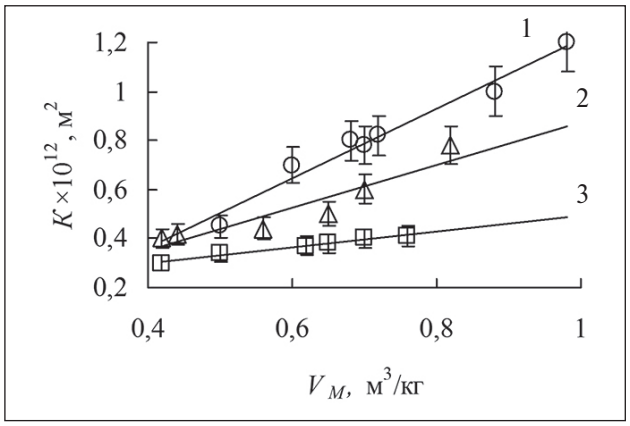


Рис. 5. **Зависимости коэффициента водопроницаемости от удельного объема пор полотен различной объемной плотности:** 1 – исходное немодифицированное полотно; 2 – материалы, термообработанные на пластине в течение 0,5; 1,0; 3,0; 4,0;6,0 и 10,0 мин; 3 – материалы, полученные обработкой между валом и транспортерной лентой при скорости движения материала 3,5, 12 и 15 м/мин. Температура термообработки – 180°С.

Зависимости K от V_M для немодифицированного и модифицированных путем деформационно-тепловой обработки нетканых материалов представлены на рис. 5.

Параметр V_M регулировали, используя немодифицированные полотна с различной объемной плотностью, а также используя варьирование при получении модифицированных материалов продолжительности выдержки полотна на металлической пластине и скорости обработки.

Соотношение между K и V_M модифицированных нетканых полотен, полученных термообработкой на металлической пластине и деформационно- тепловой обработкой между валом и транспортерной лентой, описывается линейными зависимостями, которые подчиняются уравнению общего вида:

$$K = k \times V_M, \quad (2)$$

где k – коэффициент приведения, равный для немодифицированных полотен 1,2; для модифицированных материалов, полученных термообработкой на металлической пластине, – 1,0; при деформационно-тепловой обработке на устройстве (рис. 1) – 0,6 (кг ×м^2)/м^3.

Линейный вид зависимостей K от V_M для немодифицированных и модифицированных нетканых материалов при различных методах тепловой обработки свидетельствует о зависимости проницаемости волокнистых материалов от разделения потока воды в поверхностном слое. Кроме того, для модифицированных градиентных материалов линейная зависимость отражает прямо пропорциональное соотношение между увеличением толщины поверхностного модифицированного слоя, что отражается уменьшением V_M, и снижением коэффициента проницаемости. Проницаемость модифицированных материалов, полученных на нагретой металлической пластине, практически соответствует проницаемости немодифицированных нетканых полотен с соответствующей удельной пористостью (рис. 5). Проницаемость градиентных материалов, полученных обработкой между нагретым валом и транспортерной лентой, зависит от сдвига волокон поверхностного слоя, следствием которого является возрастание плотности упаковки и переориентация волокон.

Исследование эффективности фильтрации воды

Фильтрующие характеристики исходного необработанного нетканого полотна определяли с применением безнасосной установки вакуумного фильтрования при перепаде давления 0,5 атм. Для искусственного загрязнения воды использовали частицы оксида железа. Гранулометрический состав частиц, который определяли по параметру эквивалентного диаметра частиц (D, мкм) до фильтрации (рис. 6), устанавливали анализом изображений системы «ВидеоТесТ».

Параметр N_f рассчитывали из уравнения:

$$N_f = \frac{N_0 - N_1}{N_0} 100, \quad (3)$$

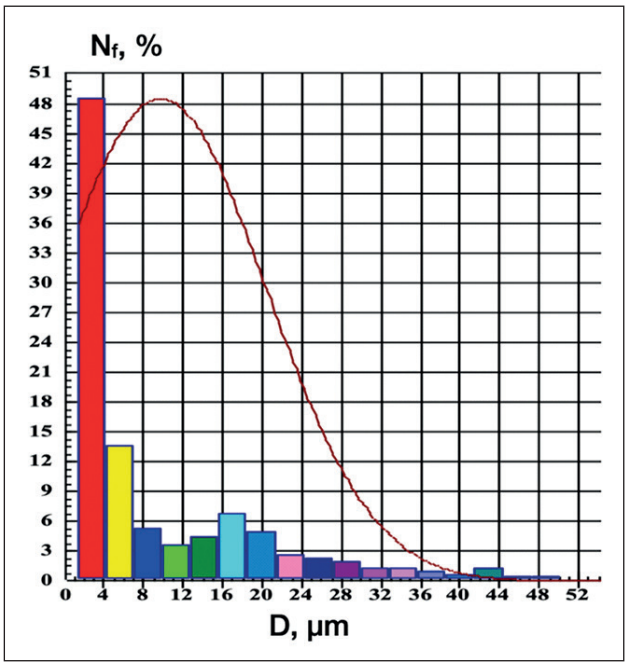


Рис. 6. **Гранулометрический состав частиц оксида железа до фильтрации**

где N_0 и N_1 – число частиц определенной фракции до фильтрации и число частиц этой фракции в фильтрате, соответственно. Чем выше значение N_f, тем больше частиц данной фракции извлекается из воды в процессе фильтрации, что позволяет оценить тонкость фильтрации.

Из рис. 6 видно, что 70% частиц имели эквивалентный размер менее 10 мкм.

Изменение гранулометрического состава частиц (N_f, %) после фильтрации воды в немодифицированном нетканом полотне и в градиентных модифицированных материалах, полученных обработкой на металлической пластине и валковом оборудовании, представлено на рис. 7. Модифицированные материалы, обработанные двумя способами, имели одинаковую поверхностную плотность 0,35 кг/м².

Исходное полотно и модифицированный материал, полученный обработкой на металлической пластине в течение 4 мин, практически не фильтруют

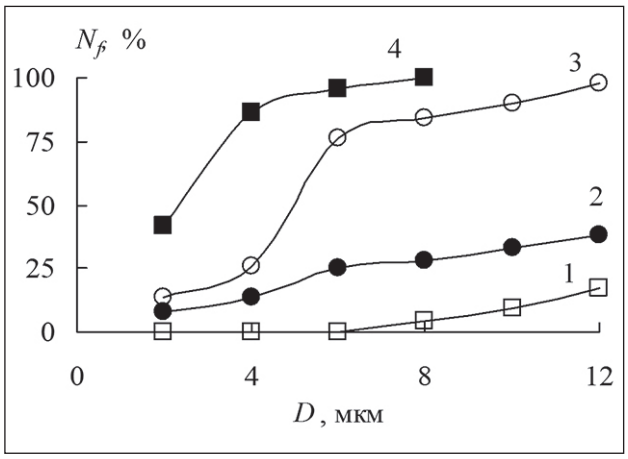


Рис. 7. **Гранулометрический состав частиц оксида железа после фильтрации воды через:** 1 – немодифицированное полотно; 2 – модифицированный материал, полученный при выдержке на нагретой металлической пластине в течение 4 мин; 3, 4 – модифицированный материал, полученный деформационно-тепловой обработкой при скорости 12 (3) и 3,5 (4) м/мин

воду от твердых частиц (рис. 7, зависимости 1 и 2), что объясняется высокой дефектностью их поверхностных слоев.

Размер частиц, которые улавливают градиентные нетканые материалы, полученные при деформационно-тепловом воздействии, зависит от скорости обработки. При скорости обработки 12 м/мин получен материал, который задерживает 75% частиц эквивалентным диаметром 6 мкм и полностью задерживает частицы эквивалентным диаметром более 12 мкм (рис. 7, зависимость 3). При снижении скорости обработки до 3,5 м/мин материал улавливает 75% частиц эквивалентным диаметром 3 мкм и полностью улавливает частицы эквивалентным диаметром более 8 мкм (рис. 7, зависимость 4).

Для удаления осадка отфильтрованных частиц с поверхности материалов, полученных при скорости обработки 3,5 и 12 м/мин, использовали метод промывки фильтра обратным потоком воды. После первого цикла фильтрации, который выполняли до снижения проницаемости материала на 50%, масса частиц на фильтре уменьшилась на 92% при постепенном снижении массы удаляемых частиц после 8 циклов фильтрации до 72%.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

– Предложен деформационно-тепловой способ модификации нетканых иглопробивных полотен из смеси полиэтилентерефталатных и бикомпонетных волокон в соотношении 70:30, позволяющий получить градиентные материалы с регулируемой толщиной модифицированного поверхностного слоя, структура которого определяет водопроницаемость и эффективность фильтрации воды.

– При скорости деформационно-тепловой обработки, равной 3,5 м/мин, получен материл, который улавливает 75% твердых частиц эквивалентным диаметром 3 мкм и полностью улавливает частицы эквивалентным диаметром более 8 мкм с коэффициентом водопроницаемости порядка 10^{-11} м², что является достаточным для фильтрации воды в строительстве и производстве строительных материалов.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Patanaik A., Anandjiwala R., Some Studies on Water Permeability of Nonwoven Fabrics. *Textile Research J.* 2009; 79(2): 147–152.

2. Ozen I. Multi-layered breathable fabric structures with enhanced water resistance. *J. Engineered Fibers and Fabrics*. 2012; 7(4): 63–69.

3. Kothari V. K., Das A., Singh S., Filtration behavior of woven and nonwoven fabrics. *Indian J. Fibre and Textile Research*. 2007. V. 32. № 6. P. 214–220.

4. Almanea M.N., Elkhatib E.A., Mahdy A.M. Effects of water treatment residuals on the kinetics of Ni(II) sorption and desorption in some arid soils. *Alex. Sci. Exch. J.* 2016. 37(2): 287–299.

5. Ali F. A study of collapsible behavior of soil blended with fly ash and kota stone dust. *Imperial J. Interdisciplinary Res*. 2017; 3(2): 446–453.

6. Nikonov E.G., Pavlus M., Popovicova M.2D Microscopic and macroscopic simulation of water and porous material interaction. *Computer Research and Modeling*. 2018; 10(1): 77–86

7. Tao F., Valenzuela Garcia A., Xiao T., Chen X., Zhang Y., Yin Y. Interfacial solar vapor generation: introducing students to experimental procedures and analysis for efficiently harvesting energy and generating vapor at the air-water interface. *J.Chem. Education*. 2020; 97(4): 1093–1100.

8. Qin S., Qian M., Chen T., Yang Q., Xu H., Zheng L., Yao Y. Hierarchical microspheres composed of mn-doped cop nanosheets for enhanced oxygen evolution. *ACS Appl. Nano Materials*. 2020; 3(11): 10702–10707.

9. Ivanov L.A., Xu L.D., Bokova E.S., Ishkov A.D., Muminova S.R. Inventions of scientists, engineers and specialists from different countries in the area of nanotechnologies. Part I. *Nanotechnologies in Construction*. 2021; 13(1): 23–31. https://doi.org/10.15828/2075-8545-2021-13-1-23-31

10. Bakhronov K. S. Intensification of the operation of an industrial evaporator. *Chem. Petroleum Engineer*. 2006; 42 (7): 433–434.

11. Pu L., Qu Z., Bai Y., Qi D., Song K., Yi P. Thermal performance analysis of intermediate fluid vaporizer for liquefied natural gas. *Appl. Thermal Engineering*. 2014; 65(1): 564–574.

12. Ivanov L.A., Bokova E.S., Muminova S.R., Katuhin L.F. Nanotechnologies: a review of inventions and utility models. Part I. *Nanotechnologies in Construction*. 2020, Vol. 12, no. 1, pp. 27–33.

13. Ivanov L.A., Xu L.D., Bokova E.S., Ishkov A.D., Borisova O.N. Inventions in the area of nanomaterials and nanotechnologies. Part I. *Nanotechnologies in Construction*. 2022; 14(1): 18–26.

14. Chidambaram P.K., Jo Y. M., Kim H. D. Theoretical and computational analyses of LNG evaporator. *J. Thermal Sci.* 2017; 26 (2): 132–137.

15. Olaoye T.S., Dewsbury M., Kunzel H. A method for establishing a hygrothermally controlled test room for measuring the water vapor resistivity characteristics of construction materials. *Energies.* 2021; 14(1): 33–45.

16. Dedov A.V., Nazarov V.G. Mechanical characteristical of needlepunch material obtained from a mixture of polyester and polypropylene fibers treated on roll calendar. *Fibre Chem*. 2011; 43(3): 259–262 .

17. Bokova E.S., Dedov A.V. Mechanical characteristical of needlepunch materials theated with heated air. *Fibre Chem*. 2012; 44(1): 32–34.

18. Dedov A.V., Nazarov V. G. Mechanical Properties of Composite Materials Based on Latex-Impregnated Needle-Punched Nonwoven Fabrics from Fibers of Different Nature. *Inorganic Materials: Appl. Research*. 2018; 9(1):47–51.

19. Dedov A. V., Roev B. A., Bobrov V. I., Kulikov G. B., Nazarov V. G. Mechanism of Stretching and Breaking of Needle-Punched Nonwovens. *Fibre Chem*. 2018; 49(5): 334–337.

20. Nazarov V.G., Doronin F.A., Evdokimov A.G., Dedov A.V. Regulation of the wettability of nonwoven cloth by oxyfluorination to improve its impregnation by latex. *Fibre Chem*. 2020; 52(2): 109–111.

21. Dedov A.V., Babushkin S.V., Platonov A.V., Kondratov A.P., Nazarov V.G. Sorptive properties of nonwoven materials. *Fibre Chem*. 2001; 33(5): 56–58.

22. Dedov A.V., Nazarov V.G. Processed Nonwoven Needle punched Materials with Increased Strength. *Fibre Chem*. 2015; 47(2): 121–125.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Назаров Виктор Геннадьевич – доктор технических наук, профессор кафедры «Инновационные материалы принтмедиаиндустрии», Московский политехнический университет, Москва, Россия, 110505n@gmail.com, https://orcid.org/0000-0002-7243-9739

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

Дедов Александр Васильевич – доктор технических наук, профессор кафедры «Инновационные материалы принтмедиаиндустрии», Московский политехнический университет, Москва, Россия, dedovs55@rambler.ru, https://orcid.org/0000-0001-9636-9467

Бокова Елена Сергеевна – доктор технических наук, профессор кафедры химии и технологии полимерных материалов и нанокомпозитов, Российский государственный университет имени А.Н. Косыгина, Москва, Россия, esbokova@ya.ru, https://orcid.org/0000-0001-7769-9639

Статник Евгений Сергеевич – аспирант, центр цифровой инженерии, Сколковский институт науки и технологий, Москва, Россия, eugene.statnik@skoltech.ru, https://orcid.org/0000-0002-1105-9206

ВКЛАД АВТОРОВ

Назаров В. Г. – научное руководство, концепция исследований, составление плана экспериментальных работ, выводы статьи.

Иванов Л.А. – участие в разработке научной концепции работы, корректировка текста статьи.

Дедов А. В. – проведение экспериментальных работ, обработка результатов эксперимента, написание исходного текста.

Бокова Е.С. – участие в разработке научной программы исследований, доработка текста.

Статник Е. С. – проведение экспериментальных работ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Статья поступила в редакцию 03.03.2023; одобрена после рецензирования 28.03.2023; принята к публикации 31.03.2023.

DEVELOPMENT OF NEW MATERIALS

Original article
https://doi.org/10.15828/2075-8545-2023-15-2-124-133

CC BY 4.0

Study of the strength regulation factors for the adhesive bonding "cement matrix – reinforcing fiber" in composites for 3D-build printing

Galina S. Slavcheva, Olga V. Artamonova*, Kristina S. Kotova, Maria A. Shvedova, Pavel Y. Yurov
Voronezh State Technical University, Voronezh, Russia
* Corresponding author: e-mail: ol_artam@rambler.ru

ABSTRACT: Introduction. As part of the solution for the problem of creating a new class of materials for building additive technologies, cement composites reinforced with high-strength fiber, this work presents the results of experimental studies of the strength of the adhesive bonding between cement matrices and reinforcing fibers with different chemical compositions, diameters, and tensile strength. **Materials and methods.** Rheological properties of cement systems were studied using shear and squeeze rheometry, the method of micromechanical testing for determining the strength of the adhesive bonding "cement matrix – reinforcing fiber" based on the pull-out test, which involves pulling out the fiber from the cement matrix layer; after the pull-out test for all the studied systems, the microstructure of the contact surface "cement matrix – reinforcing fiber" was assessed using a Thermo Scientific™ Phenom™ Desktop SEM scanning electron microscope; the compressive strength of hardened cement paste-samples was determined using an INSTRON Sates 1500HDS testing machine. **Results and discussions.** It was established that the combination of strength characteristics of matrices, fibers, and adhesive strength at their interface allowed securing the required strength characteristics of reinforced construction composites. In the "cement matrix – carbon fiber" systems, the value of adhesive strength was 9 – 11 MPa; in the "cement matrix – steel wire" systems, the value of adhesive strength was 3 – 4 MPa. **Conclusions.** Matrices with viscosity modifiers containing nano- and micro-sized particles of SiO_2 (complex nano-sized additive and metakaolin) are reasonable options for combinations of the "cement matrix – reinforcing fiber" components. Carbon fiber and steel wire are recommended to be used as reinforcing fibers.

KEY WORDS: cement composites, additive technologies, rheology of dispersed systems, structure modification, reinforcement, adhesive strength.

ACKNOWLEDGEMENTS: This research was supported by the Russian Science Foundation, No 22-19-00280, https://rscf.ru/en/project/22-19-00280/. The experimental studies have been carried out using the facilities of the Collective Research Center named after Professor Yu.M. Borisov, Voronezh State Technical University, which is partly supported by the Ministry of Science and Education of the Russian Federation, Project No. 075-15-2021-662.

FOR CITATION: Slavcheva G.S., Artamonova O.V., Kotova K.S., Shvedova M.A., Yurov P.Yu. Study of the strength regulation factors for the adhesive bonding "cement matrix – reinforcing fiber" in composites for 3D-build printing. *Nanotechnologies in construction.* 2023; 15(2): 124–133. https://doi.org/10.15828/2075-8545-2023-15-2-124-133. – EDN: BMRGWY.

INTRODUCTION

Current development of additive 3D-printing technologies in construction cannot be ensured without a new class of building composites that are adapted to the technological conditions of 3D-printing and also possess a set of physical and mechanical properties allowing them to be used in thin layers of 3D-printed structures.

Despite a great number of research and development [1 – 9], today 3D-printing is used in construction only for building the shell of vertical structures, primarily walls that are reinforced and finished in the traditional manual way. There are two ways to change this situation. The first one is improving the process of reinforcement of printed constructions with the help of traditional reinforcement elements (mats and bars) along and across the layer [5 – 7]. However, this requires a lot of manual

© Slavcheva G.S., Artamonova O.V., Kotova K.S., Shvedova M.A., Yurov P.Y., 2023

labor, which contradicts the idea of 3D-build printing as a robotic technology. The second one is related to increasing tensile strength and reducing crack resistance of printing composites through the introduction of continuous reinforcing fibers in the course of extrusion and concrete layering [9 – 12] or using fiber [13, 14].

Thus, to implement the potential of 3D-build printing, it is necessary to obtain a new class of reinforced composites, the idea of which involves a rigid matrix based on cement and fillers (with various compositions and size) that will be reinforced with high tensile strength fibers in the course of printing.

Theoretical approaches to the formation of the structure and properties of 3D-built reinforced composites that we previously formulated [15] are based on the regulation of the composition, rheological properties of the mixture, and physical-mechanical properties of the matrix after its hardening, properties of reinforcing fibers, and parameters of "cement matrix – reinforcing fiber" adhesive strength in the composite. Based on this, we justified the geometric, physical-mechanical, and physical-chemical means of the structure formation and properties of reinforced composites. The conditions ensuring physical-chemical and physical-mechanical interaction in the "cement matrix – reinforcing fiber" system based on the implementation of the principles of continuity, compliance, and compatibility of the system components were the determining factor in the formation of the structure of reinforced cement composites as a whole.

Physical-mechanical parameters of the "cement matrix – reinforcing fiber" interface were determined both by the geometric parameter of the contact area and by physical-mechanical parameters that depended on adhesive strength of the "cement matrix – reinforcing fiber" bonding.

Therefore, this issue of the regulation of strength of the adhesive strength has not been studied properly for the investigated systems. Theoretically, it can be assumed that the solution of this issue depends on two factors.

First of all, these are the conditions for the physical-chemical compatibility of the adhesive (matrix) and the substrate (fibers) that will be determined by the energy and number of bonds acting through the boundary surface, depending on the chemical nature of the adhesive and the substrate, the presence of the substrate on the surface and in the adhesive structure of the functional groups capable of chemical interaction, the action of intermolecular forces or diffusion.

Second, these are the conditions of the matrix wetting the surface of the fibers that depend on rheological properties of the pastes (viscosity and plasticity). As we demonstrated before [3], the rheological properties of the matrix in the viscoplastic state as a heterogeneous system depend on the following: the concentration of particles of the dispersed phase in the dispersed medium; the properties of the dispersed phase, including particle size and their morphology, chemical and mineralogical composition, physical-chemical properties of the particle surface; and the properties of the dispersed medium, including its ionic composition, viscosity, and density.

Therefore, the goal of this work was to establish the influence of the component composition of matrices on the strength of the adhesive bonding in the "cement matrix – reinforcing fiber" systems, which determines their rheological characteristics and mechanical properties, as well as the types of fibers that with different chemical compositions, diameters, and tensile strength.

MATERIALS AND METHODS

To obtain cement systems for 3D printing, we used Portland cement (C) *CEM I* 42.5 (GOST 31108 – 2016), process water (V) (GOST 23732-2011), and a superplasticizer (SP) based on polycarboxylate ethers (*Sika*® *ViscoCrete*® T100).

We introduced a superplasticizer and modifier additives affecting the density and viscosity of the dispersed medium in the cement system as variable compositional factors that affect the rheological characteristics and physical-mechanical properties of cement mixtures.

We used the following additives as viscosity modifiers: metakaolin ((MKL), VMK-45, TU 23.99.19-004-34556001-2017), xanthan gum ((XG), *FUFENG*®80) and potassium pyrophosphate ((TPPPh), commercial grade, *YUCHENG*), as well as a complex nano-sized additive based on SiO_2 (CNA), the synthesis of which was described in detail in [16].

As reinforcing fibers, we used (Table 1): steel wire (SW) type 4L22 GOST 14311-85), carbon fiber based on a PAN precursor ((CF), UMT-49-12K-EP), basalt fiber ((BF), Basfiber), and glass fiber ((GF), GOST 17139-2000). For all types of fibers, we determined the maximum tensile strength according to the results of tensile test on an INSTRON Sates 1500HDS testing machine. Unlike the GOST 34261-2017 methodology, which involves curing fibers with epoxy resin, we tested basalt, carbon, and glass fibers for fiber breaking in the initial state, since the use of cured fibers is technologically impractical when creating composites for 3D-printing and this method is not expected to be applied.

Cement pastes were obtained for the study in a blade mixer through mixing Portland cement with water and corresponding additives for 3 minutes. The factor space of experimental studies with the characteristics of modified cement systems and reinforcing fibers is presented in Table 2.

Rheological properties of cement systems were studied using shear and squeeze rheometry.

Shear rheometry was used for 4 cement systems in order to study their rheological behavior on a *Rheotest*

Table 1
Reinforcing fiber characteristics

Type of the reinforcing fibers	Single fiber diameter, μm	Tensile strength, MPa
Steel Wire (SW)	230	2769–2950
Carbon Fiber (CF)	5–7	841–955
Basalt fiber (BF)	10–12	567–644
Glass Fiber (GF)	18–20	230–302

Table 2
Matrix of experimental studies

№	Acronyms of the cement matrixes	Cement matrix mix design			Fiber, pcs. in one sample			
		Viscosity modifying additive / mass cement (%)	W/C	Superplasticizer / mass cement (%)	GF	BF	SW	CF
1	C+W+SP	–	0.22	1.2	35	30	1	50
2	C+W+SP+MKL	2	0.22	1.2				
3	C+W+SP+(XG+TPPPh)	0.2/0.2	0.24	1.2				
4	C+W+SP+CNA	0.2	0.20	0.7				

*RN*4.11 rotational viscometer. The measurements were conducted using a cylindrical measurement system in a wide range of stresses and shear rates. Cement paste was subject to a shear in a gap between the rotating internal spindle and the stationary external cylinder. Each measurement included three experiments. The first experiment was the beginning of the measurement when the state of rest of the investigated system was disturbed and the rotation rate increased to the maximum specified value (120 min^{-1}). The measurement time was 120 seconds. The second experiment was the preservation of the rotation rate for 65 seconds. The final third step of measurements was reducing the rotation rate of the nozzle until it stops (measurement time: 120 seconds). Viscosity and flow curves were plotted automatically.

Plastic response of cement systems was assessed using squeeze rheometry. A squeezing test with a constant deformation rate of 5 mm/s was used to evaluate the plasticity. To assess shape retention, the test was conducted with a constant load rate 0.5 N/s, which corresponded to the average rate of load increase in the course of 3D-build printing. The squeezing test is an original method that was described in detail in [17].

Compressive strength of the hardened cement paste samples sized 5 × 5 × 5 cm was determined after 28 days of hardening in the standardized environment (t = 20 ± 2°C, RH = 100%) on a *INSTRON Sates* 1500*HDS* testing machine. The series contained 12 samples, and the interserial coefficient of result variability did not exceed 7%.

The method of micromechanical testing intended for determining the strength of the adhesive bonding "cement matrix – reinforcing fiber" is based on the *pull-out* test in which the fiber (substrate) is pulled out from the layer of the cement matrix (adhesive) [18]. This method was adjusted and improved for the studied cement systems. In the course of preliminary experiments, we established that in order to ensure the reliability and adequacy of tests, the number of reinforcing fibers in one sample must depend on the diameter and strength of a single fiber and was 1 pc. for steel wire 35 pcs. for glass fiber, 30 pcs. for basalt fiber, 50 pcs. for carbon fiber; the thickness of the cement matrix layer for all types of fibers was 2 mm, and 5 mm for steel wire (the ratio of the fiber diameter and the length of the matrix layer was 1:20 – 1:30).

To conduct micromechanical tests, we produced cement paste with a specified consistency that was filled into bowls of a specified height, 10 mm in diameter, and the fiber was placed in the center of the bowls. The bowls were primarily placed in a fiber fixing unit to ensure the geometric stability of samples. The samples remained in the forms until the end of the hardening process. 30 samples were made for each series of the experiment.

Based on the results of fiber pull-out tests from a sample cylinder, the strength of the adhesive compound was determined on a specially designed unit (Fig. 1), adapted

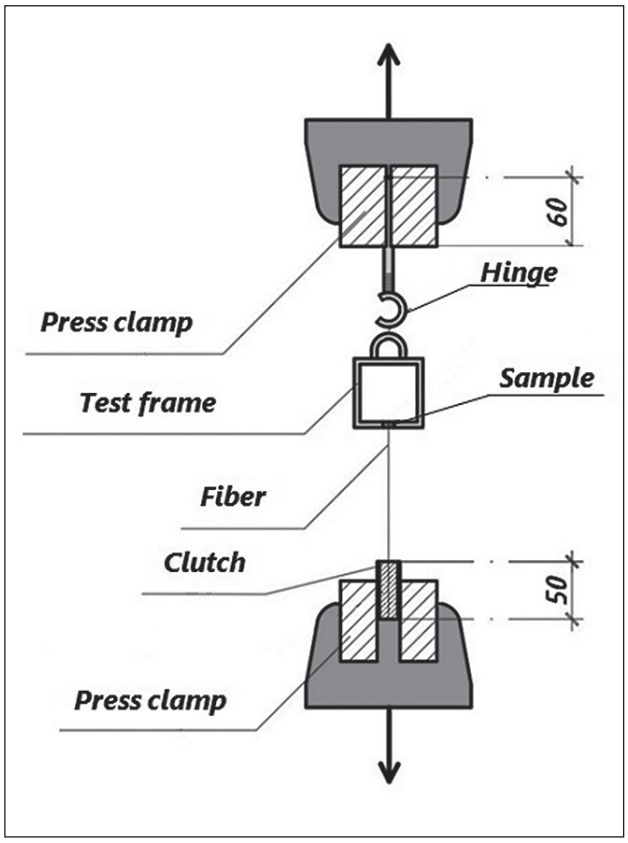


Fig. 1. **Diagram of the installation for testing samples for pulling out**

to the *INSTRON*5982 universal floor electromechanical testing system.

The load rate was 40 mm/min. Processing of the test results included measuring the force F_i required to pull out the fiber from the layer of the cement matrix upon the destruction of the sample and the area of the adhesive bonding S_i. The S_i value was calculated based on the thickness of the adhesive layer in the samples, which was determined using a micrometer after the tests.

Adhesive strength of the *i* sample was calculated using the formula suggested in [19]:

$$\tau_i = F_i/S_i. \quad (1)$$

The test results were statistically processed: in each series, the distribution of adhesive strength values in the variability intervals corresponded to the normal distribution, and the coefficient of variation did not exceed 10%.

Once the pull-out tests were performed for all the studied systems, we assessed the microstructure of the contact surface "cement matrix – reinforcing fiber" using a *Thermo Scientific™ Phenom™ Desktop SEM Phenom XL* scanning electron microscope. We used the Phenom User Interface software package to obtain, process, and analyze the images.

RESULTS AND DISCUSSION

Results of experimental studies of rheological characteristics and physical-mechanical properties of cement matrices. Based on the analysis of the rheological behavior of cement pastes using share and squeeze rheometry (Table 3, Fig. 2), we established the following. The introduction of a superplasticizer reduced the static and dynamic viscosity of the cement mixture by more than 20 and 40 times. On the contrary, yield stress (static and Bingham, respectively) increased by 2 and 3 times. The type of rheological behaviour changed, and a creep area appeared on the rheological curve.

The introduction of viscosity modifying additives into the plasticized system naturally increased static viscosity but did not have a significant effect on dynamic viscosity, which indicated high thixotropy of these systems.

The transition of systems from viscosity modifying additives into the state of flow was achieved with the values of the shear stress which were an order of magnitude higher as compared to the systems without them. It should be noted that the cement system 3 (C+W+SP+(TPPPh + XG)) had the greatest viscosity (η_0 = 882,4 kPa • s), which would lead to the lowest wetting of the fiber with the cement mixture.

The results of squeeze rheometry showed that regarding the regulation of plasticity and shape retention pastes, the introduction of modifying additives allowed changing the plastic yield value by 2 – 2.5 times and the shape retention indicators by 2 – 4 times as compared to reference systems without modifiers.

The analysis of the obtained results allowed establishing that the systems with viscosity modifying additives showed higher values of structural σ_0 and plastic σ_{pl} strength and minimal plastic deformations Δ_{pl} as compared to the reference systems, while all modified systems had shape retention indicators (σ_0, σ_{pl}, Δ_{pl}) (Table 2) that were close to optimal [17]. The best shape retention values were demonstrated by the 3 (C+W+SP+MKL) system with the highest values σ_0 = 3,5 kPa.

The highest values of compressive strength were typical for cement systems modified with CNA and metakaolin additives (93 and 86 MPa, respectively, Table 3), which was logically associated with the close crystal-chemical affinity of these additives to the minerals of cement clinker new growths and with their physical-chemical activity.

Experimental results of micromechanical tests determining the strength of the adhesive bonding "cement matrix – reinforcing fiber". According to the data of micromechanical tests, the patterns of the influence of the component composition of cement matrices, types and characteristics of fibers on the adhesive strength were established for the pull-out of the reinforcing fiber from the cement matrix.

Table 3
Rheological and mechanical properties of cement matrixes

№	Acronymes of the cement matrices	Static viscosity, η_0, kPa·s	Dynamic viscosity, kPa·s	Static yield strength, τ_{K1}, Pa	Yield strength (by Bingham), τ_{K2}, Pa	Plastic yield strength value, $K_i(I)$, kPa	Structural strength, σ_0, kPa	Plastic strength, σ_{pl}, kPa	Relative plastic deformations Δ_{pl}, mm/mm	Compressive strength (28 days), MPa
0	C+W	847.3	302.7	13.14	31.92	2.38	0.87	45.2	0.07	37
1	C+W+SP	38.6	7.46	23.34	89.08	1.06	1.10	45.1	0.02	68
2	C+W+SP+MKL	320.0	2.42	252.6	369.6	1.28	3.50	34.2	0.06	86
3	C+W+SP+ +(XG+TPPPh)	882.4	10.48	256.5	271.3	0.87	2.30	36.6	0.05	75
4	C+W+SP+CNA	395.1	3.62	253.1	350.8	1.42	2.64	41.2	0.13	93

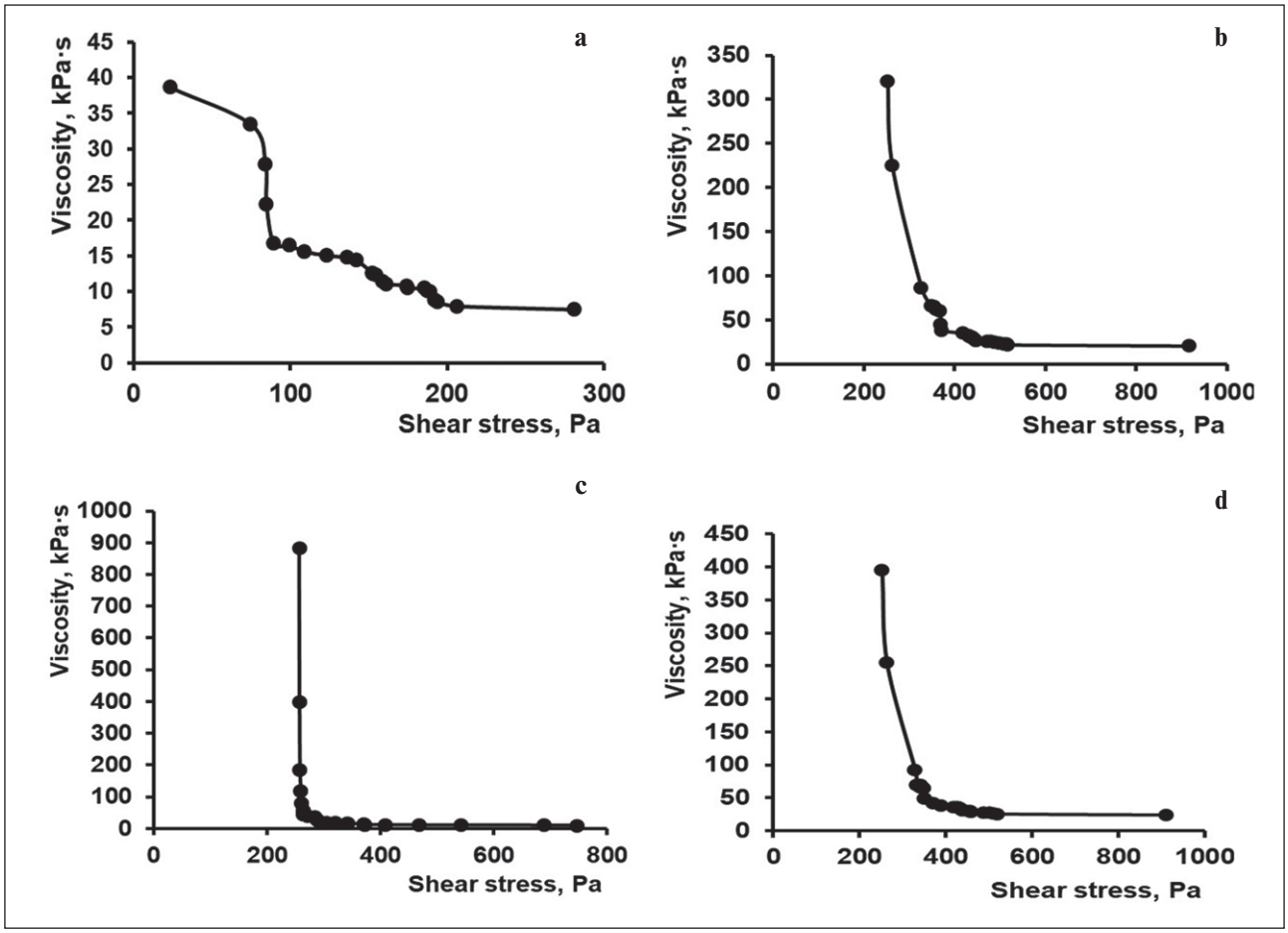


Fig. 2. **Complete rheological curves obtained on the Rheotest RN4.11 rotary viscometer for cement matrices:** a) C+W+SP; b) C+W+SP+MKL; c) C+W+SP+(XG+TPPPh); d) C+W+SP+CNA

Table 4
The average adhesive strength in the «cement matrix – reinforcing fiber» systems

№	Acronymes of the cement matrices	Adhesive strength, MPa			
		Steel Wire	Carbon Fiber	Basalt Fiber	Glass Fiber
1	C+W+SP	3.95	11.6	2.16	2.31
2	C+W+SP+MKL	3.54	9.18	2.78	2.65
3	C+W+SP+(XG+TPPPh)	2.73	4.93	1.77	1.69
4	C+W+SP+CNA	3.84	8.94	2.81	3.41

The determining factor for the regulation of the adhesive strength in the "cement matrix – fiber" system was the type of reinforcing fiber. Among all the studied matrices, the highest values (up to 11.6 MPa) were recorded for the "cement matrix – carbon fiber" systems (Table 4).

In all systems, there was a tendency towards the reduction of the adhesive strength upon the introduction of all viscosity modifiers, which was naturally associated with the deterioration of the conditions of wetting the fiber with modified cement pastes the viscosity of which was an order of magnitude higher as compared to the reference system. According to the electron microscopic analysis of the steel wire surface after pulling out, the destruction in this system occurred along the interface of the phases, and the largest area of hydration products areas adhesively bonded to the fiber surface was recorded (Fig. 3).

As steel wire has a heterogeneous structure (ferrite and cementite regions can be distinguished as well as multiple defects), the adhesive strength with the cement matrix will be determined by mechanical interlocking, on the one hand, because "rivets" that connect the components of the adhesive bonding by mechanical interlocking are formed between the fiber and the cement matrix.

On the other hand, adhesion can be the result of the interaction between hydration products of the matrix and the fiber through the intermolecular forces of interaction.

As for the systems with carbon fiber, areas of hydration products adhesively bonded to the fiber surface were practically not observed due to the absence of chemical affinity with the components of the cement matrix (Fig. 4).

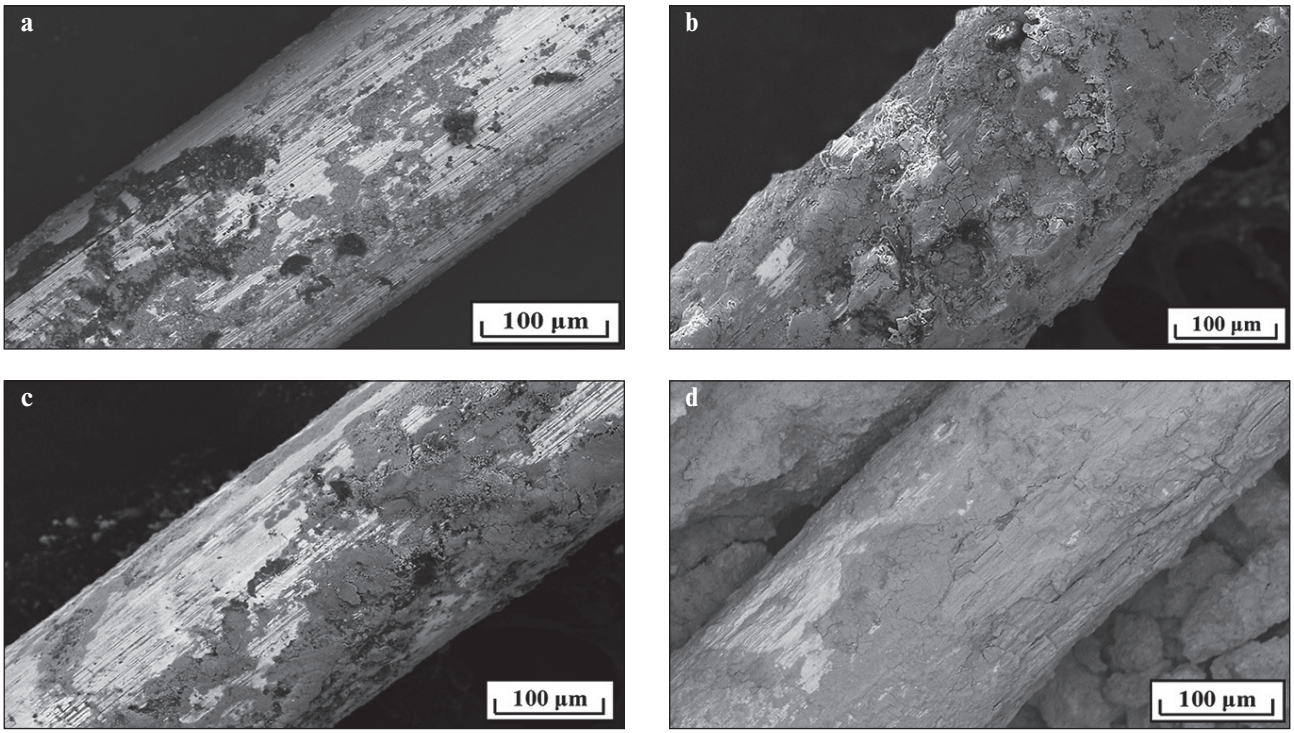


Fig. 3. **Micrographs of the adhesive compound in the «cement matrix – steel wire» systems, with various viscosity modifiers.** It is designated: a) C+W+SP; b) C+W +SP+MKL; c) C+W+SP+(XG+TPPPh); d) C+W+SP+CNA

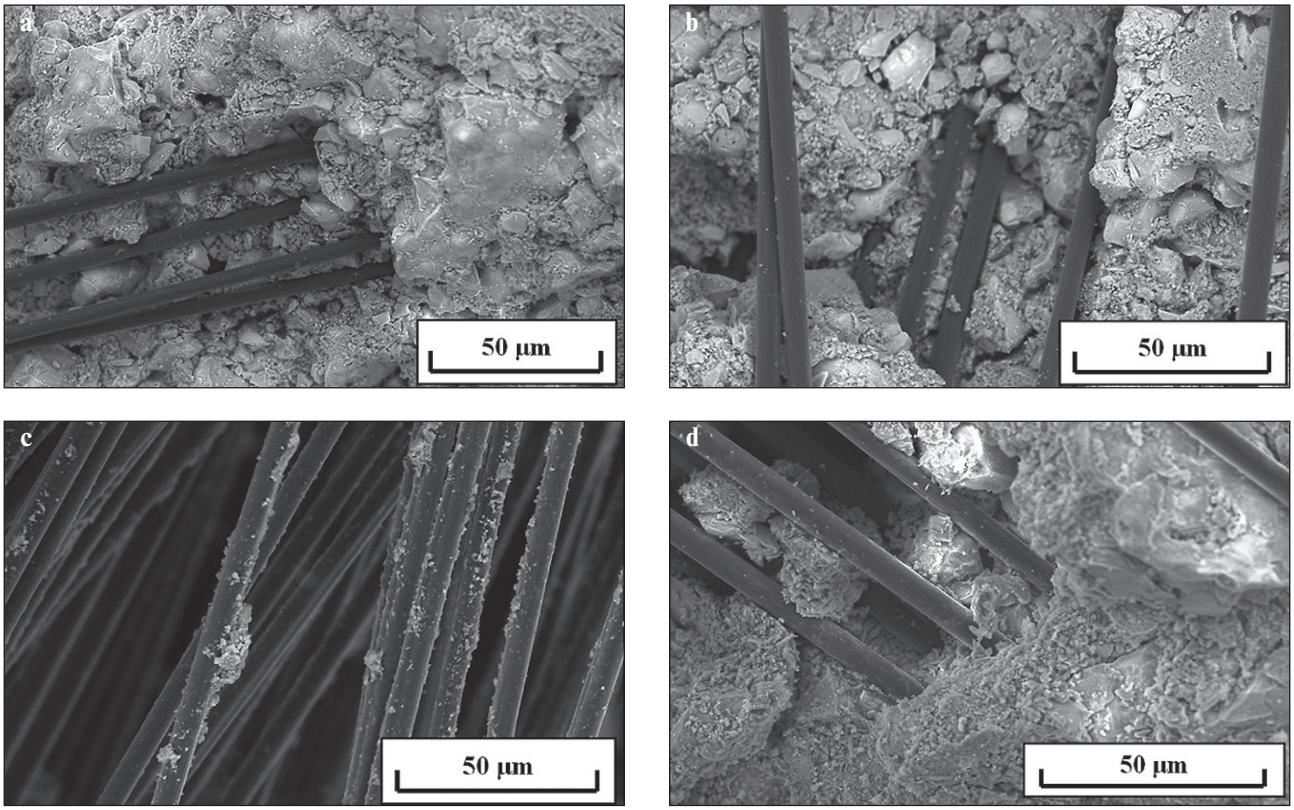


Fig. 4. **Micrographs of the adhesive compound in the «cement matrix – carbon fiber» systems, with various viscosity modifiers.** It is designated: a) C+W+SP; b) C+W+SP+MKL; c) C+W+SP+(XG+TPPPh); d) C+W+SP+CNA

The obtained carbon fiber based on the polyacrylonitrile precursor $(-CH_2–CHCN–)_n$ was chemically inert in regard to the cement matrix.

The adhesive bonding of the fiber with the cement matrix will be determined mainly by the forces of mechanical interlocking which are highly significant for fibers of small diameter $d = 5$ μm. However, the presence of a functional nitrile group in the fiber structure can contribute to the interaction of the fiber with the cement matrix due to non-dispersive intermolecular forces of attraction, which ensures the formation of a strong adhesive bonding (up to 11.6 MPa), if we take into account the small diameter and the largest number of fibers in a unit volume of the cement system (50 pcs).

As for systems with fibers of similar silicate compositions and diameters (basalt fiber $d = 10$ μm and glass fiber $d = 20$ μm), the adhesive strength had similar values and was in the range of 1.69 – 2.81 MPa for basalt fiber and 1.22 – 3.41 MPa for fiberglass. In these systems, only certain sections of the hydration products were recorded that were adhesively bonded to the surface of the fiber and formed at the points of inhomogeneities and defects on its surface (Fig. 5 – 6).

As basalt and glass fibers consist of a mixture of oxide phases (SiO_2, Al_2O_3, CaO, MgO, etc.), which have chemical and mineralogical composition similar to the cement matrix, in this case the adhesive strength can be determined by the chemical interaction of the components of the adhesive joint.

The composition of the matrices has the greatest impact on the adhesive strength in systems with silicate fibers. The highest adhesive strength was typical for matrices with viscosity modifiers that contained nano-sized and micro-sized SiO_2 particles (CNA and metakaolin, respectively), which accelerated the heterogeneous hydration processes. The effect of a significant increase in adhesive strength in the 4 (C+W+SP+CNA) system could be explained by the nanosized SiO_2 particles included in CNA, which possess increased values of surface energy and a similar crystal-chemical structure and can accelerate the heterogeneous hydration processes as much as possible, thus leading to acceleration of hydration and structural build-up.

At the same time, the superplasticizer contained in CNA reduced their interphase energy due to mono- and polymolecular adsorption on the surface of hydration products of the cement system, which resulted in particle dispersion. Part of the immobilized water was released, which reduced the viscosity of the system and increased the wetting ability of the fiber. Cement matrices that contained chemically inert gum, which increased viscosity and slowed down the processes of phase formation of

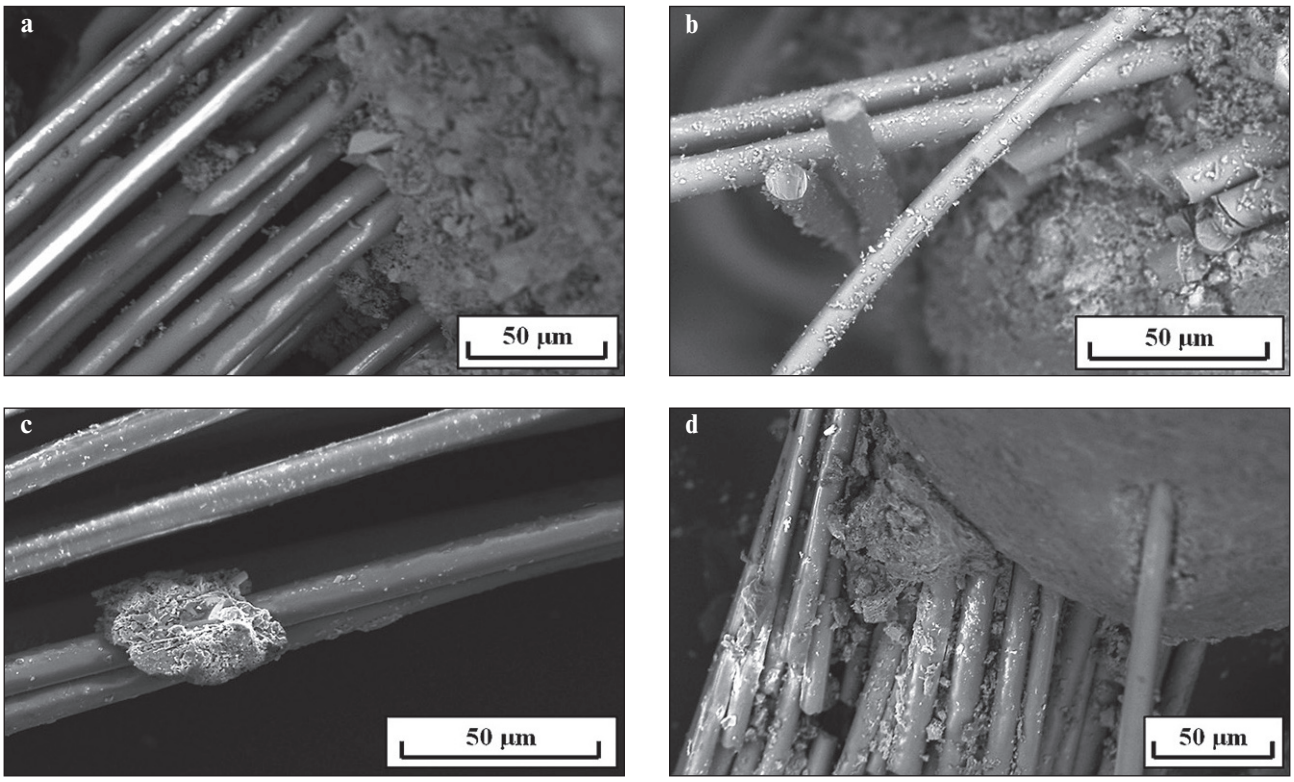


Fig. 5. **Micrographs of the adhesive compound in the «cement matrix – basalt fiber» systems, with various viscosity modifiers.** It is designated: a) C+W+SP; b) C+W +SP+MKL; c) C+W+SP+(XG+TPPPh); d) C+W+SP+CNA

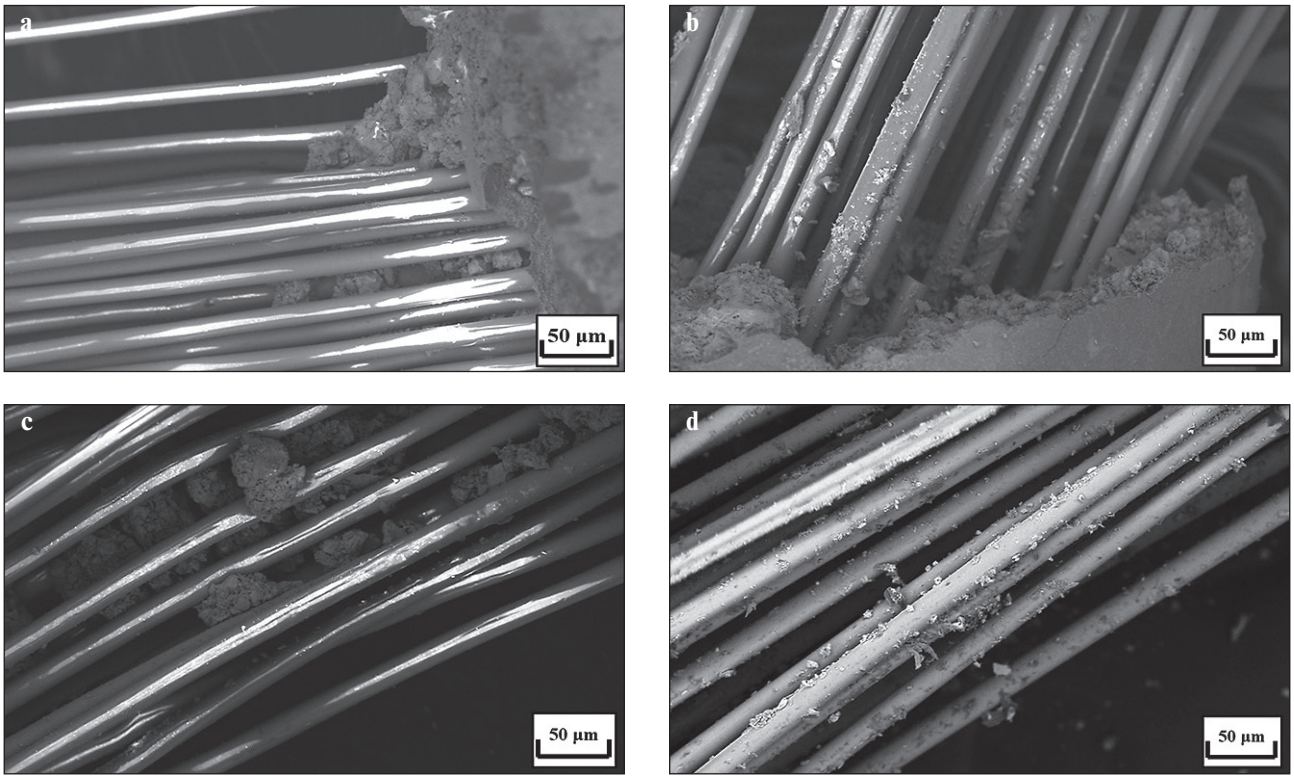


Fig. 6. **Micrographs of the adhesive compound in the «cement matrix – glass fiber» systems, with various viscosity modifiers.** It is designated: a) C+W+SP; b) C+W+SP+MKL; c) C+W+SP+(XG+TPPPh); d) C+W+SP+CNA

hydration products, demonstrated the lowest adhesion strength with all types of fibers.

Therefore, matrices with viscosity modifiers containing nano- and microsized particles of SiO_2 (CNA and metakaolin) should be considered as reasonable options for combinations of the "matrix – reinforcing fiber" components regarding ensuring the adhesive strength, and it can be recommended to use carbon fiber and steel wire as reinforcing fibers.

It should be noted that these types of matrices and fibers had the greatest individual strength as compared to other their types in the studied systems (Tables 1, 3). The combination of high strength characteristics of matrices, fibers and adhesive bonding at the interface of their contact will ensure the strength properties required for 3D-build printing of reinforced composites.

CONCLUSIONS

We obtained experimental data on the rheological characteristics and physical-mechanical properties of cement matrices as well as the results of micromechanical tests determining the strength of the adhesive strength "cement matrix – reinforcing fiber".

According to the results of micromechanical tests, it was established that the highest adhesive strength in the "matrix – fiber" system was achieved when using cement matrices modified with nano-sized and micro-sized SiO_2 particles (CNA and metakaolin) combined with carbon and metal reinforcing fibers.

The value of adhesive strength was 3 – 4 MPa in the "cement matrix – steel wire" systems, while the formation of adhesive bonding in this system can be determined by mechanical interlocking and interaction between hydration products of cement matrix and the fiber through intermolecular forces of interaction.

The value of adhesive strength was 9 – 11 MPa in the "cement matrix – carbon fiber" systems. The formation of adhesive bonding in this system was also determined by mechanical interlocking, however, the presence of a functional nitrile group in the carbon fiber structure can contribute to the interaction of the fiber with the cement matrix due to non-dispersive intermolecular forces of attraction, thus significantly increasing the adhesive strength.

REFERENCES

1. Lu B., Weng Y., Li M., Qian Y. A systematical review of 3D printable cementitious materials. Construction and Building Materials. 2019; 207: 477 – 490. https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.02.144

2. Slavcheva G.S., Artamonova O.V. Rheological behavior of 3D printable cement paste: criterial evaluation. Magazine of Civil Engineering. 2018; 84(8): 97 – 108. https://doi.org/10.18720/MCE.84.10

3. Slavcheva G.S., Artamonova O.V. Controlling the Rheological Behavior of Mixtures for Construction 3D Printing: An Experimental Evaluation of the Possibilities of the "Nano" Arsenal. Nanotechnologies in Construction. 2019; 11(3): 325 – 334. https://doi.org/10.15828/2075-8545-2019-11-3-325-334

4. Paul S.C., Tay Y.W.D., Panda B., Tan M.J. Fresh and hardened properties of 3D printable cementitious materials for building and construction. Archives of Civil and Mechanical Engineering. 2018; 18(1): 311 – 319. https://doi.org/10.1016/j.acme.2017.02.008

5. Ngo T.D., Kashani A., Imbalzano G., et al. Additive manufacturing (3D printing): A review of materials, methods, applications and challenges. Composites Part B: Engineering. 2018; 143: 103. https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.02.012

6. Malaeb Z., Hachem H., Tourbah A., et al. 3D Concrete Printing: Machine and Mix Design. International Journal of Civil Engineering and Technology. 2015; 6(4): 14 – 22.

7. Poluektova V.A., Shapovalov N.A. Concrete chemicalization for digital printing: control of rheology and structure formation. Lecture Notes in Civil Engineering. 2021; 95: 59 – 65. https://doi.org/10.1007/978-3-030-54652-6_9

8. Perrot A., Jacquet Y., Rangeard D., et al. Nailing of Layers: A Promising Way to Reinforce Concrete 3D Printing Structures. Materials. 2020; 13. P. 1518. https://doi.org/10.3390/ma13071518

9. Marchment T., Sanjayan J. Penetration Reinforcing Method for 3D Concrete Printing. In Proceedings of the Second RILEM International Conference on Concrete and Digital Fabrication, Eindhoven. 2020. P. 680 – 690. https://doi.org/10.1007/978-3-030-49916-7_68

10. Hass L., Bos F. Bending and Pull-Out Tests on a Novel Screw Type Reinforcement for Extrusion-Based 3D Printed Concrete. In Proceedings of the Second RILEM International Conference on Concrete and Digital Fabrication, Eindhoven. 2020. P. 632 – 645. https://doi.org/10.1007/978-3-030-49916-7_64

11. Mechtcherine V., Grafe J., Nerella V.N., et al. 3D-printed steel reinforcement for digital concrete construction—Manufacture, mechanical properties and bond behaviour. Construction and Building Materials. 2018; 179: 125 – 137. https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.05.202

12. Weger D., Baier D., Straßer A., et al. Reinforced Particle-Bed Printing by Combination of the Selective Paste Intrusion Method with Wire and Arc Additive Manufacturing—A First Feasibility Study. In Proceedings of the Second RILEM International Conference on Concrete and Digital Fabrication, Eindhoven. 2020. P. 978 – 987. https://doi.org/10.1007/978-3-030-49916-7_95

13. Katzer J., Szatkiewicz T. Properties of concrete elements with 3-D printed formworks which substitute steel reinforcement. Construction and Building Materials. 2019; 210: 157 – 161. https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.03.204

14. Bos F.P., Ahmed Z.Y., Jutinov E.R., Salet T.A.J.M. Experimental exploration of metal cable as reinforcement in 3D printed concrete. Materials. 2017; 10: 1314. https://doi.org/10.3390/ma10111314

15. Slavcheva G.S., Artamonova O.V. Development of principles for creating reinforced composites for building 3D additive technologies. Construction Materials. 2022; 12: 52 – 58. https://doi.org/10.31659/0585-430X-2022-809-12-52-58

16. Artamonova O.V. Synthesis of nano-modifying additives for the technology of building composites. Gorod: Voronezh, 2016. – 100 p.

17. Slavcheva G.S., Shvedova M.A., Babenko D.S. Analysis and criterion evaluation of the rheological behavior of mixtures for building 3d printing. Construction Materials. 2018; 12: 34 – 40. https://doi.org/10.31659/0585-430X-2018-766-12-34-40

18. Gorbatkina Yu.A., Ivanova-Mumzhieva V.G. Adhesion ability of carbon black-filled epoxides. Adhesives. Sealants. Technologies. 2008; 11: 2 – 5.

19. Gorbatkina Yu.A. Adhesion strength in polymer-fiber systems. Gorod: Moscow, 1987. – 190 p.

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Galina S. Slavcheva – Dr. Sci. (Eng.), Associate Professor, Professor of the Department of Technology of Building Materials, Products and Structures, Voronezh State Technical University, Voronezh, Russia, gslavcheva@yandex.ru, https://orcid.org/0000-0001-8800-2657

Olga V. Artamonova – Dr. Sci. (Eng.), Associate Professor, Professor of the Department of Chemistry and Chemical Technology of Materials, Voronezh State Technical University, Voronezh, Russia, ol_artam@rambler.ru, https://orcid.org/0000-0001-9157-527X

Kristina S. Kotova – Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor of the Department of Design of Buildings and Structures, Voronezh State Technical University, Voronezh, Russia, kottova-k@yandex.ru, https://orcid.org/0000-0003-0032-7989

Maria A. Shvedova – Cand. Sci. (Eng.), Junior Research Fellow, Higher School of Building Materials Science, Voronezh State Technical University, Voronezh, Russia, marishwedowa@mail.ru, https://orcid.org/0000-0002-6484-8719

Pavel Yu. Yurov – postgraduate student of the department of technology of building materials, products and structures, research engineer, Higher School of Building Materials Science, Voronezh State Technical University, Voronezh, Russia, yurov.py@yandex.ru, https://orcid.org/0000-0002-3899-7964

CONTRIBUTION OF THE AUTHORS

Galina S. Slavcheva – scientific leadership; research concept; development of methodology and research methods; scientific editing of the article.

Olga V. Artamonova – analysis of experimental data; writing the original text of the article; final conclusions.

Kristina S. Kotova – development of methodology and research methods; conducting experimental studies; analysis of experimental data.

Maria A. Shvedova – conducting experimental studies; analysis of experimental data; drawings for the article.

Pavel Yu. Yurov – conducting experimental studies; analysis of experimental data.

The authors declare no conflicts of interests.

The article was received by the editors 02.03.2023; approved after peer review 30.03.2023; accepted for publication 03.04.2023.

РАЗРАБОТКА НОВЫХ МАТЕРИАЛОВ

Научная статья
УДК 666.9.03
https://doi.org/10.15828/2075-8545-2023-15-2-124-133

CC BY 4.0

Исследования факторов регулирования прочности адгезионного соединения «цементная матрица – армирующее волокно» в композитах для строительной 3*D*-печати

Галина Станиславовна Славчева, Ольга Владимировна Артамонова*, Кристина Сергеевна Котова, Мария Александровна Шведова, Павел Юрьевич Юров
Воронежский государственный технический университет, Воронеж, Россия
* Автор, ответственный за переписку: e-mail: ol_artam@rambler.ru

АННОТАЦИЯ: Введение. В рамках решения задачи создания нового класса материалов для строительных аддитивных технологий – цементных композитов, армированных высокопрочными волокнами, – в работе представлены результаты экспериментальных исследований прочности адгезионного соединения цементных матриц и армирующих волокон, отличающихся химическим составом, диаметром и прочностью на разрыв. **Методы и материалы.** Исследования реологических характеристик цементных систем проводились методами сдвиговой и сдавливающей реометрии, методика микромеханических испытаний определения прочности адгезионного соединения «цементная матрица – армирующее волокно» основана на тесте pull-up – выдергивании волокна из слоя цементной матрицы, после проведения испытаний на выдергивание для всех исследованных систем произведена оценка микроструктуры поверхности контакта «цементная матрица – армирующее волокно» с использованием сканирующего электронного микроскопа Thermo Scientific™ Phenom™ Desktop SEM, также определен предел прочности при сжатии образцов цементного камня на испытательной машине INSTRON Sates 1500HDS. **Результаты и обсуждения.** Установлено, что сочетание высоких прочностных характеристик матриц, волокон и адгезионного соединения на границе их контакта позволит обеспечить необходимые прочностные характеристики армированных конструкционных композитов. В системах «цементная матрица – углеволокно» значение адгезионной прочности составляет 9–11 МПа; в системах «цементная матрица – металлокорд» значение адгезионной прочности составляет 3–4 МПа. **Заключение.** Рациональными вариантами сочетаний компонентов «цементная матрица – армирующее волокно» являются матрицы с модификаторами вязкости, содержащими нано- и микроразмерные частицы SiO_2 (комплексная наноразмерная добавка и метакаолин), в качестве армирующих волокон можно рекомендовать использование углеволокна и металлокорда.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: цементные композиты, аддитивные технологии, реология дисперсных систем, модифицирование структуры, армирование, адгезионная прочность.

БЛАГОДАРНОСТИ: Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-19-00280, https://rscf.ru/project/22-19-00280/. Экспериментальные исследования, изложенные в данной работе, проводились с использованием оборудования ЦКП имени проф. Ю.М. Борисова ВГТУ, при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ, проект № 075-15-2021-662.

ДЛЯ ЦИТИРОВАНИЯ: Славчева Г.С., Артамонова О.В., Котова К.С., Шведова М.А., Юров П.Ю. Исследования факторов регулирования прочности адгезионного соединения «цементная матрица – армирующее волокно» в композитах для строительной 3*D*-печати // Нанотехнологии в строительстве. 2023. Т. 15, № 2. С. 124–133. https://doi.org/10.15828/2075-8545-2023-15-2-124-133. – EDN: BMRGWY.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время развитие аддитивных технологий 3*D*-печати в строительстве невозможно обеспечить без создания нового класса строительных композитов, адаптированных к технологическим условиям 3*D*-печати и, одновременно, обладающих комплексом физико-механических

© Славчева Г.С., Артамонова О.В., Котова К.С., Шведова М.А., Юров П.Ю., 2023

свойств для работы в тонких слоях 3*D*-печатных конструкций.

Несмотря на большой объем исследований и разработок [1–9], сегодня 3*D*-печать в строительной практике применяется только для возведения оболочки вертикальных конструкций, преимущественно стен, армирование и отделка которых осуществляется традиционным ручным способом. Изменить данную ситуацию можно двумя способами. Первый состоит в усовершенствовании процесса армирования напечатанных конструкций традиционными арматурными элементами (сетками, стержнями) вдоль или поперек слоя [5–7]. Однако для этого требуются большие затраты ручного труда, что противоречит самой идее 3*D*-печати как роботизированной строительной технологии. Второй способ связан с повышением прочности на растяжение, снижением трещиностойкости самих печатных композитов за счет введения непрерывных армирующих волокон непосредственно при экструзии и послойной укладке слоев бетона [9–12] или применения фибры [13, 14].

Таким образом, для реализации потенциала строительной 3*D*-печати необходимо получить новый класс армированных конструкционных композитов, идея создания которых состоит в том, что жесткая матрица на основе цемента и наполнителей (различного состава и дисперсности) в процессе печати будет армироваться волокнами с высокой прочностью на растяжение.

Сформулированные нами ранее [15] теоретические подходы к формированию структуры и свойств 3*D*-печатных армированных композитов основаны на регулировании состава, реологических свойств смеси и физико-механических свойств матрицы после ее затвердевания, свойств армирующих волокон, параметров сцепления «цементная матрица – армирующее волокно» в элементарной ячейке композита. На основании этого обоснованы геометрические, физико-механические и физико-химические средства формирования структуры и свойств армированных композитов. При этом определяющим фактором формирования структуры армированных цементных композитов как единого целого являются условия обеспечения физико-химического и физико-механического взаимодействия в системе «цементная матрица – армирующее волокно» на основании реализации принципов непрерывности, соответствия и совместимости компонентов системы.

Физико-механические параметры границы контакта «цементная матрица – армирующее волокно» определяются как геометрическим параметром площади контакта, так и физико-химическими параметрами, которые будут зависеть от адгезионной прочности соединения «цементная матрица – армирующее волокно».

Таким образом, для рассматриваемых систем вопрос регулирования прочности адгезионного соединения практически не изучен. При этом теоретически можно предположить, что решение данного вопроса зависит от двух факторов.

Во-первых, это условия физико-химической совместимости адгезива (матрицы) и субстрата (волокон), которые будут определяться энергией и числом связей, действующих через поверхность раздела в зависимости от химической природы адгезива и субстрата, наличия на поверхности субстрата и в структуре адгезива функциональных групп, способных к химическому взаимодействию, действию межмолекулярных сил или диффузии.

Во-вторых, это условия смачивания матрицей поверхности волокон, зависящие от реологических характеристик смесей (вязкости, пластичности). Как показано нами ранее [3], реологические свойства матрицы в вязко-пластичном состоянии как неоднородной гетерогенной системы зависят: от концентрации частиц дисперсной фазы в дисперсионной среде; от свойств дисперсной фазы – размера частиц и их морфологии, химико-минералогического состава, физико-химических свойств поверхности частиц; от свойств дисперсионной среды – ее ионного состава, вязкости, плотности.

В связи с этим, целью данной работы являлось установление влияния на прочность адгезионного соединения в системах «цементная матрица – армирующее волокно» компонентного состава матриц, определяющего их реологические характеристики и механические свойства, а также видов волокон, отличающихся химическим составом, диаметром и прочностью при растяжении.

МЕТОДЫ И МАТЕРИАЛЫ

Для получения цементных систем для 3*D*-печати использовался портландцемент (Ц) *ЦЕМ I* 42,5 (ГОСТ 31108 – 2016), техническая вода (В) (ГОСТ 23732-2011), суперпластификатор (СП) на основе поликарбоксилатных эфиров (марки *Sika® ViscoCrete® T*100).

В качестве варьируемых факторов состава, влияющих на реологические характеристики и физико-механические свойства цементных смесей, применяли введение суперпластификатора и добавок модификаторов, влияющих на плотность и вязкость дисперсионной среды в цементной системе.

В качестве модификаторов вязкости использовались следующие добавки: метакаолин ((МКЛ), марки «ВМК-45», ТУ 23.99.19-004-34556001-2017), ксантановая камедь ((КМ), марки *FUFENG®*80) и пирофосфат калия ((ПФК), технический, марки *YUCHENG*), а также комплексная наноразмерная

добавка на основе SiO_2 (КНД), синтез которой подробно описан в работе [16].

В качестве армирующих элементов использовали (табл. 1): стальную проволоку – металлокорд ((МетК), типа 4Л22 ГОСТ 14311-85), углеродное волокно на основе ПАН-прекурсора ((УВ), марки *UMT*-49-12*K-EP*), базальтовое волокно ((БВ), марки *Basfiber*), стекловолокно ((СВ), Ровинги. ГОСТ 17139-2000). Для всех видов волокон определяли предел прочности при растяжении по результатам испытаний на разрыв на испытательной машине *INSTRON Sates* 1500*HDS*. В отличие от методики ГОСТ 34261-2017, которая предполагает отверждение волокон эпоксидной смолой, для базальтового, углеродного и стекловолокна произведены испытания на разрыв волокон в исходном состоянии, в связи с тем, что при создании композитов для 3*D*-печати использование отвержденных волокон технологически нецелесообразно и не предполагается.

Цементные смеси для исследования получали в лопастном смесителе путем перемешивания портландцемента с водой и соответствующими добавками в течение 3 минут. Факторное пространство экспериментальных исследований с характеристиками модифицированных цементных систем и армирующих волокон представлено в табл. 2.

Исследования реологических характеристик цементных систем проводились методами сдвиговой и сдавливающей реометрии.

Методом сдвиговой реометрии для 4 цементных систем изучалось реологическое поведение на ротационном вискозиметре марки *Rheotest RN*4.11. Измерения производились с использованием цилиндрической измерительной системы в широком диапазоне напряжений сдвига и скоростей среза. Цементная смесь подвергалась сдвигу в зазоре между вращающимся внутренним шпинделем и неподвижным наружным цилиндром. Каждое измерение состояло из трех опытов. Первый опыт представлял собой начало измерения, при котором состояние покоя исследуемой системы нарушалось и скорость вращения увеличивалась до максимально задаваемого значения (120 мин$^{-1}$). Время измерения составляло 120 секунд. Второй опыт – сохранение скорости вращения в течение 65 секунд. Третий заключительный этап измерения состоял в снижении скоростного режима вращения насадки до остановки (время измерения 120 секунд). При этом автоматически снимались кривые вязкости и текучести.

Методом сдавливающей реометрии оценено пластическое поведение цементных систем. Для оценки пластичности использовали сдавливающий тест с по-

Таблица 1
Характеристики используемых армирующих волокон

Наименование армирующих волокон	Диаметр единичного волокна, мкм	Предел прочности при растяжении, МПа
Металлокорд	230	2769–2950
Углеволокно	5–7	841–955
Базальтовое волокно	10–12	567–644
Стекловолокно	18–20	230–302

Таблица 2
Факторное пространство экспериментальных исследований

№	Система	Состав цементных матриц			Волокно, шт. в одном образце			
		Дозировка добавки-модификатора, % от массы цемента	В/Ц	Дозировка СП, % от массы цемента	СВ	БВ	МетК	УВ
1	Ц+В+СП	–	0,22	1,2	35	30	1	50
2	Ц+В+СП+МКЛ	2	0,22	1,2				
3	Ц+В+СП+КМ+ТКПФ	0,2/0,2	0,24	1,2				
4	Ц+В+КНД	0,2	0,20	0,7				

стоянной скоростью деформирования 5 мм/с. Для оценки формоустойчивости испытание проводилось при постоянной скорости нагружения 0,5 Н/с, что соответствует средней скорости возрастания нагрузки при печати строительных объектов, промышленно производимых принтерами. Методика сдавливающих тестов является авторской и подробно изложена в работе [17].

Предел прочности при сжатии образцов цементного камня размером 5 × 5 × 5 см определяли через 28 суток твердения в нормальных условиях ($t = 20 \pm 2^{o}$C, $W = 100\%$) на испытательной машине *INSTRON Sates* 1500*HDS*. Серия состояла из 12 образцов, внутрисерийный коэффициент изменчивости результатов испытаний не превышал 7%.

Методика микромеханических испытаний определения прочности адгезионного соединения «цементная матрица – армирующее волокно» основана на тесте *pull-up* – выдергивание волокна (субстрата) из слоя цементной матрицы (адгезива) [18]. Данная методика была переработана и усовершенствована для исследуемых цементных систем. В ходе предварительных экспериментов нами установлено, что для обеспечения достоверности и адекватности испытаний количество армирующих волокон в одном образце зависит от диаметра и прочности единичного волокна и составляет для металлокорда 1 шт., для стекловолокна 35 шт., для базальтового волокна 30 шт., для углеволокна 50 шт., толщина слоя цементной матрицы для всех видов волокон, кроме металлокорда, составляет 2 мм, а для металлокорда – 5 мм (соотношение диаметра волокна и длины слоя матрицы составляет 1:20 – 1:30).

Для проведения микромеханических испытаний изготавливалась цементная смесь заданной консистенции, которой заполняли чаши заданной высоты, диаметром 10 мм, в которые по центру устанавливали волокно. Чаши предварительно размещали в установке для закрепления волокна и обеспечения геометрической неизменяемости образцов. Образцы оставались в формах до окончания процесса отверждения. Для каждой серии экспериментов изготавливалось по 30 образцов.

Определение прочности адгезионного соединения по результатам испытаний на выдергивания волокна из образца-цилиндра проводили на специально разработанной нами установке (рис. 1), адаптированной к универсальной напольной электромеханической испытательной системе *INSTRON*5982.

Скорость нагружения составляла 40 мм/мин. Обработка результатов испытаний заключалась в измерении силы F_i, необходимой для выдергивания волокна из слоя цементной матрицы при разрушении образца и площади адгезионного соединения S_i. Величина S_i рассчитывалась исходя из толщины

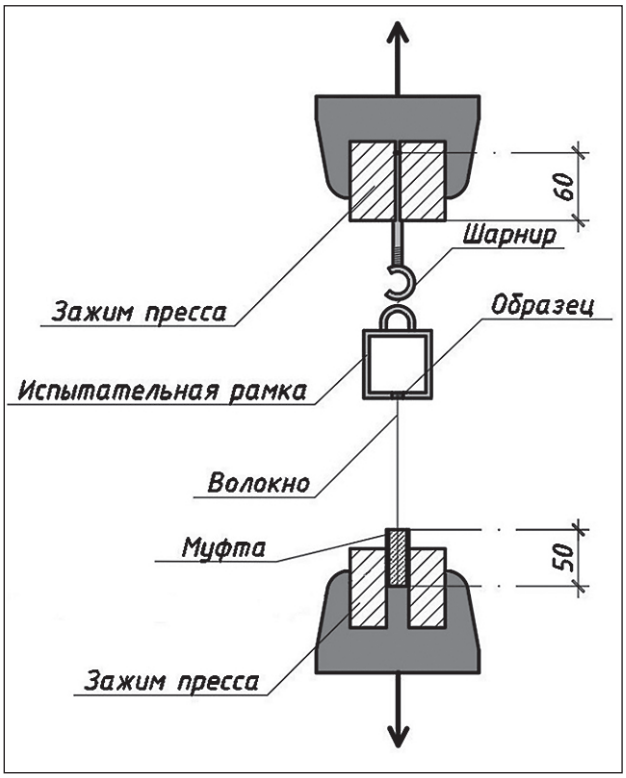


Рис. 1. **Схема установки для микромеханических испытаний образцов на выдергивание**

слоя адгезива в образцах, которая определялась после проведения испытаний с помощью микрометра.

Адгезионную прочность *i*-образца рассчитывают по формуле, предложенной в работе [19]:

$$\tau_i = F_i / S_i. \quad (1)$$

Производилась статистическая обработка результатов испытаний: в каждой серии распределение значений адгезионной прочности в интервале изменчивости соответствовало нормальному закону, коэффициент вариации не превышал 10%.

После проведения испытаний на выдергивание для всех исследованных систем произведена оценка микроструктуры поверхности контакта «цементная матрица – армирующее волокно» с использованием сканирующего электронного микроскопа *Thermo Scientific™ Phenom™ Desktop SEM* марки *Phenom XL*. Получение, обработка и анализ изображений осуществлялись с помощью программного комплекса «*Phenom User Interface*».

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты экспериментальных исследований реологических характеристик и физико-механических свойств цементных матриц. На основании анализа

реологического поведения цементных матриц методами сдвиговой и сдавливающей (см. табл. 3, рис. 2) реометрии установлено следующее. Введение суперпластификатора более, чем в 20 и 40 раз, снижает статическую и динамическую вязкость цементной смеси. При этом пределы текучести (статический и бингамовский, соответственно), напротив, возрастают в 2 и 3 раза. Изменяется тип реологического поведения, на реологической кривой появляется участок ползучести.

Введение добавок модификаторов вязкости в пластифицированную систему закономерно повышает

Таблица 3

Реологические и прочностные характеристики эталонной и модифицированных цементных матриц

№	Состав системы	Статическая вязкость η_0, кПа·с	Динамическая вязкость, кПа·с	Статический предел текучести $\tau_{к1}$, Па	Предел текучести $\tau_{к2}$ (по Бингаму), Па	Оценка предела пластичности $K_i(I)$, кПа	Структурная прочность σ_0, кПа	Пластическая прочность $\sigma_{пл}$, кПа	Относительные пластические деформации $\Delta_{пл}$, мм/мм	Прочность на сжатие (28 суток), МПа
0	Ц+В	847,3	302,7	13,14	31,92	2,38	0,87	45,2	0,07	37
1	Ц+В+СП	38,6	7,46	23,34	89,08	1,06	1,10	45,1	0,02	68
2	Ц+В+СП+МКЛ	320,0	2,42	252,6	369,6	1,28	3,50	34,2	0,06	86
3	Ц+В+СП+ТКПФ+КМ	882,4	10,48	256,5	271,3	0,87	2,30	36,6	0,05	75
4	Ц+В+СП+КНД	395,1	3,62	253,1	350,8	1,42	2,64	41,2	0,13	93

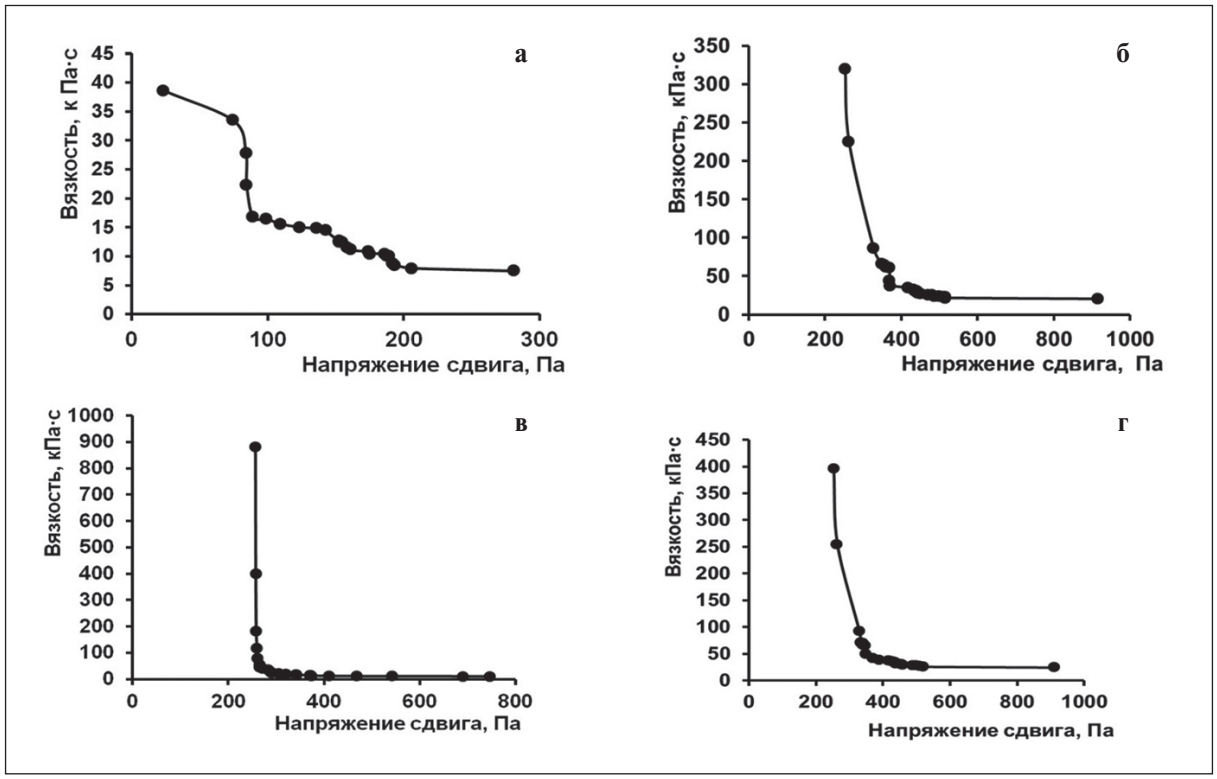


Рис. 2. **Полные реологические кривые для модифицированных цементных матриц:**
а) Ц+В+СП; б) Ц+В+СП+МКЛ; в) Ц+В+СП+(ТКПФ+КМ); г) Ц+В+СП+КНД

статическую вязкость, но не оказывает существенного влияния на динамическую вязкость, что свидетельствует о высокой тиксотропности данных систем.

При этом переход систем с модификаторами вязкости в состояние текучести достигается при значениях напряжения сдвига на порядок больше, чем в системах без них. Стоит отметить, что цементная система 3 (Ц+В+СП+ТКПФ+КМ) обладает наибольшей вязкостью (η_0 = 882,4 кПа • с), что приведет к наименьшей смачиваемости волокна цементным раствором.

Результаты сдавливающей реометрии показали, что с точки зрения регулирования пластичности и формоустойчивости смесей введение модифицирующих добавок позволяет изменять предел пластичности в 2 – 2,5 раза, показатели формоустойчивости в 2 – 4 раза по сравнению с эталонными системами без модификаторов.

Анализ полученных результатов позволил установить, что системы с добавками модификаторов вязкости показывают более высокие значения структурной σ_0 и пластической $\sigma_{пл}$ прочности и минимальные пластические деформации $\Delta_{пл}$ по сравнению с эталонными системами, при этом все модифицированные системы обладают показателями формоустойчивости (σ_0, $\sigma_{пл}$, $\Delta_{пл}$) (табл. 2), близкими к оптимальным [17]. Наилучшими показателями формоустойчивости обладает система 3 (Ц – В – СП – МКЛ) для нее обеспечиваются самые высокие значения σ_0 = 3,5 кПа.

Наибольшими значениями прочности на сжатие характеризуются цементные системы, модифицированные добавками КНД и метакаолина (93 и 86 МПа, соответственно, табл. 3), что закономерно связано с близким кристаллохимическим сродством данных добавок к минералам новообразований цементного клинкера и с их физико-химической активностью.

Экспериментальные результаты микромеханических испытаний определения прочности адгезионного соединения «цементная матрица – армирующее волокно». По данным микромеханических испытаний, на вырыв армирующего волокна из цементной матрицы установлены закономерности влияния на прочность адгезионного соединения компонентного состава цементных матриц, видов и характеристик волокон.

Определяющим фактором регулирования прочности адгезионного соединения в системе «цементная матрица – волокно» является вид армирующего волокна. Для всех исследованных матриц наиболее высокие ее значения (до 11,6 МПа) зафиксированы для систем «цементная матрица – углеволокно» (табл. 4).

Во всех системах наблюдается тенденция снижения адгезионной прочности при введении всех модификаторов вязкости, что закономерно связано с ухудшением условий смачивания волокна модифицированными цементными смесями, которые имеют на порядок более высокую вязкость по сравнению с эталонной системой. По данным электронно-микроскопического анализа поверхности волокна металлокорда после выдергивания, разрушение в данной системе происходит по границе раздела фаз, при этом фиксируется наибольшая площадь участков цементирующего вещества, адгезионно связанных с поверхностью волокна (рис. 3). Так как волокно металлокорда имеет неоднородную структуру (выделяют ферритные и цементитные области, а также наличие множественных дефектов), то адгезионное соединение с цементной матрицей, с одной стороны, будет определяться механическим зацеплением, т.к. между волокном и цементной матрицей образуются «заклепки», связывающие компоненты адгезионного соединения путем механического заклинивания.

С другой стороны, адгезия может быть результатом взаимодействия новообразований матрицы и волокна за счет сил межмолекулярного взаимодействия.

Для систем с углеволокном участки цементирующего вещества, адгезионно связанные с поверхностью волокна, практически не наблюдаются в силу

Таблица 4

Среднее значение адгезионной прочности соединения «цементная матрица – армирующее волокно» в исследуемых системах

№	Состав системы	Средняя прочность адгезионного соединения, МПа			
		Металлокорд	Углеволокно	Базальтовое волокно	Стекловолокно
1	Ц+В+СП	3,95	11,6	2,16	2,31
2	Ц+В+СП+МКЛ	3,54	9,18	2,78	2,65
3	Ц+В+СП+ТКПФ+КМ	2,73	4,93	1,77	1,69
4	Ц+В+СП+КНД	3,84	8,94	2,81	3,41

отсутствия химического сродства с компонентами цементной матрицы (рис. 4). Углеродное волокно, полученное на основе полиакрилонитрильного прекурсора $(-CH_2 - CHCN-)_n$, является химически инертным по отношению к цементной матрице. При этом адгезионное соединение волокна с цементной матрицей будет определяться преимущественно силами механического зацепления, играющими приоритетную роль для волокон малого диаметра $d = 5$ мкм. Однако наличие в структуре волокна функциональной нитрильной группы может способствовать взаимодействию волокна с цементной матрицей за счет неди-

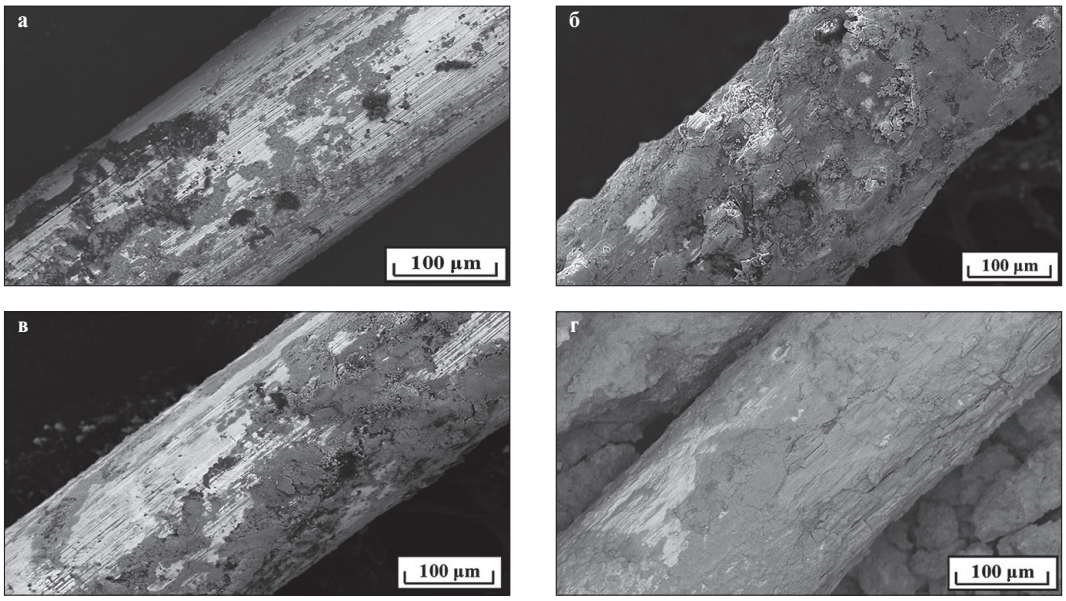


Рис. 3. **Электронно-микроскопические исследования адгезионного соединения в системах «цементная матрица – металлокорд», с различными модификаторами вязкости.** Обозначено: а) Ц+В+СП; б) Ц+В+СП+МКЛ; в) Ц+В+СП+(ТКПФ+КМ); г) Ц+В+СП+КНД

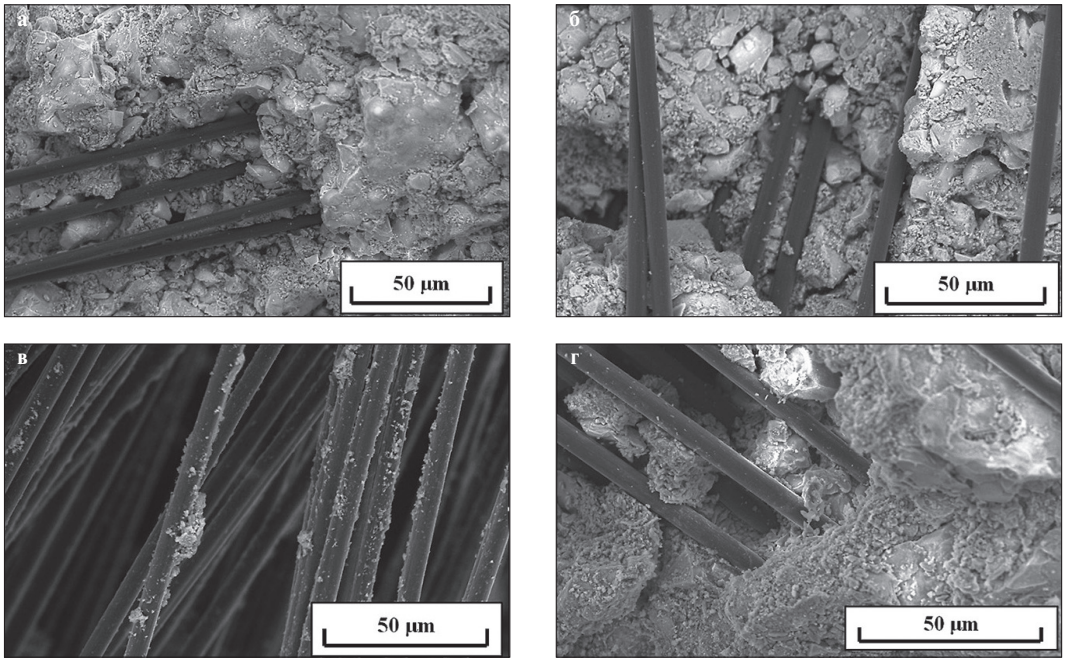


Рис. 4. **Электронно-микроскопические исследования адгезионного соединения в системах «цементная матрица – углеволокно» с различными модификаторами вязкости.** Обозначено: а) Ц+В+СП; б) Ц+В+СП+МКЛ; в) Ц+В+СП+(ТКПФ+КМ); г) Ц+В+СП+КНД

сперсионных межмолекулярных сил притяжения, что обеспечивает формирование прочного адгезионного соединения (до 11,6 МПа), если учесть небольшой диаметр и наибольшее число волокон в единичном объеме цементной системы (50 шт).

Для систем с волокном сходного силикатного состава и диаметра (базальтовое d = 10 мкм и стекловолокно d = 20 мкм) прочность адгезионного соединения имеет близкие значения и находится в диапазоне 1,69 – 2,81 МПа для базальтового волокна и 1,22 – 3,41 МПа – для стекловолокна. В данных системах фиксируются только отдельные участки цементирующего вещества, адгезионно связанные с поверхностью волокна, формирующиеся в местах неоднородностей и дефектов на его поверхности (рис. 5 – 6). Так как базальтовое и стекловолокно состоит из смеси оксидных фаз (SiO_2, Al_2O_3, CaO, MgO и др.), родственных по химико-минералогическому составу цементной матрице, то адгезионная прочность в данном случае может определяться химическим взаимодействием компонентов адгезионного соединения.

Состав матриц оказывает наибольшее влияние на прочность адгезионного соединения в системах с силикатными волокнами. Наибольшая прочность адгезионного соединения характерна для матриц с модификаторами вязкости, содержащими нано- и микроразмерные частицы SiO_2 (КНД и метакаолин, соответственно), которые ускоряют гетерогенные процессы фазообразования гидратных соединений. Эффект существенного повышения адгезионной прочности в системе 4 (Ц+В+СП+КНД) обусловлен входящими в состав КНД наноразмерными частицами SiO_2, которые, обладая повышенными значениями поверхностной энергии и родственной кристаллохимической структурой, способны максимально ускорять гетерогенные процессы фазообразования гидратных соединений, что приводит к ускорению процессов гидратации и твердения смеси.

В то же время суперпластификатор, входящий в состав КНД, за счет моно- и полимолекулярной адсорбции на поверхности гидратных новообразований цементной системы уменьшает их межфазную энергию, вследствие чего происходит диспергирование частиц. При этом высвобождается часть иммобилизованной воды, что обеспечивает снижение вязкости системы и повышение смачиваемости волокна. Наиболее низкую прочность сцепления со всеми видами волокон имеют цементные матрицы, содержащие химически инертную камедь, которая повышает вязкость и замедляет процессы фазообразования гидратных соединений.

Таким образом, рациональными вариантами сочетаний компонентов «матрица – армирующее волокно» по критерию обеспечения прочности адгезионного соединения следует считать матрицы с модификаторами вязкости, содержащими нано- и микроразмерные частицы SiO_2 (КНД и метакаолин), в качестве армирующих волокон можно рекомендовать использование углеволокна и металлокорда. Стоит отметить, что данные виды матриц и волокон имеют наибольшую индивидуальную прочность

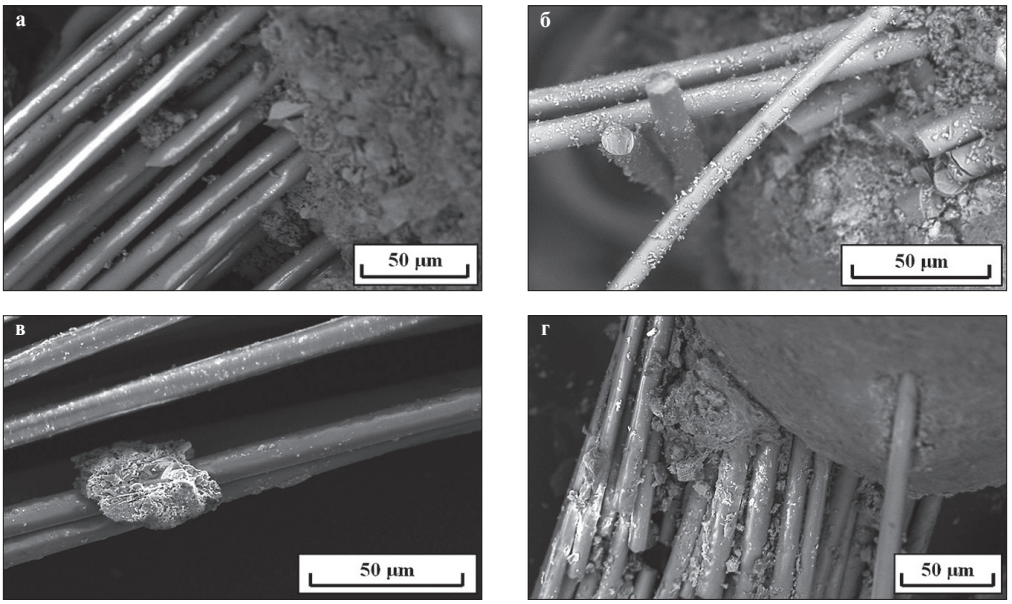


Рис. 5. **Электронно-микроскопические исследования адгезионного соединения в системах «цементная матрица – базальтовое волокно» с различными модификаторами вязкости.** Обозначено: а) Ц+В+СП; б) Ц+В+СП+МКЛ; в) Ц+В+СП+(ТКПФ+КМ); г) Ц+В+СП+КНД

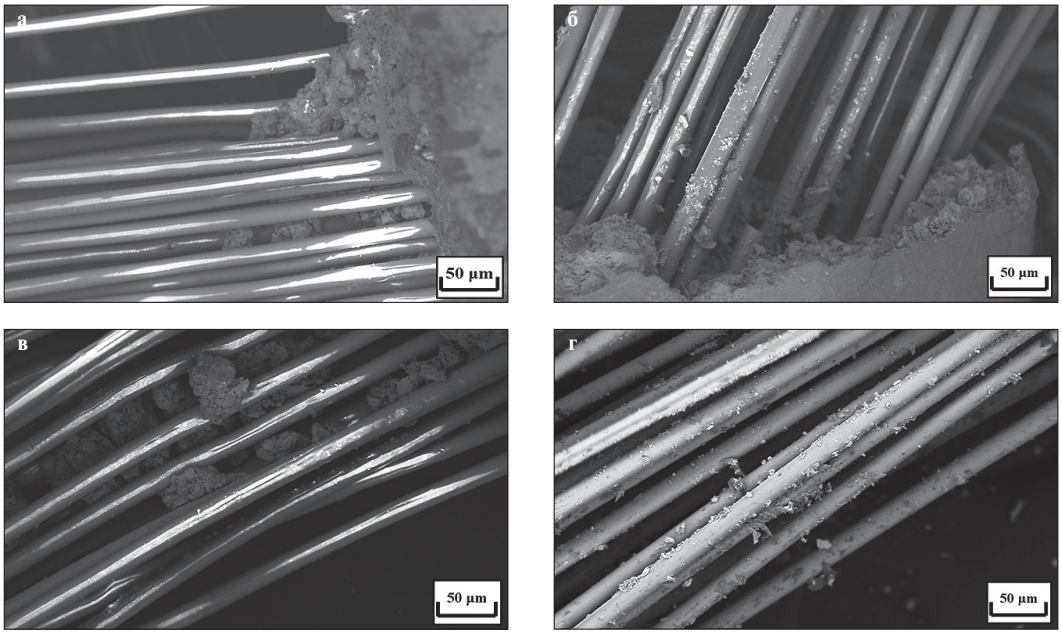


Рис. 6. **Электронно-микроскопические исследования адгезионного соединения в системах «цементная матрица – стекловолокно» с различными модификаторами вязкости.** Обозначено: а) Ц+В+СП; б) Ц+В+СП+МКЛ; в) Ц+В+СП+(ТКПФ+КМ); г) Ц+В+СП+КНД

по отношению к другим их видам в исследованных системах (см. табл. 1, 3). Именно сочетание высоких прочностных характеристик матриц, волокон и адгезионного соединения на границе их контакта позволит обеспечить необходимые для строительной 3*D*-печати прочностные характеристики конструкционных армированных цементных композитов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получены экспериментальные данные о реологических характеристиках и физико-механических свойствах цементных матриц, а также результаты микромеханических испытаний определения прочности адгезионного соединения «цементная матрица – армирующее волокно».

По результатам микромеханических испытаний установлено, что наиболее высокая адгезионная прочность в системе «матрица – волокно» достигается при использовании цементных матриц, модифицированных нано- и микроразмерными частицами SiO_2 (КНД и метакаолин) в сочетании с углеродными и металлическими армирующими волокнами.

В системах «цементная матрица – металлокорд» значение адгезионной прочности составляет 3 – 4 МПа, при этом формирование адгезионного соединения в данной системе может определяться механическим зацеплением и взаимодействием новообразований матрицы с волокном за счет сил межмолекулярного взаимодействия.

В системах «цементная матрица – углеволокно» значение адгезионной прочности составляет 9 – 11 МПа. Формирование адгезионного соединения в данной системе также определяется механическим зацеплением, однако наличие в структуре углеволокна функциональной нитрильной группы может способствовать взаимодействию волокна с цементной матрицей за счет недисперсионных межмолекулярных сил притяжения, существенно увеличивая адгезионную прочность.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Lu B., Weng Y., Li M., Qian Y. A systematical review of 3D printable cementitious materials. Construction and Building Materials. 2019; 207: 477 – 490. https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.02.144

2. Slavcheva G.S., Artamonova O.V. Rheological behavior of 3D printable cement paste: criterial evaluation. Magazine of Civil Engineering. 2018; 84(8): 97 – 108. https://doi.org/10.18720/MCE.84.10

3. Славчева Г.С., Артамонова О.В. Управление реологическим поведением смесей для строительной 3d-печати: экспериментальная оценка возможностей арсенала «нано» // Нанотехнологии в строительстве. 2019. Т. 11, № 3. 325–334. https://doi.org/10.15828/2075-8545-2019-11-3-325-334

4. Paul S.C., Tay Y.W.D., Panda B., Tan M.J. Fresh and hardened properties of 3D printable cementitious materials for building and construction. Archives of Civil and Mechanical Engineering. 2018; 18(1): 311 – 319. https://doi.org/10.1016/j.acme.2017.02.008
5. Ngo T.D., Kashani A., Imbalzano G., et al. Additive manufacturing (3D printing): A review of materials, methods, applications and challenges. Composites Part B: Engineering. 2018; 143: 103. https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.02.012
6. Malaeb Z., Hachem H., Tourbah A., et al. 3D Concrete Printing: Machine and Mix Design. International Journal of Civil Engineering and Technology. 2015; 6(4): 14 – 22.
7. Poluektova V.A., Shapovalov N.A. Concrete chemicalization for digital printing: control of rheology and structure formation. Lecture Notes in Civil Engineering. 2021; 95: 59 – 65. https://doi.org/10.1007/978-3-030-54652-6_9
8. Perrot A., Jacquet Y., Rangeard D., et al. Nailing of Layers: A Promising Way to Reinforce Concrete 3D Printing Structures. Materials. 2020; 13. P. 1518. https://doi.org/10.3390/ma13071518
9. Marchment T., Sanjayan J. Penetration Reinforcing Method for 3D Concrete Printing. In Proceedings of the Second RILEM International Conference on Concrete and Digital Fabrication, Eindhoven. 2020. P. 680 – 690. https://doi.org/10.1007/978-3-030-49916-7_68
10. Hass L., Bos F. Bending and Pull-Out Tests on a Novel Screw Type Reinforcement for Extrusion-Based 3D Printed Concrete. In Proceedings of the Second RILEM International Conference on Concrete and Digital Fabrication, Eindhoven. 2020. P. 632 – 645. https://doi.org/10.1007/978-3-030-49916-7_64
11. Mechtcherine V., Grafe J., Nerella V.N., et al. 3D-printed steel reinforcement for digital concrete construction—Manufacture, mechanical properties and bond behaviour. Construction and Building Materials. 2018; 179: 125 – 137. https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.05.202
12. Weger D., Baier D., Straßer A., et al. Reinforced Particle-Bed Printing by Combination of the Selective Paste Intrusion Method with Wire and Arc Additive Manufacturing—A First Feasibility Study. In Proceedings of the Second RILEM International Conference on Concrete and Digital Fabrication, Eindhoven. 2020. P. 978 – 987. https://doi.org/10.1007/978-3-030-49916-7_95
13. Katzer J., Szatkiewicz T. Properties of concrete elements with 3-D printed formworks which substitute steel reinforcement. Construction and Building Materials. 2019; 210: 157 – 161. https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.03.204
14. Bos F.P., Ahmed Z.Y., Jutinov E.R., Salet T.A.J.M. Experimental exploration of metal cable as reinforcement in 3D printed concrete. Materials. 2017; 10: 1314. https://doi.org/10.3390/ma10111314
15. Славчева Г.С., Артамонова О.В. Разработка принципов создания армированных композитов для строительных 3D-аддитивных технологий // Строительные материалы. 2022. 12. 52 – 58. https://doi.org/10.31659/0585-430X-2022-809-12-52-58
16. Артамонова О.В. Синтез наномодифицирующих добавок для технологии строительных композитов. Воронеж: Воронежский ГАСУ, 2016. 100 с.
17. Славчева Г.С., Шведова М.А., Бабенко Д.С. Анализ и критериальная оценка реологического поведения смесей для строительной 3D-печати // Строительные материалы. 2018. 12. 34–40. https://doi.org/10.31659/0585-430X-2018-766-12-34-40
18. Горбаткина Ю.А., Иванова-Мумжиева В.Г. Адгезионная способность саженаполненных эпоксидов // Клеи. Герметики. Технологии. 2008. 11. 2–5.
19. Горбаткина Ю.А. Адгезионная прочность в системах полимер – волокно. Москва: Химия, 1987. 190 с.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Славчева Галина Станиславовна – доктор технических наук, доцент, профессор кафедры технологии строительных материалов, изделий и конструкций Воронежского государственного технического университета, Воронеж, Россия, gslavcheva@yandex.ru, https://orcid.org/0000-0001-8800-2657

Артамонова Ольга Владимировна – доктор технических наук, доцент, профессор кафедры химии и химической технологии материалов Воронежского государственного технического университета, Воронеж, Россия, ol_artam@rambler.ru, https://orcid.org/0000-0001-9157-527X

Котова Кристина Сергеевна – кандидат технических наук, доцент кафедры проектирования зданий и сооружений им. Н.В. Троицкого Воронежского государственного технического университета, Воронеж, Россия, kottova-k@yandex.ru, https://orcid.org/0000-0003-0032-7989

Шведова Мария Александровна – кандидат технических наук, младший научный сотрудник, Высшая школа строительного материаловедения (АРСК), Воронежского государственного технического университета, Воронеж, Россия, marishwedowa@mail.ru, https://orcid.org/0000-0002-6484-8719

Юров Павел Юрьевич – аспирант кафедры технологии строительных материалов, изделий и конструкций, инженер-исследователь, Высшая школа строительного материаловедения (АРСК), Воронежского государственного технического университета, Воронеж, Россия, yurov.py@yandex.ru, https://orcid.org/0000-0002-3899-7964

ВКЛАД АВТОРОВ

Славчева Г.С. – научное руководство; концепция исследования; разработка методологии и методики исследований; научное редактирование статьи.

Артамонова О.В. – анализ экспериментальных данных; написание исходного текста статьи; итоговые выводы.

Котова К.С. – разработка методологии и методики исследований; проведение экспериментальных исследований; анализ экспериментальных данных.

Шведова М.А. – проведение экспериментальных исследований; анализ экспериментальных данных; оформление рисунков к статье.

Юров П.Ю. – проведение экспериментальных исследований; анализ экспериментальных данных.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Статья поступила в редакцию 02.03.2023; одобрена после рецензирования 30.03.2023; принята к публикации 03.04.2023.



WUHAN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

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

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

Since the founding of New China, WUT has cultivated more than 600,000 senior professionals. In the recent 10 years, the first-time employment rate of graduates has remained above 95%, and about 55% of total employment join world's top 500 enterprises and fields of strategic emerging industries.

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

MSE Discipline of Wuhan University of Technology

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



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

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

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

International School of Materials Science and Engineering

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

Driven by the "National innovation driven development strategy" and the great demand for national higher education reformation, ISMSE is devoted to building a world-leading MSE discipline through optimizing a high-level research and teaching team, constructing an innovative training pilot zone and establishing an innovative talents training system. Guided by the idea of "enterprise cooperation, international cooperation and research cooperation", ISMSE organized 21 mentor teams lead by academicians or distinguished professors and 4 interdisciplinary innovation and entrepreneurship training teams.

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

State Key Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing (Wuhan University of Technology)

The State Key Laboratory of Advanced Technology for Material Synthesis and Processing was approved by the State Development Planning Commission in 1987. After state inspection, it was opened for the public in March 1990. The laboratory is under the direct administration



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

Centering on the overall vision and objectives, the laboratory focuses on the establishment and development of multi-component, multi-scale, and multi-level composite principles and material design theories that are built on core research platforms comprising material gradient composite technology, in-situ composite technology, nanocomposite technology, and their integrated innova-

tions. Currently, research on five key materials, including advanced composite materials for national major projects and pillar industries, efficient energy conversion and storage materials for new energy technologies, nanocomposite biomaterials for life sciences, information functional materials for information technology, and frontier new materials for transformative technologies, is being carried out in this laboratory. Therefore, the laboratory has established the following five distinctive research directions: gradient composite technology and new materials, in-situ composite technology and new materials, nanocomposite technology and new materials, transformative technology and frontier new materials, and material composite principles and material design.

The laboratory has an active and innovative research team that mainly comprise young and middle-aged researchers. There are hundred permanent staff members, including one 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 430 million RMB.

Introduction to Interdisciplinary Materials

The new scientific journal Interdisciplinary Materials (ISSN: 2767-441X) has been launched by Wuhan University of Technology and John Wiley & Sons, Inc in Dec, 2021. The first issue will be published in Jan, 2022 and the journal is free for publication in the first 3 years.

Interdisciplinary Materials is an open-access, peer-reviewed, and rapid-publication journal focusing on the interdisciplinary researches between materials science and other disciplines, such as physics, chemistry, mathematics, mechanics, biology, energy, environment, information, engineering, etc. The journal aims at reporting cutting-edge developments across science and technology around the world.

Interdisciplinary Materials is expected to take an interdisciplinary, frontier, and integrated approach to all areas of materials research while cultivating the exchange



of ideas between scientists involved in the different disciplines. Readership will include physicists, chemists, mathematicians, mechanics, biologists, and energy, environment, materials scientists, engineers from academia and industry as well as policymakers.

Interdisciplinary Materials invites you to submit high-quality, innovative full-length research articles, rapid communications, reviews, perspectives, comments, and other editorial content of general interest to the field of interdisciplinary materials.

Contact information

Address: 122 Luoshi Road, Hongshan District, Wuhan, Hubei, P. R. China
Postal Code: 430070
Supporting Institution: Wuhan University of Technology
Tel: 86-27-87884448; Fax: 86-27-87879466
E-mail: sklwut@whut.edu.cn
Contacts: Zhao Xiang, Zhou Lihua

R



УХАНЬСКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

Уханьский технологический университет (УТУ) – национальный стратегический университет под прямым управлением Министерства образования. Является одним из первых университетов, вошедших в государственные программы «211 Project» и «Double-First Class» для содействия развитию университетов и научных направлений мирового уровня. УТУ был образован Министерством образования совместно с Министерством транспорта. Так как университет подчиняется напрямую Министерству образования, которое растит и развивает талантливые кадры в области строительства и строительных материалов, транспорта и автомобилестроения, УТУ стал важным центром по подготовке научных кадров и технологических инновационных разработок для этих трех крупнейших промышленных секторов.

Университет включает 3 кампуса: Мафангшан, Юдзитау и СауфЛейк, в общей сложности занимающих площадь 267 гектаров общей площадью зданий 1,95 млн м^2. В настоящее время в УТУ работают более 50 тыс. человек персонала и студентов, 24 академические школы, 4 Национальных технологических инновационных центра и 4 современные библиотеки с фондом в 3,61 млн изданий. С 2000 года УТУ удостоился 20 государственных национальных научных и технических премий, занимая первые позиции в рейтинге всех китайских университетов и колледжей. В 2019 году УТУ был внесен в рейтинги Times Higher Education World University Rankings, U.S. News Best Global Universities Rankings, Shanghai Jiao Tong University's Academic Ranking of World Universities and QS Asia University Rankings.

С момента образования Нового Китая УТУ подготовил более 600 тыс. высокопрофессиональных специалистов. В течение последних десяти лет процент впервые трудоустроенных выпускников остается свыше 95% и составляет около 55% от всех трудоустроенных выпускников в международном рейтинге «Top 500 компаний и новых отраслей».

На протяжении многих лет УТУ сформировал отличительную идеологию системы образования с высокими идеалами «построения отличного университета для завоевания всемирного признания и восхищения», следуя девизу «быть нравственно непоколебимым, разносторонним в учении, стремящимся к совершенству», а также принципу «сделать воспитание студентов нашей сущностью, а академическое развитие – приоритетом». Университет воплощает образовательную концепцию «внедрение отличного образования, воспитание первоклассных кадров и создание прекрасной жизни». Руководствуясь Хартией УТУ, утвержденной Министерством образования, УТУ вовлечен в модернизацию системы государственного регулирования с целью занять свое место среди университетов мирового уровня с отличительными признаками.

Здание корпуса научного направления «Материаловедение и инженерное дело» (МИД) Уханьского технологического университета

Основанное в 1958 году в УТУ научное направление «Материаловедение и инженерное дело» (МИД) приоритетно поддерживалось государственной про-

граммой «211 проектов для университетов» («State 211 Project for Higher Education Universities») в период с 1995 по 2015 годы, а с 2016 года поддержка стала осуществляться через план развития КНР «Университеты мирового уровня и научные направления мирового уровня» («World-Class University & World-Class Discipline»). Рейтинг этого направления составляет A+ среди 172 ведущих университетов в Китае (№ 1 наравне с этим направлением в университетах Тцинхуа и Бейхан) в 4-ом раунде оценки, организованном Министерством образования в 2017 году, а также входит в топ 1% в международный системе Clarivate Analytics' Essential Science Indicators.

В развитие МИД вовлечены: 1 член Китайской академии наук, 3 члена Китайской инженерной академии, 3 члена Европейской академии, 1 член Бельгийской королевской академии, 1 член Международной академии керамики, 1 стипендиат Австралийской академии технологий и инженерии, 10 стипендиатов Королевского химического общества, Американского общества физики и Американского общества керамики. Также в МИД работают 23 китайских высокопрофессиональных сотрудника, некоторые из которых являются стипендиатами Национального фонда National Natural Science Foundation of China for Distinguished Young Scholars (аналогичен премии NSF Career Awards), и 22 китайских молодых специалиста.

Для содействия развитию научного направления МИД были основаны 2 государственных ключевых лаборатории: Государственная ключевая лаборатория передовых технологий синтеза и обработки материалов и Государственная ключевая лаборатория силикатных материалов для архитектуры. Первая лаборатория получила оценку «превосходно» среди 21 государственной ключевой лаборатории по МИД в 2018 году. Помимо этого, были построены 2 государственных международных лаборатории для совместных исследований и 4 базы внедрения зарубежных компетенций как инновационного составляющего научной области (известный как «111 Project»).

Международная Школа материаловедения и инженерии

Международная школа материаловедения и инженерного дела (МШМИД) была включена в список «Сети международных образовательных центров» при поддержке Государственной администрации КНР по делам иностранных экспертов и Министерства образования КНР в июне 2015 года как одна из 16 международных школ по всей стране.

Руководствуясь «Национальной стратегией развития, ориентированной на инновации» и большой потребностью в реформировании национальной системы высшего образования, МШМИД стремится создать ведущее в мире направление МИД путем привлечения исследовательского и преподавательского состава высокого уровня, создания инновационной пилотной зоны обучения и формирования инновационной системы подготовки талантов. Руководствуясь идеями «сотрудничества предприятий, международной кооперации и сотрудничества в области исследований», МШМИД организовала 21 группу наставников под руководством ученых или видных профессоров, а также 4 междисциплинарные группы по обучению инновациям и предпринимательству.

Стремясь стать ведущими мировыми разработчиками строительных материалов и новых материалов в 21 веке, МШМИД оценивает инновационные способности как одну из ключевых возможностей





и проводит реформирование инновационной системы подготовки кадров в рамках программы бакалавриата, магистратуры и докторантуры, а также международной программы обучения. МШМИД предлагает студентам всеобъемлющую учебную программу, которая охватывает материаловедение, естественные науки, отраслевые энергетические науки, науки об окружающей среде, информатику и изучение передовых производственных технологий. Чтобы познакомить всех студентов с международным опытом, реализуются совместные программы обучения в сотрудничестве с ведущими мировыми университетами. Кроме того, при МШМИД создано несколько платформ для всестороннего развития студентов, таких как Форум выдающихся исследователей, Международный форум по видению будущего развития, Семинар оценки качества образования, Студенческое научное общество (СНО) материаловедения Уханьского технологического университета. СНО материаловедения пять лет подряд с 2018 по 2022 год удостаивается награды Chapter of Excellence Award.

Государственная стратегическая лаборатория перспективных технологий синтеза и обработки материалов (Уханьский технологический университет)

Государственная ключевая лаборатория перспективных технологий синтеза и обработки материалов была утверждена Государственной комиссией планирования развития в 1987 году. После государственной инспекции она была открыта для общественности в марте 1990 года. Лаборатория находится в непосредственном ведении Министерства науки и технологии. В настоящее время профессор Гу Бинлинь, академик Китайской академии наук, является председателем академического Комитета лаборатории, а профессор Фу Чжэн И, академик Китайской инженерной академии, является директором лаборатории. Лаборатория расположена в Уханьском технологическом университете и является ключевой государственной лабораторией, специализирующейся в области новых материалов.

Факультет материаловедения и инженерного дела Уханьского технологического университета был классифицирован как первоклассное государственное ключевое научное направление, включенное в национальный проект «985», «Создание учебной программы мирового уровня», и получил оценку A+ в четвертом раунде национальной оценки научных направлений.

Стремясь к глобальным передовым исследованиям в области материаловедения и удовлетворяя основные национальные потребности, эта лаборатория представляет собой платформу мирового класса для технологии компаундирования и подготовки материалов, для разработки передовых композитных материалов для крупных национальных проектов и отраслей промышленности, а также для оказания поддержки на национальном стратегическом уровне. Лаборатория сообщила об оригинальных и систематических результатах исследований с международным участием в области трансформационных технологий, передовых новых материалов и междисциплинарных областей, и поэтому она возглавляет разработку нескольких стратегических передовых новых материалов

на международном уровне. Лаборатория способствует развитию первоклассных исследовательских талантов во всем мире посредством передовых научных исследований в области материаловедения и технологий. Кроме того, лаборатория создала культуру международных совместных инноваций и провела международные совместные исследования по принципу «win-win», тем самым укрепив международное влияние, привлекательность и сплоченность лаборатории. Лаборатория добилась исторического прорыва по оценке ключевых государственных лабораторий в области материаловедения.

Сосредоточившись на общем видении и целях, лаборатория фокусируется на создании и разработке многокомпонентных, разномасштабных и многослойных композитных материалов и теории проектирования материалов, изучение которых строится на основных исследовательских платформах, включающих технологию градиентных композитных материалов, технологию изготовления композитных материалов «в момент образования», нанокомпозитную технологию и интегрированные инновации.

В настоящее время проводятся исследования пяти ключевых материалов, в том числе передовых композитных материалов для крупных национальных проектов и опорных отраслей, материалов для эффективного преобразования и хранения энергии для новых энергетических технологий, нанокомпозитных биоматериалов для естественных наук, информационных функциональных материалов для информационных технологий и передовых новых материалов для трансформационных технологий. Таким образом, лаборатория установила следующие пять отличительных направлений исследований: градиентная композитная технология и новые материалы, технология изготовления композитных материалов «в момент образования» и новые материалы, нанокомпозитная технология и новые материалы, преобразующая технология и передовые новые материалы, а также принципы композитных материалов и дизайн материалов.

В лаборатории работает активная и инновационная исследовательская группа, состоящая в основном из молодых исследователей и исследователей среднего возраста. 100 постоянных сотрудников, в том числе 1 академик Китайской академии наук, 2 академика Китайской инженерной академии, 1 академик Королевской академий наук и искусств Бельгии, 2 академика Европейской академии наук и искусств, 1 академик Австралийской инженерно-технологической академии, 1 академик Всемирной академии керамики, 12 исследователей национального уровня, 1 главный научный сотрудник Национальной программы «973», 5 стипендиатов национального фонда «Outstanding Youth Science Fund» и 30 стипендиатов «Национального плана поддержки талантов» и т.д. Лаборатория активно поддерживает выдающихся ученых, которые приезжают и проводят совместные исследования по всему миру в университетах и исследовательских институтах мирового уровня. В последние годы лаборатория направила несколько выдающихся молодых ученых в международные университеты мирового уровня более чем на один год для проведения совместных исследований.

Лаборатория делает упор на глобальный академический обмен и сотрудничество. За последние пять лет мы приняли на работу 25 зарубежных ученых в качестве почетных и приглашенных профессоров в основных областях исследований с целью создания благоприятных условий работы для всемирно известных ученых и проведения совместных исследований в лаборатории.

Лаборатория наладила взаимовыгодное сотрудничество с Мичиганским университетом; Японским агентством аэрокосмических исследований (JAXA); Институтом материаловедения Университета Тохоку (Япония); Центром исследования материалов Оксфордского университета (Великобритания); Центром исследования композитов Калифорнийского университета (США) и Национальным институтом топливных элементов (Канада), а также с другими всемирно известными научно-исследовательскими учреждениями. Министерство науки и технологий создало «Международную совместную лабораторию передовых технологий синтеза и обработки материалов», которая является одной из первых 33 международных совместных лабораторий в Китае. Кроме того, Государственная администрация КНР по делам иностранных экспертов и Министерство образования совместно сформировали три научные базы, поддерживаемые Программой инноваций и развития талантов, а именно «Новые композитные материалы и передовые функциональные материалы», «Передовые технологии подготовки и прикладного проек-





тирования новых функциональных тонкопленочных материалов» и «Инновации и таланты для увеличения срока службы композитов». Опираясь на эти важные платформы международного сотрудничества, лаборатория осуществила несколько ключевых государственных проектов с международным сотрудничеством и добилась плодотворных результатов.

В настоящее время площадь лаборатории составляет 25 тыс. 350 м^2, с оснащением современным оборудованием для синтеза и обработки материалов, а также самыми современными приборами для анализа структуры материалов, характеристики и тестирования производительности. Общая оценочная стоимость оснащения лаборатории составляет приблизительно 430 млн юаней.

Знакомство с журналом Interdisciplinary Materials

Новый научный журнал *Interdisciplinary Materials* (ISSN: 2767-441X) был запущен Уханьским технологическим университетом совместно с John Wiley & Sons, Inc в декабре 2021 года. Первый выпуск журнала вышел в свет в январе 2022 года, публикация в журнале бесплатная в течение первых трех лет его существования.

Interdisciplinary Materials – это рецензируемый журнал открытого доступа с быстрой публикацией статей, фокусирующийся на междисциплинарных исследованиях между материаловедением и другими дисциплинами, такими как физика, химия, математика, механика, биология, энергетика, окружающая среда, информация, инженерия и т.д. Журнал стремится представлять информацию о передовых разработках в области науки и техники по всему миру.

Ожидается, что Interdisciplinary Materials будет использовать междисциплинарный, особый передовой и комплексный подход ко всем областям материаловедения, одновременно способствуя обмену идеями между учеными, занимающимися различными направлениями исследований. Аудитория журнала будет включать ученых-физиков, химиков, математиков, механиков, биологов, специалистов в области энергетики, окружающей среды, материаловедения, инженеров-теоретиков и практиков, а также политических деятелей.

Журнал *Interdisciplinary Materials* приглашает вас представить высококачественные, инновационные полноформатные исследовательские статьи, обзоры, точки зрения, комментарии и другой редакционный контент, представляющий общий интерес в области междисциплинарных исследований.

Контактная информация

Уханьский технологический университет
430070, Китай, провинция Хубей, г. Ухань,
район Хунгшан, 122 Луоши Роуд,
Тел: 86-27-87884448; Факс: 86-27-87879466
E-mail: sklwut@whut.edu.cn
Контактные лица: Джао Сянг, Джоу Лихуа

R

APPLICATION OF NANOMATERIALS AND NANOTECHNOLOGIES IN CONSTRUCTION

Review article
https://doi.org/10.15828/2075-8545-2023-15-2-139-151

CC BY 4.0

Antistatic polymer materials

Pavel A. Yudaev, Bakary Tamboura, Evgeniy M. Chistyakov*
Mendeleev University of Chemical Technology, Moscow, Russia
* Corresponding author: e-mail: ewgenijj@rambler.ru

ABSTRACT: Introduction. In connection with the growing demand for living and working conditions in civil and industrial construction, there is an increasing need for high-quality building materials with the required set of performance properties. Polymer reinforced composite materials are promising materials in the construction industry due to their high strength, durability, reliability and economy. Polymers such as polyvinyl chloride, polyurethanes, polyacrylates, epoxy resins, polypropylene are used in construction for the manufacture of decorative elements, self-leveling floors, coatings for appliances and equipment. However, the use of polymeric materials creates risks of electric shock due to the generation of static charge. The use of electrically conductive nanomaterials as fillers makes it possible to reduce the resistivity of polymeric materials and slow down the flow of electric charges. **Main part.** This review article presents the benefits and drawbacks of antistatic additives for polymer materials used in industry and in the construction industry. **Conclusion.** An analysis of the literature has shown that over the past seven years, the largest number of relevant papers has been devoted to carbon materials as antistatic additives (8 articles), metal and metal oxide nanoparticles (7 articles), ionic liquids (7 articles), and polyaniline (7 articles). The most studied characteristics of antistatic polymer materials are the specific surface R_S and volume R_V resistances. According to the reviewed articles, metal and metal oxide nanoparticles are the most suitable antistatic additives to polymeric materials, since they are well dispersed in the polymer matrix. However, further research is needed to eliminate the negative effect of nanoparticles on the mechanical properties of polymeric materials.

KEYWORDS: nanoparticles, static electricity, carbon nanotubes, graphene oxide, ionic liquids, construction industry.

ACKNOWLEDGMENTS: The survey was funded by the Russian Science Foundation Grant No. 22-43-02056. https://rscf.ru/project/22-43-02056/

FOR CITATION: Yudaev P.A., Tamboura B., Chistyakov E.M. Antistatic polymeric materials. *Nanotechnologies in construction.* 2023; 15(2): 139–151. https://doi.org/10.15828/2075-8545-2023-15-2-139-151. – EDN: ASGLVK.

INTRODUCTION

Static electricity is a serious problem for industrial production [1], industrial and civil construction, hospital wards [2]. This is explained by the fact that static charges create a fire and explosion hazard [3, 4]. Static electricity is caused by accumulation of positive or negative charges on the surface of polymer coatings and paintwork materials, for example, an excess of electrons due to surface friction upon contact with dust [5, 6]. Instruments, equipment and packaging used at industrial plants are made of polymeric materials with high surface resistivity, which is about 10^{11}–10^{14} Ω/cm^2 [7]. To eliminate static electricity at industrial plants and in the household, it is necessary to develop antistatic coatings for measuring instruments and equipment, panels of internal and external walls of buildings, which, unlike polymers, have high electrical conductivity and allow safe discharge of excess charge into the ground [8]. To remove the charge, the coating must have an electrical resistivity in the range of 10^3–10^{10} Ω/cm^2 [9]. With a lower resistivity, the risk of electric shock to the human body increases [10].

Conductive ionic liquids [11], metal [12] and metal oxide [13] nanoparticles, carbon nanotubes [14], graphene oxide nanosheets [15], conductive polymers (polyaniline, polythiophene, polypyrrole) [16], and surfactants [17] are used as additives to polymer coatings that endow them with antistatic properties.

Nanomaterials are widely used in the construction industry. Nanoparticles are added to paints and varnishes to make them antistatic and scratch resistant and to protect them against dust and fog. The adhesives used for the manufacture of antistatic floors based on nanomaterials have a high electrical conductivity [18]. Coatings containing nanomaterials reduce dust adhesion on photovoltaic panels that are placed on the roofs of eco-buildings [19].

© Yudaev P.A., Tamboura B., Chistyakov E.M., 2023

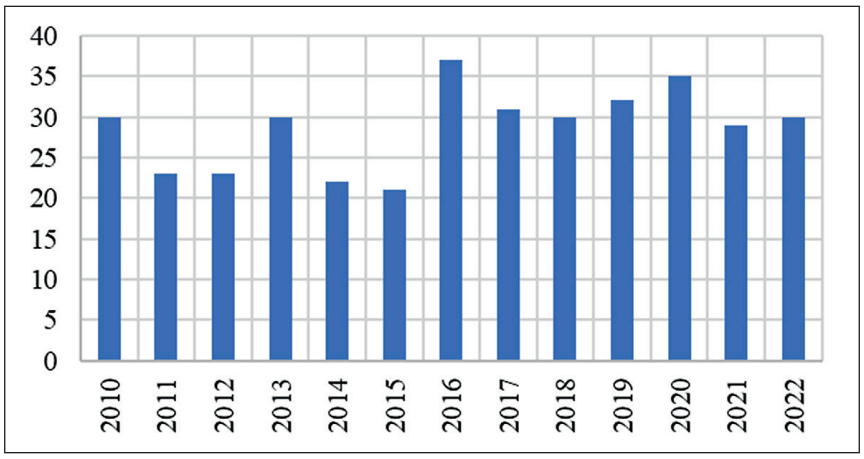


Fig. 1. **Number of articles according to the Scopus database (search query: antistatic coatings)**

The development of antistatic additives for polymer coatings is a promising area of research, as evidenced by a large number of articles published in the period of 2010–2022, according to the Scopus database (Figure 1). From the above data, it can be seen that the greatest interest in this topic was observed in 2016, while the smallest interest was expressed in 2015. In 2022, the number of publications has decreased with respect to 2016, but the interest in antistatic coatings is still high (30 articles per year).

CARBON-BASED ANTISTATIC ADDITIVES

Carbon-based conductive fillers include carbon black [20, 21], carbon fibers [1, 22], carbon nanotubes [13, 23–26], graphite [27], graphene [28, 29], and graphene oxide (GO) [30, 31].

Carbon nanotubes

Carbon nanotubes, particularly multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs), are used most widely due to their low weight, large aspect ratio, good mechanical properties, chemical stability, and electrical conductivity comparable to that of metals [32].

The main disadvantage of using carbon nanotubes in antistatic polymer coatings is their low degree of dispersion in polymer matrices, especially in highly crystalline polymers, due to their entanglement and aggregation into bundles [33, 34]. This is caused mainly by high energy of van der Waals interactions and electrostatic forces in MWCNTs. To improve the dispersion of MWCNTs in the polymer, the nanotubes are treated with stabilizing compounds using covalent and non-covalent (or ultrasonic) modification [35, 36].

The non-covalent modification without the formation of chemical bonds between MWCNTs and the stabilizer is the method of choice, since the covalent modification may cause rupture into shorter segments [37]. For example, Yan W. et al. used environmentally friendly and cheap tannic acid as a stabilizer. The authors attributed the stabilizing effect to the formation of non-covalent π-π bonds between the aromatic phenol rings of tannic acid and graphene structures of the nanotubes [38].

Liu L. et al. [39] used MWCNTs (Seoul, Korea, 10–20 nm in diameter, 20–100 μm long) stabilized with environmentally friendly poly(tannin urethane) to produce an antistatic coating based on poly(vinyl chloride) (PVC).

When MWCNTs were added to the polymer, the surface resistance decreased from 10^{16} to 10^{8} Ω/cm^2. Moreover, the content of the antistatic additive was low and amounted to 0.5 wt. %. Poly(tannin urethane) showed an excellent dispersing ability for MWCNTs. Considering the poly(tannin urethane) structure, the authors concluded that the aromatic rings of poly(tannin urethane) were attached to the MWCNT surface via π–π interactions, which promoted disaggregation [40].

The authors [39] compared the characteristics of the fabricated PVC coating with the coatings based on polyurethane-containing MWCNTs and found that the coating showed similar surface resistivity characteristics [39, 41].

Cyanuric acid and an ionomer based on the ethylene-co-acid-co-sodium acid copolymer were used to enhance the MWCNT dispersion in the polyoxymethylene matrix and to improve the electrical properties (electrical conductivity, surface resistance) of the polymer nanocomposite [42]. As a result, the surface resistance of the composites was reduced by an order of magnitude compared to pure polyoxymethylene (Figure 2). It was found that the most pronounced decrease in the surface resistance is achieved at an ionomer concentration of 3 wt. % (Figure 2 a) and cyanuric acid concentration of 0.5 wt. % (Figure 2 b). The authors explained the MWCNT stabilization by non-covalent π-π interaction with the external surface of the nanotube (wrapping of nanotubes) for cyanuric acid and cation-π interaction for the ionomer.

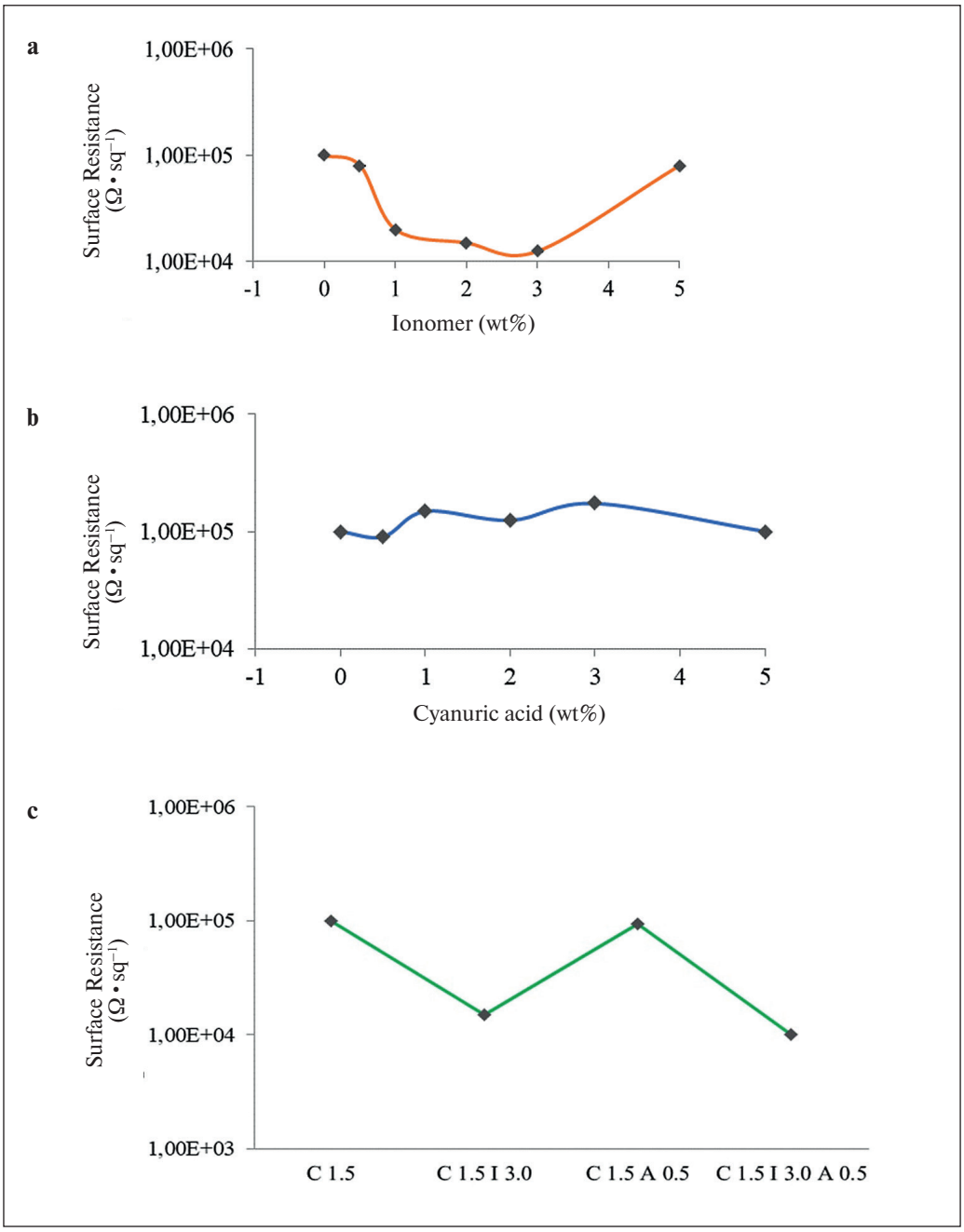


Fig. 2. **Surface resistance of composites containing MWCNTs the surface of which is coated with ionomer (a), cyanuric acid (b), and ionomer and cyanuric acid (c) vs. concentration of the additive.** C are nanotubes, I is ionomer, A is cyanuric acid [42]

However, the disadvantage of polymeric materials obtained in [39, 42] is weak adhesion, which leads to a short service life and environmental pollution, as well as to low tensile strength and impact strength.

Reduced graphene oxide as an antistatic additive

Reduced graphene oxide (rGO) nanosheets, like carbon nanotubes, have high mechanical strength, large specific surface area, and high electrical conductivity, which makes them promising for use in polymer composites as antistatic agents [43–46]. However, the disadvantage of graphene oxide nanosheets, unlike nanoparticles of metals and metal oxides, is their poor dispersibility in the polymer matrix, which makes it difficult to create electron-conducting paths [47, 48]; one more drawback is low stability. To improve the dispersibility, graphene oxide is coated *in situ* with chemical modifiers, in particular surfactants [49, 50] or polymers

[51]. For example, polydopamine with catechol, amino, and imino functional groups covalently grafted to GO surface provides good dispersibility with polyurethane due to improved interfacial adhesion [52]. The poor dispersibility and tendency to aggregation and exfoliation of reduced graphene oxide nanosheets is due to van der Waals forces at the nanosheet interface [53].

The chemical modification of graphene oxide with dimethylformamide and carboxylic acids generated a positive charge on graphene sheets with a zeta potential of about 20 mV [54]. The addition of rGO to water-based polyurethane coatings made it possible to reduce the surface electrical resistance by five orders of magnitude. In the presence of 3 wt. % rGO, the surface electrical resistance was 5.4 10^9 Ω/cm^2, which is sufficient for the manufacture of antistatic coatings. The authors attributed this fact to sp^2 hybridization in the rGO structure. The use of rGO nanohybrids with conductive polymers, in particular polyaniline, reduced the surface resistivity down to 10^6 Ω/cm^2 [54]. According to the authors [54], this was a result of the synergistic effect of rGO and polyaniline caused by the conjugated structure of polyaniline.

However, the authors [54] did not provide a detailed explanation of how the conducting paths are formed in the polyurethane matrix, which is a significant drawback of the study.

In another work [55], rGO nanosheets and copper nanoparticles were introduced into a polyurethane coating (the content of the additives was 3 wt. %). This resulted in a decrease in the surface resistivity of polyurethane from 10^{14} Ω/cm^2 to 10^9 Ω/cm^2. The authors suggested that the synergistic antistatic effect was due to the formation of conducting paths by copper nanoparticles, which acted as conductors between the rGO nanosheets (Figure 3).

Thus, small amounts of carbon-based additives reduce the surface resistivity of polymeric materials by several orders of magnitude. However, carbon-based fillers can deteriorate the mechanical properties and increase the water uptake of polymer coatings [54]. The main problem associated with the use of carbon materials in industry is the difficulty of their dispersion in polymers and the need to endow polymer fibers and textiles with hydrophilicity needed for their processing [56]. Carbon fillers deteriorate the film transparency of films, which requires the use of

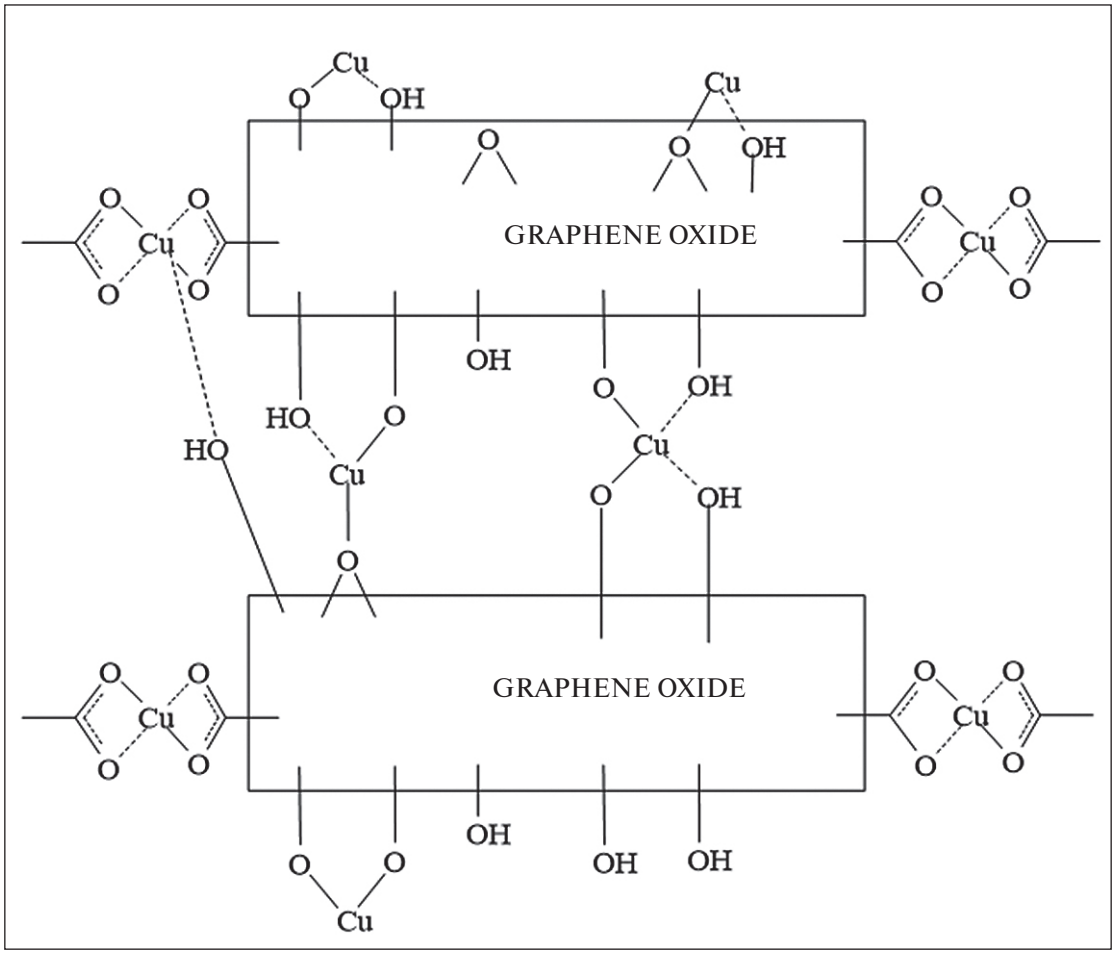


Fig. 3. **Structure resulting from the reaction of rGO and copper(II) sulfate [55]**

layer-by-layer assembly. For example, in order to maintain the film transparency [57], poly-L-lactide films were successively treated with two types of polyelectrolytes: positively charged chitosan or polyethyleneimine and negatively charged GO. This method allows deposition of multiple bilayers on the film.

Surfactants as antistatic additives

The surfactants applicable as antistatic additives include compounds containing hydrophilic groups and lipophilic hydrocarbon groups. This makes it easy to combine surfactants with epoxy resins [58], PVC [59], and textile fibers based on polyesters [60]. Cationic surfactants, that is, quaternary ammonium salts, are used most widely as antistatic agents, since they are readily soluble in epoxy resins and are easily adsorbed on negatively charged polyester fibers without damaging them [61]. For example, antistatic coatings based on epoxy resin (E-51), polyetheramine (hardener), and quaternary ammonium salts of poly(di-n-propylamine-co-epichlorohydrin) P(DPA-EPI) and poly(di-n-butylamine-co-epichlorohydrin) P(DBA-EDI). The coatings were deposited on a polypropylene substrate. The coatings retained their transparency when the surfactant was added. To achieve the antistatic effect, only 1 wt. % surfactant was required (Figure 4). As a result, the surface resistivity decreased by four orders of magnitude (from 10^{12} to 10^{8} Ω/cm^2). According to the authors, this was due to the adsorption of air moisture by the surfactant and the formation of a conductive hygroscopic layer by the polar hydroxyl and quaternary ammonium groups of the surfactant.

In addition, the surface resistivity of the coatings with P(DBA-EDI) decreased to a higher extent than that of the coatings containing P(DPA-EPI). Thus, the length of the hydrocarbon chain at the nitrogen atom affects the antistatic properties of epoxy coatings.

However, a drawback of surfactants is their migration to the surface of the polymer material over time, which leads to the loss of antistatic properties [62]. In addition, the hardness of epoxy coatings decreases upon the addition of surfactants, despite good adhesion [56]. Therefore, the interest in the use of surfactants in antistatic polymeric materials is declining.

Nanoparticles as antistatic additives

Nanoparticles of metals and metal oxides provide electrically conductive structures for polymer coatings [63]; unlike carbon particles, they are easily dispersed in the polymer matrix [64], generating a long-term antistatic effect; unlike surfactants, they do not migrate to the surface of the polymer material and are not leached [65, 66]; in addition, they improve the UV resistance of polymer fibers [64, 67–69].

Zhang. J. et al. [70] fabricated an antistatic coating based on polypropylene decorated with silver nanoparticles incorporated in the porous structure of coal gasification slag microbeads. Due to the small particle size, low density, and large specific surface area, silver nanoparticles were easily built into microbeads, and the filler was easily dispersed in the polypropylene matrix. Upon the addition of 10 wt. % of microbeads into the polypropylene matrix, the volume resistivity was $3.35 \cdot 10^{5}$ Ω • cm; this fits into the range required for antistatic properties. However, the filling deteriorated the mechanical properties of polypropylene. In particular, the mechanical strength of polypropylene decreased, which was explained by an increase in stress concentration at the polymer-filler interface. However, a shortcoming of this study is the lack of explanation why silver nanoparticles were used in microbeads rather than by themselves.

Nanoparticles of metal oxides, for example, aluminum(III) oxide, zinc(I) oxide, iron(III) oxide, and zirconium oxide (IV), are environmentally benign, chemically stable, and inexpensive antistatic additives for polymer coatings and fibers [63, 71, 72].

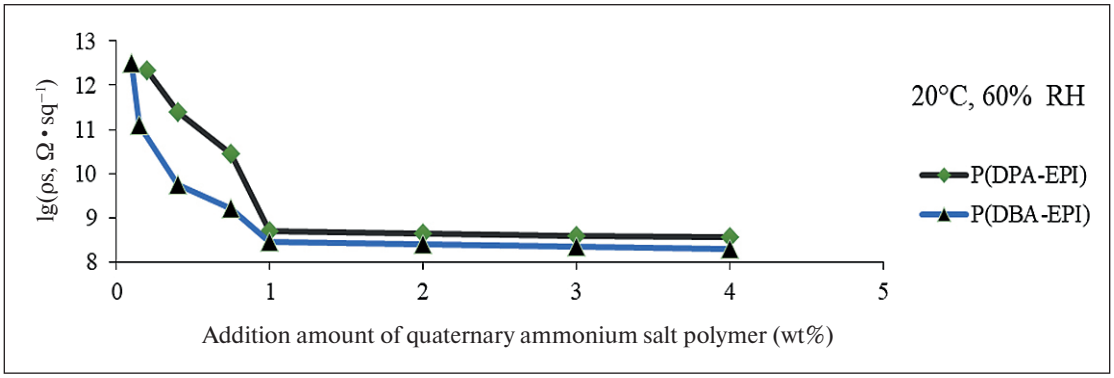


Fig. 4. **Change in the surface resistivity of the epoxy coating with increasing surfactant content.** RH is air humidity [58]

The introduction of aluminum oxide nanoparticles (particle size of 20–40 nm) into polypropylene was shown to increase the electrical conductivity of polypropylene [73]. The modified polypropylene was meant for the use as an antistatic coating for tools and instrumental equipment. It was reported that an increase in the nanoparticle concentration from 1 to 5 wt. % led to a decrease in the surface resistivity of the modified samples. When the concentration of nanoparticles in the composite was low (below 5 wt. %), the modification resulted in increasing tensile strength. However, when the concentration of nanoparticles in the polypropylene bulk was 30 wt. %, the mechanical and surface properties of polypropylene are deteriorated. Electron irradiation of modified polypropylene samples slightly increased the conductivity (on average, by 5–6%). The authors interpreted this fact by assuming that polypropylene chains break on exposure to radiation, resulting in an increase in the number of free radicals and unsaturated bonds and in the formation of conjugated double bonds.

The application of 6 wt. % zirconium dioxide nanoparticles with a size of 20–50 nm and a spherical shape in polyurethane coatings makes it possible to dissipate the electrostatic charges and reduce the surface resistivity to 10^9 Ω/cm^2. In addition, an advantage of zirconium dioxide nanoparticles over other nanoparticles is their ability to improve the adhesive strength of a polyurethane coating and form a rough structure on the coating surface, which prevents dust accumulation [74].

However, there are no data in the literature [63, 71–74] on the mechanism of the antistatic action of metal oxide nanoparticles.

Despite the fact that metal and metal oxide nanoparticles are better dispersed in the polymer matrix than carbon materials, higher concentrations of nanoparticles compared to the concentrations of carbon materials are required to attain the antistatic effect; this results in deterioration of mechanical properties. In addition, metal nanoparticles (copper, silver) are prone to oxidation, which necessitates their additional processing, in particular, alloying [75].

Ionic liquids as antistatic additives

Ionic liquids (ILs) are salts with high thermal stability and low combustibility [76]. They represent a promising alternative to nanosized powdered inorganic fillers of polymeric materials due to their environmental safety and the possibility of using renewable natural raw materials for their manufacture [77–83]. Ionic liquids can reduce the resistivity of polymer coatings in both wet and dry states. For example, Mudzakir A. et al. [84] tested an ionic liquid, cis-oleylimidazolinium iodide, as an antistatic agent in ceramic and wooden floor coverings. The ionic liquid was mixed with polyurethane. The surface resistivity of the coating with IL (2–9 wt. %) was in the range from 10^6 to 10^9 Ω/cm^2, which allows slow and safe discharge of the electrical charge into the ground. According to the authors [84], the antistatic properties of IL were due to the electrical conductivity of iodide ions and to the ability to attract less dust. The resulting coating can be used in the construction industry for floor treatment and as a decorating element. A disadvantage of the reported coating and of the study as a whole is the yellow color of the resulting

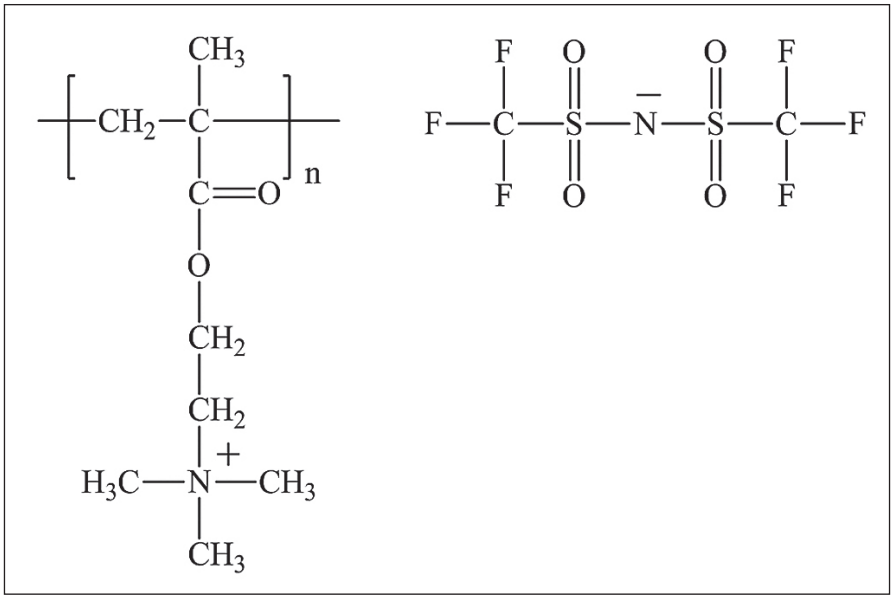


Fig. 5. **Polymerized bis(trifluoromethanesulfonimide) [2-(methacryloyloxy)ethyl] trimethylammonium [85]**

Table 1
Specific surface R_S and volumetric R_V electrical resistances of polyurethane films containing IL

IL content, ppm	R_S, Ω • cm^{-2}	R_V, Ω • cm
0	2.1 • 10^{12}	5.1 • 10^{9}
10	3 • 10^{11}	9 • 10^{9}
100	6 • 10^{10}	9.8 • 10^{8}
1000	4.7 • 10^{9}	5 • 10^{7}

coating caused by the presence of iodide anion in IL, which precludes the use of this coating on white surfaces.

To eliminate this drawback, a iodine-free IL, that is, polymerized bis(trifluoromethanesulfonylimide) [2-(methacryloyloxy)ethyl]trimethylammonium was utilized as a filler for polyurethane films [85] (Figure 5).

Owing to the use of IL, it was possible to reduce the surface and volume resistivity of polyurethane by two to three orders of magnitude at a low filler concentration of only 1000 ppm (Table 1). The film retained transparency upon addition of IL. The authors interpreted the mechanism of the antistatic action of IL by assuming that IL dissociates in the polyurethane matrix and $[Tf_2N]^-$ anions migrate along the fluctuations of polyurethane chains [84]. This IL was not washed away from the film in a methanol solution. However, a disadvantage of this IL is the fact that it is a solid, which complicates its dispersion in the polymer matrix.

The incorporation of ILs into poly(methyl methacrylate) and poly(butyl methacrylate) films and polyurea-based coatings made it possible to reduce their resistivity without loss of transparency [86–88]. Lower-viscosity ILs containing shorter alkyl chains have better antistatic properties [86, 88]. This is explained by the fact that an elongation of the IL alkyl chain leads to an increase in the van der Waals forces and a decrease in the ion mobility [89–91]. However, ILs based on imidazolium and ammonium cations are better compatible with the acrylate matrix than phosphonium cations, which is due to their better solubility [86]. Therefore, the compatibility of ILs with polymers is greatly affected by the hydrophobicity of the cations.

Ionic liquid anions also affect the conductivity. Tsurumaki A. et al. [86] compared the volume and surface resistivity of poly(butyl methacrylate) films (Blank) containing ionic liquids based on imidazolium cations $[C_4mim]^+$ and $[BF_4]^-$, $[CF_2SO_3]^-$, $[PF_6]^-$, $[FSI]^-$, and $[Tf_2N]^-$ anions. The most pronounced decrease in the surface resistivity was attained for the IL with the $[BF_4]^-$ anion, while the smallest decrease was observed for the IL with the $[Tf_2N]^-$ anion (Figure 6). The authors attributed the decrease in the resistivity to the plasticizing effect of IL and to the formation of a continuous conductive path in the polymer matrix. However, the influence of the type of anion on the resistivity was left without a proper explanation, which is a significant shortcoming of the work.

The addition of low-viscosity IL in low concentrations to polymer materials makes it possible to obtain antistatic polymer films and coatings. In particular, to reduce the resistivity of polyurea by five orders of magnitude, it is sufficient to introduce 2 wt. % potassium hexafluorophosphate [11, 87]. At the same time, the transparency of the coatings is preserved, unlike that upon the addition of carbon fillers. However, ionic liquids are more expensive antistatic additives than graphene, aluminum and copper powder. For example, the price of potassium hexafluorophosphate IL is 46 euro per kg; meanwhile, carbon black costs approximately $1000 per ton. It is also possible that the mechanical properties of coatings based on polyurea can be deteriorated upon the addition of IL, in particular, the tensile strength may decrease due to IL migration to the surface [87].

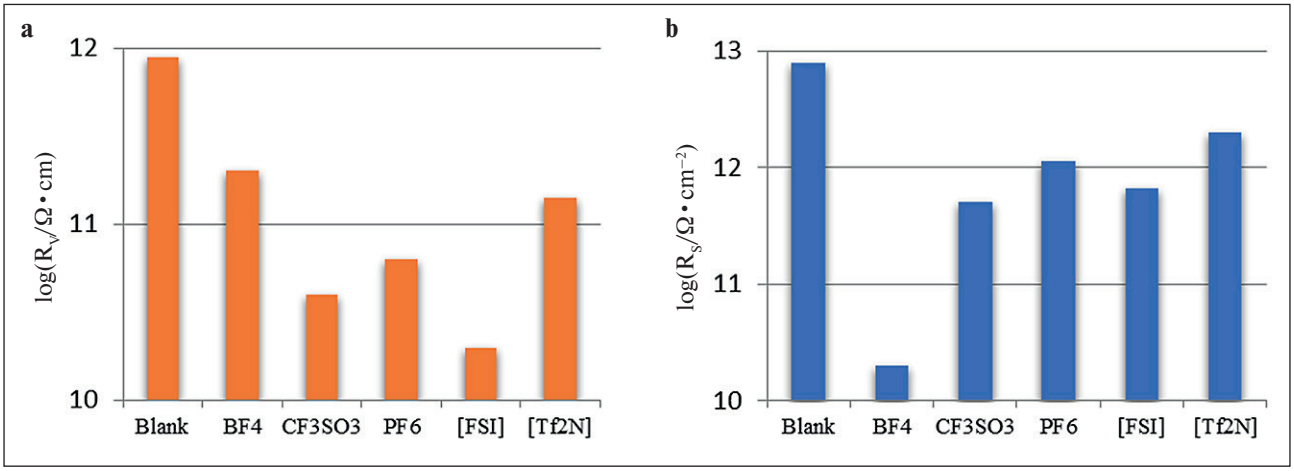


Fig. 6. **R_V (orange) and R_S (blue) of poly(butyl methacrylate) films containing 10 wt. % IL [86]**

Conductive polymers as antistatic additives

Conductive polymers, mainly polyaniline, are inexpensive and readily available alternatives to ILs. Conductive polyaniline was dispersed in methylpyrrolidone and added to polyurethane-acrylate latexes [92]. Polyaniline was added to improve the electrical insulation of damping coatings used in railway trains. As the content of polyaniline increased, the resistivity of the films decreased, while the electrical conductivity increased. When the content of polyaniline was 10 wt. %, the volume resistivity was $3.19 \cdot 10^5$ Ω • cm, and the best antistatic characteristics of the films were observed at a polyaniline dispersion content of 45 wt. %.

An advantage of polyaniline over nanoparticles is its controlled electrical conductivity due to the possibility of doping [93]. In particular, polyaniline was doped [93] with an acrylic ester grafting epoxy resin (A-g-EP) with carboxyl functional groups, which, in the opinion of the authors, provided conductive bridges between the polyaniline domains. As a result, the surface resistivity of the coatings decreased by 6 orders of magnitude compared to A-g-EP (from $1.6 \cdot 10^{11}$ Ω/cm² to $2.4 \cdot 10^5$ Ω/cm²). Gao X. et al. [94] showed that the addition of 3 wt. % polyaniline doped with dodecylbenzenesulfonic acid to polyurethane increases the electrical conductivity of the polyurethane film. The disadvantage of the works [92, 93] is the lack of data on the effect of polyaniline on the mechanical properties of polymer composites.

However, a disadvantage of polyaniline is the difficulty of its dispersion in the polymer matrix due to its aggregation, which this deteriorates the conductivity and complicates the formation of a conductive network in the coating; the lack of solubility in most organic solvents [95]; the need to use high concentrations to attain an antistatic effect (20 wt. % polyaniline was added to natural rubber in [96]); and lower electrical conductivity compared to titanium dioxide nanoparticles [97].

A high content of polyaniline in the matrix can lead to poor mechanical stability of the final product. To avoid deterioration of mechanical properties, polyaniline is mixed with nanoparticles [98]. Mirmohseni A. et al. [98] inserted a nanohybrid of polyaniline, copper, and zinc oxide into the water base of a polyurethane dispersion. The resulting polyurethane coating had an increased adhesive strength to steel and scratch resistance compared to a coating without nanoparticles. The authors explained this fact by charged hydrophilic surface of the coating. Furthermore, the addition of the nanohybrid provides a better antistatic effect of polyurethane compared to single additives. The developed nanohybrid polyurethane coating is in demand in modern industrial construction for dedusting of soft steel and in hospital operating rooms.

CONCLUSION

Carbon nanotubes are promising antistatic additives to polymer coatings based on polyvinyl chloride for the manufacture of decorative finishing materials in construction and to composites based on polyoxymethylene intended for fixing devices for electronic equipment and gadgets (mobile phones, displays). However, further research is needed to improve the mechanical and adhesive properties of filled polymeric materials.

Graphene oxide nanosheets can only be used as additives in water-based polyurethane coatings as synergistic mixtures with metal nanoparticles or conductive polymers. The coatings can be used in civil engineering as decorative elements.

Metals and metal oxide nanoparticles, due to their good dispersibility in the polymer matrix, can be used as additives to polypropylene and polyurethane industrial coatings for devices and equipment.

Ionic liquids are promising additives in polyurethane coatings and polyacrylate films that can be used in civil and industrial construction and in electronics.

Surfactants are washed away from polymer coatings, and, therefore, they are not of interest to researchers.

Polyaniline is of interest as a cheap additive to water-based polyurethane coatings for the use in health care institutions (wall and floor coatings in hospitals, dental offices, etc.) only in combination with metal and metal oxide nanoparticles.

REFERENCES

1. Yadav R., Tirumali M., Wang, X., Naebe M., Kandasubramanian B. Polymer composite for antistatic application in aerospace. *Defence Technology*. 2020;16(1):107-118. https://doi.org/10.1016/j.dt.2019.04.008

2. Kalender-Smajlović S., Kukec A., Dovjak M. The problem of indoor environmental quality at a general Slovenian hospital and its contribution to sick building syndrome. *Building and Environment*. 2022;214:108908. https://doi.org/10.1016/j.buildenv.2022.108908

3. Jeong M.Y., Byung-Yoon A.H.N., Sang-Koul L.E.E., Won-Ki, L.E.E., Nam-Ju, J.O. Antistatic coating material consisting of poly (butylacrylate-co-styrene) core-nickel shell particle. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 2009;19:119-123. https://doi.org/10.1016/S1003-6326(10)60258-0

4. Chou H.C., Yeh C.T., Shu C.M. Fire accident investigation of an explosion caused by static electricity in a propylene plant. *Process Safety and Environmental Protection*. 2015; 97:116-121. https://doi.org/10.1016/j.psep.2015.02.007

5. Baytekin H.T., Baytekin B., Hermans T.M., Kowalczyk B., Grzybowski B.A. Control of surface charges by radicals as a principle of antistatic polymers protecting electronic circuitry. *Science*. 2013; 341(6152):1368-1371. https://doi.org/10.1126/science.1241326

6. Al-Badra M.Z., Abd-Elhady M.S., Kandil H.A. A novel technique for cleaning PV panels using antistatic coating with a mechanical vibrator. *Energy Reports*. 2020; 6:1633-1637. https://doi.org/10.1016/j.egyr.2020.06.020

7. Amsc N., Reli A. Military handbook electrostatic discharge control handbook for protection of electrical and electronic parts, assemblies and equipment (excluding electrically initiated explosive devices) (metric). 1991.

8. Bhardwaj P., Grace A N. Antistatic and microwave shielding performance of polythiophene-graphene grafted 3-dimensional carbon fibre composite. *Diamond and Related Materials*. 2020;106; 107871. https://doi.org/10.1016/j.diamond.2020.107871

9. ESD Association (2020) Part 6: ESD Standards. https://www.esda.org/esd-overview/esd-fundamentals/part-6-esd-standards/. Accessed 13 Dec 2022.

10. ESD Flooring-Definition, Types, Applications, Antistatic Resistance Standard & Best Options. Available online: https://www.accessfloorstore.com/news/228--esd-flooring-definition-types-applications-antistatic-resistance-standard--best-options. (Accessed on 13 May 2021).

11. Kosiński S., Rykowska I., Gonsior M., Krzyżanowski P. Ionic liquids as antistatic additives for polymer composites–A review. *Polymer Testing*. 2022;112(1); 107649. https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2022.107649

12. Memon H., Wang H., Yasin S., Halepoto A. Influence of incorporating silver nanoparticles in protease treatment on fiber friction, antistatic, and antibacterial properties of wool fibers. *Journal of Chemistry*. 2018. https://doi.org/10.1155/2018/4845687

13. Rahman M.M. Polyurethane/zinc oxide (PU/ZnO) composite-synthesis, protective property and application. Polymers. 2020; 12(7); 1535. https://doi.org/10.3390/polym12071535

14. Tian Y., Zhang X., Geng H.Z., Yang H.J., Li C., Da S.X., Lu X., Wang J., Jia S.L. Carbon nanotube/polyurethane films with high transparency, low sheet resistance and strong adhesion for antistatic application. *RSC advances*. 2017; 7(83):53018-53024. https://doi:10.1039/C7RA10092B.

15. Sangermano M., Marchi S., Valentini L., Bon S.B., Fabbri P. Transparent and conductive graphene oxide/poly (ethylene glycol) diacrylate coatings obtained by photopolymerization. *Macromolecular Materials and Engineering*. 2011; 296(5):401-407. https://doi.org/10.1002/mame.201000372

16. Saini P., Choudhary V., Dhawan S.K. Improved microwave absorption and electrostatic charge dissipation efficiencies of conducting polymer grafted fabrics prepared via in situ polymerization. *Polymers for Advanced Technologies*. 2012;23(3):343-349. https://doi.org/10.1002/pat.1873

17. Zheng A., Xu X., Xiao H., Li N., Guan Y., Li S. Antistatic modification of polypropylene by incorporating Tween/modified Tween. *Applied surface science*. 2012; 258(22):8861-8866. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.05.105

18. Wei Y., Jiang S., Li C., Li J., Li X., Li J., Fang Z. Organic-inorganic hybrid network to enhance the electrostatic shielding of multifunctional soybean meal-based adhesive. *Industrial Crops and Products*. 2022; 189:115850. https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2022.115850

19. Elnozahy A., Abd-Elbary H., Abo-Elyousr F.K. Efficient Energy Harvesting from PV Panel with Reinforced Hydrophilic Nano-materials for Eco-buildings. Energy and Built Environment. 2022. https://doi.org/10.1016/j.enbenv.2022.12.001

20. Karmankar R.G. Extraction of Carbon Black from The Coconut Shell. *International Research Journal of Engineering and Technology (IRJET)*. 2016; 3(1):1286-1291.

21. Choi H.J., Kim M.S., Ahn D., Yeo S.Y., Lee S. Electrical percolation threshold of carbon black in a polymer matrix and its application to antistatic fibre. *Scientific reports*. 2019; 9(1):1-12. https://doi.org/10.1038/s41598-019-42495-1

22. Ezquerra T.A., Connor M.T., Roy S., Kulescza M., Fernandes-Nascimento J., Baltá-Calleja F.J. Alternating-current electrical properties of graphite, carbon-black and carbon-fiber polymeric composites. *Composites science and technology*. 2001; 61(6):903-909. https://doi.org/10.1016/S0266-3538(00)00176-7

23. Zhang M., Zhang C., Du Z., Li H., Zou W. Preparation of antistatic polystyrene superfine powder with polystyrene modified carbon nanotubes as antistatic agent. *Composites Science and Technology*. 2017;138:1-7. https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2016.11.010

24. de Souza Vieira L., dos Anjos E.G.R., Verginio G.E.A., Oyama I.C., Braga N.F., da Silva T.F. Passador F.R. Carbon-based materials as antistatic agents for the production of antistatic packaging: a review. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2021;32(4):3929-3947. https://doi.org/10.1007/s10854-020-05178-6

25. Wang Q., Wang T., Wang J., Guo W., Qian Z., Wei T. Preparation of antistatic high-density polyethylene composites based on synergistic effect of graphene nanoplatelets and multi-walled carbon nanotubes. *Polymers for Advanced Technologies*. 2018; 29(1):407-416. https://doi.org/10.1002/pat.4129

26. Ying F., Cui Y., Xue G., Qian H., Li A., Wang X., Jiang, D. Preparation and properties of an antistatic UV-curable coating modified by multi-walled carbon nanotubes. *Polymer Bulletin*. 2016;73(10):2815-2830. https://doi.org/10.1007/s00289-016-1623-5

27. Imiołek P., Kasprowicz K., Laska J. Antistatic polyethylene free-standing films modified with expan ded graphite–technological aspects. Polimery. 2020;65(4):275-279. https://doi.org/10.14314/polimery.2020.4.3

28. Park G.H., Kim K.T., Ahn Y.T., Lee H.I., Jeong H.M. The effects of graphene on the properties of acrylic pressure-sensitive adhesive. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2014;20(6):4108-4111. https://doi.org/10.1016/j.jiec.2014.01.008

29. Zhang Y., Li T.T., Shiu B.C., Sun F., Ren H.T., Zhang X.F., Lin J.H. Mass production and effect of polyurethane/graphene coating on the durability and versatile protection of ultralight nylon fabrics. *Polymer International*. 2021;70(3):308-316. https://doi.org/10.1002/pi.6135

30. Fan L., Tan Y., Amesimeku J., Yin Y., Wang C. A novel functional disperse dye doped with graphene oxide for improving antistatic properties of polyester fabric using one-bath dyeing method. *Textile Research Journal*. 2020;90(5-6):655-665. https://doi:10.1177/0040517519877464

31. Meng Z., Lu S., Zhang D., Liu Q., Chen X., Liu W., Ke Y. Grafting macromolecular chains on the surface of graphene oxide through crosslinker for antistatic and thermally stable polyethylene terephthalate nanocomposites. *RSC advances*. 2022;12(51):33329-33339. https://doi:10.1039/D2RA06725K

32. Li C., Liang T., Lu W., Tang C., Hu X., Cao M., Liang J. Improving the antistatic ability of polypropylene fibers by inner antistatic agent filled with carbon nanotubes. *Composites Science and Technology*. 2004; 64(13-14):2089-2096. https://doi:10.1016/j.compscitech.2004.03.010

33. Ma P.-C., Siddiqui N.A., Marom G., Kim J.-K. Dispersion and Functionalization of Carbon Nanotubes for Polymer-Based Nanocomposites: A Review. Compos. Part A. *Appl. Sci. Manuf*. 2010;41:1345-1367. https://doi:10.1016/j.compositesa.2010.07.003

34. Tanabi H., Erdal M. Effect of CNTs Dispersion on Electrical, Mechanical and Strain Sensing Properties of CNT/Epoxy Nanocomposites. Results Phys. 2019;12:486-503. https://doi.org/10.1016/j.rinp.2018.11.081

35. Tasis D., Tagmatarchis N., Bianco A., Prato M. Chemistry of Carbon Nanotubes. *Chem. Rev*. 2006; 106:1105-1136. https://doi:10.1021/cr050569o

36. Zhao X., Ye L. Structure and Mechanical Properties of Polyoxymethylene/Multi-Walled Carbon Nanotube Composites. Compos. Part B Eng. 2011; 42:926-933. https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2011.01.002

37. Skákalová V., Kaiser A.B., Dettlaff-Weglikowska U., Hrnčariková K., Roth S. Effect of Chemical Treatment on Electrical Conductivity, Infrared Absorption, and Raman Spectra of Single-Walled Carbon Nanotubes. *J. Phys. Chem. B*. 2005; 109:7174–7181. https://doi: 10.1021/jp044741o

38. Yan W., Shi M., Dong C., Liu L., Gao C. Applications of tannic acid in membrane technologies: A review. *Advances in Colloid and Interface Science*. 2020; 284:102267. https://doi:10.1016/j.cis.2020.102267

39. Liu L., Yu P., Wu M., Wu Q., Liu J., Yang J., Zhang J. Poly (tannin urethane)-stabilized multiwalled carbon nanotube aqueous dispersion for antistatic coating. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2021; 60(33):12353-12361. https://doi.org/10.1021/acs.iecr.1c02880

40. Wang Z., Liu C., Liu Z., Xiang H., Li Z., Gong Q. π-π Interaction enhancement on the ultrafast third-order optical nonlinearity of carbon nanotubes/polymer composites. *Chem. Phys. Lett*. 2005; 407:35–39. https://doi:10.1016/j.cplett.2005.03.038

41. Pilch-Pitera B., Czachor D., Kowalczyk K., Pavlova E., Wojturski J., Florczak Ł., Byczyński Ł. Conductive polyurethane-based powder clear coatings modified with carbon nanotubes. *Prog. Org. Coat*. 2019; 137:105367. https://doi:10.1016/j.porgcoat.2019.105367

42. Yun S.S., Shin D.H., Jang K.S. Influence of Ionomer and Cyanuric Acid on Antistatic, Mechanical, Thermal, and Rheological Properties of Extruded Carbon Nanotube (CNT)/Polyoxymethylene (POM) Nanocomposites. *Polymers*. 2022;14(9):1849. https://doi.org/10.3390/polym14091849

43. Long H., Harley-Trochimczyk A., Pham T., Tang Z., Shi T., Zettl A., Maboudian R. High surface area MoS_2/graphene hybrid aerogel for ultrasensitive NO_2 detection. *Advanced Functional Materials*. 2016;26(28):5158-5165. https://doi.org/10.1002/adfm.201601562

44. Canal-Rodríguez M., Arenillas A., Rey-Raap N., Ramos-Fernández G., Martín-Gullón I., Menéndez J.A. Graphene-doped carbon xerogel combining high electrical conductivity and surface area for optimized aqueous supercapacitors. *Carbon*. 2017;118:291-298. https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.03.059

45. Wen S., Wang Z., Zheng X., Wang X. Improved mechanical strength of porous chitosan scaffold by graphene coatings. *Materials Letters*. 2017; 186:17-20. https://doi.org/10.1016/j.matlet.2016.09.040

46. Yilmaz Dogan H., Altin Y., Bedeloğlu A.Ç. Fabrication and properties of graphene oxide and reduced graphene oxide reinforced Poly (Vinyl alcohol) nanocomposite films for packaging applications. *Polymers and Polymer Composites*. 2022;30. https://doi.org/10.1177/09673911221113328

47. Vieira L.D.S., dos Anjos E.G.R., Verginio G.E.A., Oyama I.C., Braga N.F., da Silva T.F., Passador F.R. A review concerning the main factors that interfere in the electrical percolation threshold content of polymeric antistatic packaging with carbon fillers as antistatic agent. *Nano Select*. 2022;3(2):248-260. https://doi.org/10.1002/nano.202100073

48. Zhao Y., Yao W., Wang Y., Wang Q., Lou F., Guo W. High-performance antistatic acrylic coating by incorporation with modified graphene. *Journal of Materials Research*. 2019;34(4):510-518. https://doi.org/10.1557/jmr.2018.436

49. Lotya M., King P. J., Khan U., De S., Coleman J. N. High-concentration, surfactant-stabilized graphene dispersions. *ACS nano*. 2010;4(6):3155-3162. https://doi.org/10.1021/nn1005304

50. Mohamed A., Ardyani T., Bakar S. A., Brown P., Hollamby M., Sagisaka M., Eastoe, J. Graphene-philic surfactants for nanocomposites in latex technology. *Advances in colloid and interface science.* 2016; 230:54-69. https://doi.org/10.1016/j.cis.2016.01.003

51. Tang C., Long G., Hu X., Wong K. W., Lau W. M., Fan M., Hui D. Conductive polymer nanocomposites with hierarchical multi-scale structures via self-assembly of carbon-nanotubes on graphene on polymer-microspheres. *Nanoscale*. 2014;6(14):7877-7888. https://doi.org/10.1039/c3nr06056j

52. Zhang S., Zhang D., Li Z., Yang Y., Sun M., Kong Z., Dong W. Polydopamine functional reduced graphene oxide for enhanced mechanical and electrical properties of waterborne polyurethane nanocomposites. Journal of Coatings *Technology and Research*. 2018;15(6):1333-1341. https://doi.org/10.1007/s11998-018-0082-3

53. Luo X., Zhong J., Zhou Q., Du S., Yuan S., Liu Y. Cationic reduced graphene oxide as self-aligned nanofiller in the epoxy nanocomposite coating with excellent anticorrosive performance and its high antibacterial activity. *ACS applied materials & interfaces.* 2018; 10(21):18400-18415. https://doi.org/10.1021/acsami.8b01982

54. Mirmohseni A., Azizi M., Dorraji M.S.S. Cationic graphene oxide nanosheets intercalated with polyaniline nanofibers: A promising candidate for simultaneous anticorrosion, antistatic, and antibacterial applications. *Progress in Organic Coatings*. 2020; 139:105419. https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2019.105419

55. Mirmohseni A., Azizi M., Dorraji M.S.S. Facile synthesis of copper/reduced single layer graphene oxide as a multifunctional nanohybrid for simultaneous enhancement of antibacterial and antistatic properties of waterborne polyurethane coating. *Progress in Organic Coatings*. 2019;131:322-332. https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2019.02.031

56. Abdel-Halim E.S., Abdel-Mohdy F.A., Al-Deyab S.S., El-Newehy M.H. Chitosan and monochlorotriazinyl-β-cyclodextrin finishes improve antistatic properties of cotton/polyester blend and polyester fabrics. Carbohydrate Polymers. 2010;82(1):202-208. https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.04.077

57. Li K., Fina A., Marrè D., Carosio F., Monticelli O. Graphite oxide nanocoatings as a sustaibale route to extend the applicability of biopolymer-based film. *Applied Surface Science*. 2020;522:146471. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.146471

58. Gao W., Dang Z.C., Liu F.S., Wang S., Zhang D.W., Yan M. X. Preparation of antistatic epoxy resin coatings based on double comb-like quaternary ammonium salt polymers. *RSC advances*. 2020;10(71):43523-43532. https://doi.org/10.1039/d0ra07479a

59. Bao L., Lei J., Wang J. Preparation and characterization of a novel antistatic poly (vinyl chloride)/quaternary ammonium based ion-conductive acrylate copolymer composites. *Journal of Electrostatics.* 2013; 71(6):987-993. https://doi.org/10.1016/j.elstat.2013.09.001

60. Yang W., Cao Y., Ju H., Wang Y., Jiang Y., Geng T. Amide Gemini surfactants linked by rigid spacer group 1, 4-dibromo-2-butene: Surface properties, aggregate and application properties. *Journal of Molecular Liquids.* 2021;326:115339. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.115339

61. Fan Y., Shen J., Xu H. Synthesis and dilute aqueous solution properties of cationic antistatic surfactant functionalized with hydroxyl and ether groups. Tenside Surfactants Detergents. 2022. https://doi.org/10.1007/s00396-014-3233-9

62. Si J., Tang P. Influence of antistatic agent encapsulated into functionalized mesoporous silica on antistatic properties of polystyrene. *International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials.* 2018;67(12):745-753. https://doi.org/10.1080/00914037.2017.1376201

63. Kuo Y.C., Lee C.H., Rajesh R. Iron oxide-entrapped solid lipid nanoparticles and poly (lactide-co-glycolide) nanoparticles with surfactant stabilization for antistatic application. *Journal of Materials Research and Technology.* 2019; 8(1):887-895. https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2018.04.022

64. El-Dessouky H.M., Lawrence C.A. Nanoparticles dispersion in processing functionalized PP/TiO2 nanocomposites: distribution and properties. *Journal of Nanoparticle Research*. 2011;13(3):1115-1124. https://doi.org/10.1007/s11051-010-0100-6

65. Wang Y., Zhang C., Du Z., Li H., Zou W. Synthesis of silver nanoparticles decorated MWCNTs and their application in antistatic polyetherimide matrix nanocomposite. *Synthetic metals*. 2013; 182:49-55. https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2013.09.006

66. Li R., Si J., Tang P. Enhancement of electrostatic charge dissipation properties of polymers by a sustained-release effect of mesoporous silica nanoparticles. *Polymers for Advanced Technologies*. 2016;27(5):615-622. https://doi.org/10.1002/pat.3728

67. Kumar A.P., Depan D., Tomer N.S., Singh R.P. Nanoscale particles for polymer degradation and stabilization—trends and future perspectives. *Progress in polymer science*. 2009; 34(6):479-515. https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2009.01.002

68. Chiu C.W., Lin C.A., Hong P.D. Melt-spinning and thermal stability behavior of TiO2 nanoparticle/polypropylene nanocomposite fibers. *Journal of Polymer Research*. 2011;18(3):367-372. https://doi.org/10.1007/s10965-010-9426-0

69. Hassan M.M., Koyama K. Multifunctional acrylic fibers prepared via in-situ formed silver nanoparticles: Physicochemical, UV radiation protection, and antistatic properties. *Dyes and Pigments*. 2018;159:517-526. https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2018.07.013

70. Zhang J., Zuo J., Yuan W., Fu W., Zhang J., Wei C. Synthesis and characterization of silver nanoparticle-decorated coal gasification fine slag porous microbeads and their application in antistatic polypropylene composites. *Powder Technology*. 2022; 410:117891. https://doi.org/10.1016/j.powtec.2022.117891

71. Wasim M., Khan M.R., Mushtaq M., Naeem A., Han M., Wei, Q. Surface modification of bacterial cellulose by copper and zinc oxide sputter coating for UV-resistance/antistatic/antibacterial characteristics. *Coatings*. 2020;10(4):364. https://doi.org/10.3390/coatings10040364

72. Thennakoon C.A., Rajapakshe R.B.S.D., Rajapakse R.M.G., Rajapakse S. Anti-stain and durable superhydrophobic/antistatic dual functionality surface for fabric materials based on F-ZnO/TiO_2 composite. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 2022;101(3):529-538. https://doi.org/10.1007/s10971-022-05734-y

73. Mikhailov M.M., Goronchko, V.A. Changes in the Electrical Conductivity of Polypropylene Modified with Nanoparticles of Oxide Compounds. *Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*. 2022; 16(3):343-346. https://doi.org/10.1134/S1027451022030284

74. Yousefi E., Dolati A., Najafkhani H. Preparation of robust antistatic waterborne polyurethane coating. *Progress in Organic Coatings*. 2020;139: 105450. https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2019.105450

75. Shang Q., Hao S., Wang W., Fu D., Ma T. Preparation and characterization of antistatic coatings with modified BaTiO3 powders as conductive fillers. *Journal of adhesion science and technology*. 2013;27(24):2642-2652. https://doi.org/10.1080/01694243.2013.798926

76. Amde M., Liu J.F., Pang L. Environmental application, fate, effects, and concerns of ionic liquids: a review. *Environmental science & technology*. 2015;49(21):12611-12627. https://doi.org/10.1021/acs.est.5b03123

77. Coleman D., Gathergood N. Biodegradation studies of ionic liquids. Chemical Society Reviews. 2010;39(2):600-637. https://doi.org/10.1039/b817717c

78. Welton T. Ionic liquids in green chemistry. *Green Chemistry*. 2011;13(2):225-225. https://doi.org/10.1039/C0GC90047H

79. Sadjadi S. Magnetic (poly) ionic liquids: A promising platform for green chemistry. *Journal of Molecular Liquids*. 2021;323:114994. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.114994

80. Kapitanov I.V., Jordan A., Karpichev Y., Spulak M., Perez L., Kellett A., Gathergood N. Synthesis, self-assembly, bacterial and fungal toxicity, and preliminary biodegradation studies of a series of L-phenylalanine-derived surface-active ionic liquids. *Green Chemistry*. 2019; 21(7):1777-1794. https://doi.org/10.1039/C9GC00030E

81. Chiappe C., Marra A., Mele A. Synthesis and applications of ionic liquids derived from natural sugars. *Carbohydrates in sustainable development II*. 2010; 295: 177-195. https://doi.org/10.1007/128_2010_47

82. Gomes J.M., Silva S.S., Reis R.L. Biocompatible ionic liquids: fundamental behaviours and applications. *Chemical Society Reviews*. 2019;48(15):4317-4335. https://doi.org/10.1039/C9CS00016J

83. Chen J., Xie F., Li X., Chen L. Ionic liquids for the preparation of biopolymer materials for drug/gene delivery: a review. *Green Chemistry*. 2018;20(18):4169-4200. https://doi.org/10.1039/C9CS00016J

84. Mudzakir A., Jafarian M. B., Widyaningsih M., Nandiyanto A.B.D., Ragadhita R. Fatty Acid Based Ionic Liquids: A New Antistatic Agent For Floor Coating. *Moroccan Journal of Chemistry*. 2022;10:591-605. https://doi.org/10.48317/IMIST.PRSM/morjchem-v10i3.33146

85. Tsurumaki A., Iwata T., Tokuda M., Minami H., Navarra M.A., Ohno H. Polymerized ionic liquids as durable antistatic agents for polyether-based polyurethanes. *Electrochimica Acta*. 2019; 308:115-120. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.04.031

86. Tsurumaki A., Tajima S., Iwata T., Scrosati B., Ohno H. Evaluation of ionic liquids as novel antistatic agents for polymethacrylates. *Electrochimica Acta*. 2017; 248:556-561. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.07.181

87. Seki Y. O. L. D. A. Ş., Yıldız N., İnce M., Şengül S., Sever K., Sarıkanat M., Dikici, T. U. N. C. A. Y. The investigation of antistatic effects of 1-ethyl-2, 3-dimethylimidazolium ethyl sulphate for acrylic-based polymer film. *Plastics, Rubber and Composites*. 2016; 45(8):362-367. https://doi.org/10.1080/14658011.2016.1201258

88. Ueno K., Fukai T., Nagatsuka T., Yasuda T., Watanabe M. *Solubility of poly (methyl methacrylate) in ionic liquids in relation to solvent parameters*. Langmuir. 2014; 30(11): 3228-3235. https://doi.org/10.1021/la404797g

89. Kosiński S., Gonsior M., Krzyżanowski P., Rykowska I. New Hybrid Polyurea-Polyurethane Elastomers with Antistatic Properties and an Influence of Various Additives on Their Physicochemical Properties. *Molecules*. 2021;26(19):5778. https://doi:10.3390/molecules26195778

90. Stoppa A., Zech O., Kunz W., Buchner R. The Conductivity of Imidazolium-Based Ionic Liquids from (−35 to 195) °C. A. Variation of Cation's Alkyl Chain. *Journal of Chemical Engineering Data*. 2010; 55(5):1768−1773. https://doi.org/10.1021/je900789j

91. Rahman, M.B.A., Jumbri K., Basri M., Abdulmalek E., Sirat K., Salleh A.B. Synthesis and Physico-Chemical Properties of New Tetraethylammonium-Based Amino Acid Chiral Ionic Liquids. *Molecules*. 2010;15:2388−2397. https://doi.org/10.3390/molecules15042388

92. Liang X., Deng Y., Li S., Wu J., Zhang H., Zhang Z. Waterborne polyurethane-acrylate-polyaniline: Interfacial hydrogen bonding for enhancing the antistatic, damping, and mechanical properties. *Polymers for Advanced Technologies*. 2022; 33(9): 2667-2681. https://doi.org/10.1002/pat.5722

93. Zhu A., Wang H., Sun S., Zhang C. The synthesis and antistatic, anticorrosive properties of polyaniline composite coating. *Progress in Organic Coatings*. 2018;122:270-279. https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2018.06.004

94. Gao X., Chu F. *Fabrication of High Conductivity Polyurethane/Polyaniline Composite Coating Based on In-Situ Polymerization. In Advances in Graphic Communication, Printing and Packaging*. Springer, Singapore. 2019; 958-963. https://doi.org/10.1007/978-981-13-3663-8_129

95. Cao Y., Wang L., Gao Y., Sun T.J., Zhou Y., Hu H.Q., Dong X. Morphology and electric conductivity controlling of in situ polymerized poly (decamethylene dodecanoamide)/polyaniline composites. *Journal of Applied Polymer Science*. 2018;136(6):47041. https://doi.org/10.1002/app.47041

96. Jose B., Sambhudevan S., Shankar B. Mechanical and Conducting Properties of Polyaniline Doped Natural Rubber Nanocomposites. Materials Today: Proceedings. 2019; 18:4901-4905. https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.07.481

97. Mirmohseni A., Rastgar M., Olad A. PANI-chitosan-TiO_2 ternary nanocomposite and its effectiveness on antibacterial and antistatic behavior of epoxy coating. *Journal of Applied Polymer Science*. 2019;136(23):47629. https://doi.org/10.1002/app.47629

98. Mirmohseni A., Azizi M., Seyed Dorraji M.S.A promising ternary nanohybrid of Copper@ Zinc oxide intercalated with polyaniline for simultaneous antistatic and antibacterial applications. *Journal of Coatings Technology and Research*. 2019; 16(38):1411-1422. https://doi.org/10.1007/s11998-019-00223-4

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Pavel A. Yudaev – leading engineer, Department of Chemical Technology of Plastics, D.I. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia, yudaevpavel5@gmail.com, https://orcid.org/0000-0001-8562-4696

Bakary Tamboura – student, Department of Chemical Technology of Plastics, D.I. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia, tamboura.bakary@yahoo.fr

Evgeniy M. Chistyakov – Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor, Department of Chemical Technology of Plastics, D.I. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia, ewgenijj@rambler.ru, https://orcid.org/0000-0001-6072-8982

CONTRIBUTION OF THE AUTHORS

Pavel A. Yudaev – writing the original text; final conclusions.

Bakary Tamboura – creation of drawings.

Evgeniy M. Chistyakov – development of methodology; text revision; final conclusions.

The authors declare no conflicts of interests.

The article was received by the editors 28.01.2023; approved after peer review 03.03.2023; accepted for publication 06.03.2023.

ПРИМЕНЕНИЕ НАНОМАТЕРИАЛОВ И НАНОТЕХНОЛОГИЙ В СТРОИТЕЛЬСТВЕ

Обзорная статья
УДК 691.57
https://doi.org/10.15828/2075-8545-2023-15-2-139-151

CC BY 4.0

Антистатические полимерные материалы

Павел Александрович Юдаев, Бакари Тамбура, Евгений Михайлович Чистяков*
Российский химико-технологический университет им Д.И. Менделеева, Москва, Россия
* Автор, ответственный за переписку: e-mail: ewgenijj@rambler.ru

АННОТАЦИЯ: Введение. В связи с растущим спросом к условиям жизни и работы в гражданском и промышленном строительстве возрастает необходимость в качественных строительных материалах, обладающих требуемым набором эксплуатационных свойств. Полимерные армированные композиционные материалы являются перспективными материалами в строительной индустрии благодаря их высокой прочности, долговечности, надежности и экономичности. Полимеры, такие как поливинилхлорид, полиуретаны, полиакрилаты, эпоксидные смолы, полипропилен, используются в строительстве для изготовления элементов декора, наливных полов, покрытий приборов и оборудования. Однако применение полимерных материалов создает риски поражения электрическим током в связи с генерацией статического заряда. Применение электропроводящих наноматериалов в качестве наполнителей позволяет снизить удельное сопротивление полимерных материалов и замедлить поток электрических зарядов. **Основная часть.** В настоящей обзорной статье приведены достоинства и недостатки антистатических добавок для полимерных материалов, применяемых в промышленности и в строительной индустрии. **Заключение.** Анализ литературы показал, что за последние семь лет наибольшее число работ посвящено углеродным материалам в качестве антистатических добавок (8 статей), наночастицам металлов и оксидов металлов (7 статей), ионным жидкостям (7 статей), полианилину (7 статей). Наиболее изученными параметрами антистатических полимерных материалов являются удельное поверхностное R_s и объемное R_v сопротивление. Согласно данным рассмотренных статей, наночастицы металлов и оксидов металлов являются наиболее подходящими антистатическими добавками к полимерным материалам, поскольку хорошо диспергируются в полимерной матрице. Однако необходимы дальнейшие исследования для устранения негативного влияния наночастиц на механические свойства полимерных материалов.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: наночастицы, статическое электричество, углеродные нанотрубки, оксид графена, ионные жидкости, строительная индустрия.

БЛАГОДАРНОСТИ: Исследование выполнено за счет гранта РНФ № 22-43-02056, https://rscf.ru/project/22-43-02056/.

ДЛЯ ЦИТИРОВАНИЯ: Юдаев П.А., Тамбура Б., Чистяков Е.М. Антистатические полимерные материалы // Нанотехнологии в строительстве. 2023. Т. 15, № 2. С. 139–151. https://doi.org/10.15828/2075-8545-2023-15-2-139-151. – EDN: ASGLVK.

ВВЕДЕНИЕ

Статическое электричество является серьезной проблемой на производстве [1], в промышленном и гражданском строительстве, больничных палатах [2]. Это объясняется тем, что статические заряды создают опасность возгорания и взрыва [3, 4]. Статическое электричество возникает вследствие накопления положительных или отрицательных зарядов на поверхности полимерных покрытий и лакокрасочных материалов, например, избытка электронов за счет поверхностного трения при контакте с пылью [5, 6]. Приборы, оборудование, упаковка на производстве изготовлены из полимерных материалов, обладающих высоким удельным поверхностным сопротивлением, составляющим порядка 10^{11}–10^{14} Ом/см^2 [7]. Для устранения статического электричества на производстве и в быту необходима разработка антистатических покрытий измерительных приборов и оборудования, панелей внутренних и наружных стен зданий, обладающих в отличие от полимеров высокой электропроводностью и позволяющих безопасно отводить избыточный заряд в землю [8]. Для удаления заряда покрытие должно обладать удельным электрическим сопротивлением в диапазоне 10^3–10^{10} Ом/см^2 [9]. При более низком сопротивлении возрастает риск поражения тела человека электрическим током [10].

В качестве добавок к полимерным покрытиям для придания им антистатических свойств используют токопроводящие ионные жидкости [11], наночастицы металлов [12] и оксидов металлов [13], углерод-

© Юдаев П.А., Тамбура Б., Чистяков Е.М., 2023

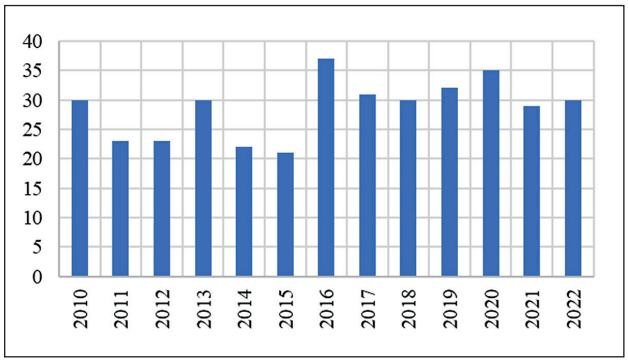


Рис. 1. **Число статей согласно базе данных Scopus (поисковый запрос antistatic coatings)**

ные нанотрубки [14], нанолисты оксида графена [15], проводящие полимеры [16], например, полианилин, политиофен, полипиррол, а также поверхностно-активные вещества [17].

Наноматериалы находят широкое применение в строительной отрасли. Наночастицы добавляют в лакокрасочные материалы для придания им антистатических свойств и устойчивости к царапинам, для защиты от пыли и тумана. Клеи для изготовления антистатических полов на основе наноматериалов обладают сильной электропроводностью [18]. Покрытия, содержащие наноматериалы, снижают адгезию пыли на фотоэлектрических панелях, которые размещают на крышах экозданий [19].

Разработка антистатических добавок для полимерных покрытий является перспективным направлением исследований, о чем свидетельствует большое количество статей за период 2010–2022 гг., согласно базе данных Scopus (рис. 1). Из приведенных данных видно, что наибольший интерес к данной теме наблюдался в 2016-ом году, а наименьший – в 2015-ом году. В 2022-ом году количество публикаций сократилось по сравнению с 2016-ым годом, но интерес к антистатическим покрытиям по-прежнему остается высоким (30 статей в год).

АНТИСТАТИЧЕСКИЕ ДОБАВКИ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДА

К проводящим наполнителям на основе углерода относятся сажа (технический углерод) [20, 21], углеродные волокна [1, 22], углеродные нанотрубки [13, 23–26], графит [27], графен [28, 29], оксид графена (GO) [30, 31].

Углеродные нанотрубки

Наибольшее распространение получили углеродные нанотрубки, а именно многостенные углеродные нанотрубки (MWCNTs), благодаря их малому весу, большому соотношению длины к диаметру, хорошим механическим свойствам, химической стабильности, электропроводности, сравнимой с металлами [32].

Основным недостатком использования углеродных нанотрубок в полимерных антистатических покрытиях является их низкая дисперсность в полимерных матрицах, особенно в высококристаллических полимерах, из-за их запутанности и агрегации в пучки [33, 34]. Это вызвано, главным образом, высокоэнергетическими Ван-дер-Ваальсовыми взаимодействиями и электростатическими силами в MWCNTs. Для улучшения диспергирования MWCNTs в полимере нанотрубки обрабатывают стабилизирующими веществами с помощью ковалентной и нековалентной (или ультразвуковой) модификации [35, 36].

Наиболее перспективна нековалентная модификация без образования химических связей между MWCNTs и стабилизатором, поскольку при ковалентной модификации возможен разрыв на более короткие участки [37]. Например, Yan W. с соавт. использовали в качестве стабилизатора экологически чистую и дешевую дубильную кислоту. Стабилизация, по мнению авторов, объясняется образованием нековалентных π–π связей между ароматическими фенольными кольцами дубильной кислоты и графеновыми структурами нанотрубок [38].

Авторы работы [39] использовали MWCNTs (Сеул, Корея, диаметр 10–20 нм, длина 20–100 мкм), стабилизированные экологически безопасным политаннинуретаном, для изготовления антистатического покрытия на основе поливинилхлорида (ПВХ).

При добавлении MWCNTs к полимеру поверхностное сопротивление уменьшалось с 10^{16} до 10^{8} Ом/см^2. Причем содержание антистатической добавки было невелико и составило 0,5 мас. %. Политаннинуретан продемонстрировал превосходную диспергирующую способность для MWCNTs. На основе строения политаннинуретана авторы делают вывод, что ароматические кольца политаннинуретана закрепляются на поверхности MWCNTs за счет π–π взаимодействий, что способствует дезагрегации [40].

Авторы работы [39] привели сравнительную характеристику изготовленного ПВХ покрытия с покрытиями на основе полиуретана, содержащего MWCNTs, и установили, что покрытие показало близкие характеристики удельного поверхностного сопротивления [39, 41].

В работе [42] для усиления дисперсии MWCNTs в матрице полиоксиметилена и улучшения электрических свойств (электропроводности, поверхностного сопротивления) полимерного нанокомпозита были использованы циануровая кислота и иономер на основе сополимера этилена, метакриловой кислоты и натриевой соли метакриловой кислоты. В ре-

зультате поверхностное сопротивление композитов было снижено на порядок по сравнению с чистым полиоксиметиленом (рис. 2). Установлено, что максимальное снижение поверхностного сопротивления достигается при концентрации иономера 3 мас. % (рис. 2 а) и 0,5 мас. % циануровой кислоты (рис. 2 б). Авторы объясняют стабилизацию MWCNTs нековалентным π-π взаимодействием с наружной поверхностью нанотрубки (обертыванием нанотрубки) для циануровой кислоты и катион-π взаимодействием для иономера.

Однако недостатком полимерных материалов, полученных в работах [39, 42], является слабая адгезия, что приводит к короткому сроку их службы и загрязнению окружающей среды, а также низкие значения прочности на растяжение и ударной вязкости.

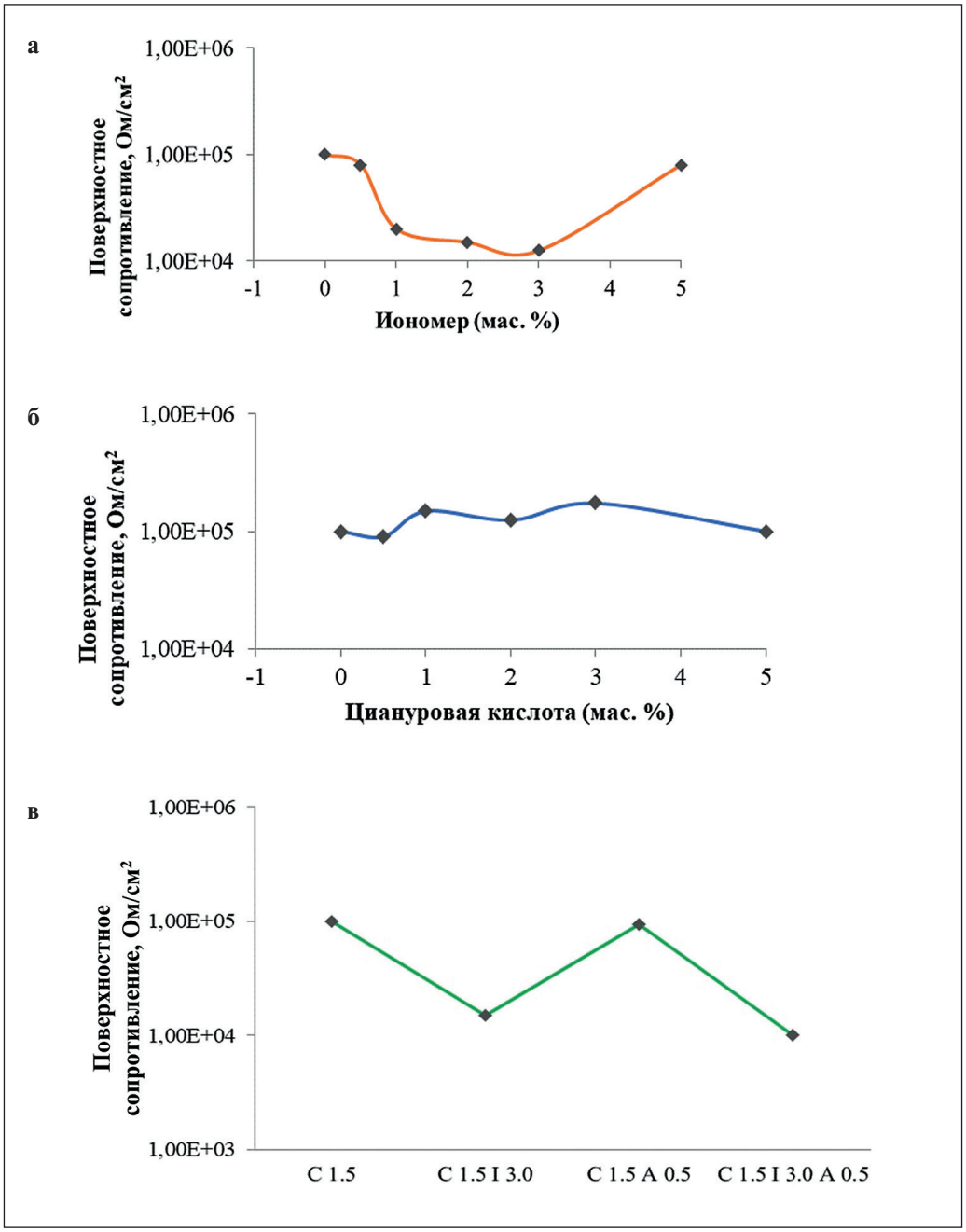


Рис. 2. **Поверхностное сопротивление композитов, содержащих MWCNTs, поверхность которых покрыта иономером (а), циануровой кислотой (б), иономером и циануровой кислотой (в) в зависимости от концентрации добавки.** C – нанотрубки, I – иономер, A – циануровая кислота

Восстановленный оксид графена как антистатическая добавка

Нанолисты восстановленного оксида графена (rGO) наряду с углеродными нанотрубками обладают высокой механической прочностью, большой удельной площадью поверхности, высокой электропроводностью, что делает перспективным их использование в полимерных композитах как антистатических агентов [43–46]. Однако недостатком нанолистов оксида графена, в отличие от наночастиц металлов и оксидов металлов, является их плохая диспергируемость в полимерной матрице, что затрудняет создание путей, проводящих электроны [47, 48], а также низкая стабильность. Для улучшения диспергируемости оксид графена покрывают *in situ* химическими модификаторами, в частности поверхностно-активными веществами [49, 50], полимерами [51]. Например, полидофамин с функциональными катехоловыми, амино- и иминогруппами, ковалентно привитый к поверхности GO, обеспечивает хорошую диспергируемость с полиуретаном за счет улучшения межфазной адгезии [52]. Плохая диспергируемость и склонность к агрегации и отслаиванию нанолистов восстановленного оксида графена обусловлена силами Ван-дер-Ваальса на границе раздела нанолистов [53].

Химическая модификация оксида графена диметилформамидом и карбоновыми кислотами позволяет создавать на графеновых листах положительный заряд, имеющий дзета-потенциал порядка 20 мВ [54]. Добавка rGO в полиуретановые покрытия на водной основе позволила снизить поверхностное электрическое сопротивление на пять порядков. Значение поверхностного электрического сопротивления при добавлении 3 мас. % rGO составило $5{,}4 \cdot 10^9$ Ом/см^2, что достаточно для изготовления антистатических покрытий. Данный факт авторы объясняют sp^2-гибридизацией в структуре rGO. Использование наногибридов rGO и проводящих полимеров, в частности, полианилина, позволяет снизить удельное поверхностное сопротивление до 10^6 Ом/см^2 [54]. По мнению авторов работы [54], это связано с синергическим действием rGO и полианилина, обусловленным сопряженной структурой полианилина.

Однако авторы работы [54] не приводят подробного объяснения, за счет чего создаются проводящие пути в матрице полиуретана, что является существенным недостатком работы [54].

Авторы работы [55] ввели в состав полиуретанового покрытия нанолисты rGO и наночастицы меди (содержание добавок 3 мас. %) и наблюдали снижение удельного поверхностного сопротивления полиуретана с 10^{14} до 10^9 Ом/см^2. Авторы предположили, что синергическое антистатическое действие обусловлено образованием проводящих связей наночастицами меди, выступающих в качестве проводника, между нанолистами rGO (рис. 3).

Таким образом, небольшое количество добавок на основе углерода понижает удельное поверхностное сопротивление полимерных материалов на не-

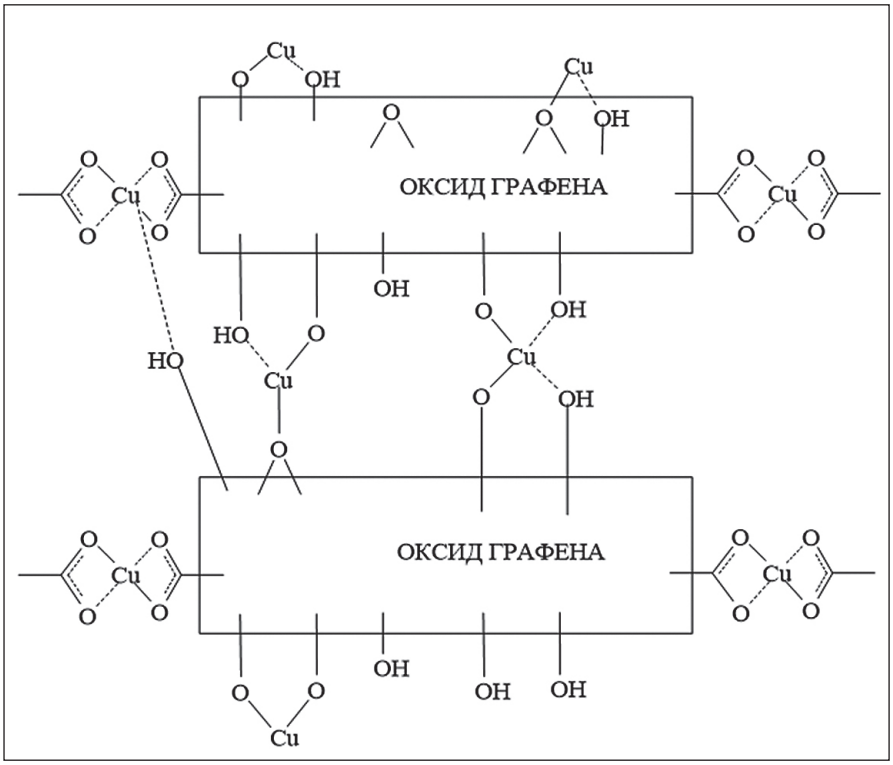


Рис. 3. **Структура, образующаяся в результате реакции rGO и сульфата меди (II)**

сколько порядков. Однако наполнители на основе углерода способны ухудшать механические свойства и повышать водопоглощение полимерных покрытий [54]. Основной проблемой, связанной с использованием углеродных материалов в промышленности, является сложность их диспергирования в полимерах, необходимость придания гидрофильности для обработки полимерных волокон, текстиля [56]. Углеродные наполнители ухудшают прозрачность пленок, что требует использования метода многослойной сборки (метод Layer by Layer). Например, в работе для сохранения прозрачности пленок [57] пленки поли-*L*-лактида последовательно обрабатывали двумя типами полиэлектролитов – положительно заряженного хитозана или полиэтиленимина и отрицательно заряженного GO. Этот метод позволяет наносить несколько бислоев на пленку.

Поверхностно-активные вещества как антистатические добавки

К поверхностно-активным веществам (ПАВ), используемым как антистатические добавки, относятся вещества, содержащие гидрофильные группы и липофильные углеводородные группы. Это позволяет легко совмещать ПАВ с эпоксидными смолами [58], ПВХ [59], текстильными волокнами на основе полиэфиров [60]. Наибольшее распространение в качестве антистатиков получили катионные ПАВ – четвертичные аммонийные соли, поскольку они хорошо растворяются в эпоксидных смолах, легко адсорбируются на отрицательно заряженных полиэфирных волокнах без их повреждения [61]. Например, в работе [58] были получены антистатические покрытия на основе эпоксидной смолы Е-51, полиэфирамина (отвердителя) и четвертичных аммонийных солей поли(ди-н-пропиламин-со-эпихлоргидрина) P(DPA-EPI) и поли(ди-н-бутиламин-со-эпихлоргидрина) P(DBA-EDI). Покрытия наносили на подложку из полипропилена. Покрытия сохраняли прозрачность при добавлении ПАВ. Для проявления антистатических свойств требовался всего 1 мас. % ПАВ (рис. 4). В результате удельное поверхностное сопротивление снизилось на три порядка (от 10^{12} до 10^{8} Ом/см^2). По мнению авторов, это обусловлено адсорбцией влаги воздуха поверхностно-активным веществом и образованием проводящего гигроскопического слоя полярными гидроксильными и четвертичными аммонийными группами ПАВ.

Причем удельное поверхностное сопротивление покрытий с P(DBA-EDI) снижалось больше по сравнению с покрытиями, содержащими P(DPA-EPI). Следовательно, длина углеводородной цепи при атоме азота влияет на антистатические свойства эпоксидных покрытий.

Однако недостатком ПАВ является миграция их на поверхность полимерного материала с течением времени, что приводит к потере антистатических свойств [62]. Кроме того, твердость эпоксидных покрытий, несмотря на хорошую адгезию, уменьшается при добавлении ПАВ [56], поэтому интерес к использованию ПАВ в антистатических полимерных материалах снижается.

Наночастицы как антистатические добавки

Наночастицы металлов и оксидов металлов обеспечивают электропроводящую структуру для полимерных покрытий [63], в отличие от углеродных частиц легко диспергируются в полимерной матрице [64], по сравнению с ПАВ создают длительное антистатическое действие без миграции на поверхность полимерного материала и без вымывания [65, 66], улучшают стойкость полимерных волокон к ультрафиолету [64, 67–69].

В работе [70] было изготовлено антистатическое покрытие на основе полипропилена, модифицированного наночастицами серебра, включенными в пористую структуру микрошариков шлака газификации угля. Благодаря малому размеру частиц, малой плотности и большой удельной поверхности наночастицы серебра легко встраивались в микрошарики, и наполнитель легко диспергировался в матрице полипропилена. Объемное удельное сопротивление при добавлении 10 мас. % микрошариков в полипропиленовую матрицу составило 3,35 • 10^5 Ом·см, что

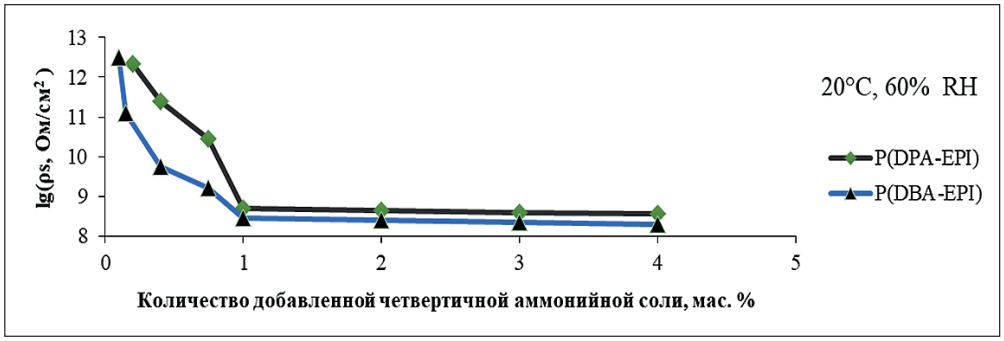


Рис. 4. **Изменение удельного поверхностного сопротивления эпоксидного покрытия с ростом содержания ПАВ.** RH – влажность воздуха

входит в необходимый диапазон антистатических свойств. Однако наполнение ухудшало механические свойства полипропилена. В частности, снизилась механическая прочность полипропилена, что объясняется увеличением концентраций напряжений на границе раздела полимер-наполнитель. Недостатком работы является то, что авторы не объяснили, почему они используют наночастицы серебра на микрошариках, а не индивидуально.

Наночастицы оксидов металлов, например, оксида алюминия (III), оксида цинка (II), оксида железа (III), оксида циркония (IV) являются экологически безопасными, химически стабильными и недорогими антистатическими добавками для полимерных покрытий и волокон [63, 71, 72].

В работе [73] был установлен рост электропроводности полипропилена при введении наночастиц оксида алюминия (размер частиц 20–40 нм) к полипропилену. Модифицированный полипропилен предлагается использовать для антистатического покрытия инструментов и приборов. Сообщается, что с ростом концентрации наночастиц от 1 до 5 мас. % удельное поверхностное сопротивление модифицированных образцов уменьшается. Если концентрация наночастиц в композите невысока (не более 5 мас. %), модификация приводит к увеличению прочности на растяжение. Однако если концентрация наночастиц в объеме полипропилена 30 мас. %, то механические и поверхностные свойства полипропилена будут ухудшаться. После электронного облучения модифицированных полипропиленовых образцов проводимость увеличивается незначительно, в среднем на 5–6%. Данный факт авторы объясняют тем, что в полипропилене при воздействии излучения происходит разрыв полимерных цепей, в результате чего увеличивается количество свободных радикалов и ненасыщенных связей, а также образуются сопряженные двойные связи.

Применение 6 мас. % наночастиц диоксида циркония размером 20–50 нм и сферической формы в полиуретановых покрытиях позволяет рассеивать электростатические заряды и уменьшать удельное поверхностное сопротивление до 10^9 Ом/см^2. Кроме того, преимуществом наночастиц диоксида циркония по сравнению с другими наночастицами является их способность улучшать адгезионную прочность полиуретанового покрытия и образовывать на поверхности покрытия шероховатую структуру, что препятствует накоплению пыли [74].

Однако в литературе [63, 71–74] отсутствуют данные о механизме антистатического действия наночастиц оксидов металлов.

Несмотря на то, что наночастицы металлов и оксидов металлов лучше диспергируются в полимерной матрице, чем углеродные материалы, для проявления антистатических свойств полимерных материалов необходимы большие концентрации наночастиц по сравнению с углеродными материалами, что приводит к ухудшению механических свойств. Кроме того, наночастицы металлов (меди, серебра) склонны к окислению, что требует их дополнительной обработки, в частности легированием [75].

Ионные жидкости как антистатические добавки

Ионные жидкости (ИЖ) представляют собой соли с высокой термической стабильностью и низкой горючестью [76]. Ионные жидкости являются перспективной альтернативой наноразмерным порошкообразным неорганическим наполнителям полимерных материалов благодаря их экологической безопасности и возможности использовать для их изготовления возобновляемое природное сырье [77–83]. ИЖ способны снижать удельное сопротивление полимерных покрытий, находящихся как во влажном, так и в сухом состоянии. Например, авторы работы [84] апробировали ионную жидкость йодид цис-олеилимидазолиния в качестве антистатика в керамических и деревянных напольных покрытиях. ИЖ смешивали с полиуретаном. Значения удельного поверхностного сопротивления покрытия с ИЖ (2–9 мас. %) находилось в диапазоне от 10^6 до 10^9 Ом/см^2, что позволит медленно и безопасно отводить электрический заряд в землю. Антистатические свойства ИЖ, по мнению авторов работы [84], обусловлены электропроводящим действием иодид-ионов и способностью притягивать меньше пыли. Полученное покрытие может быть использовано в строительной индустрии для обработки полов, как элемент декора. Недостатком изготовленного авторами покрытия и работы в целом является желтый цвет полученного покрытия из-за наличия в ИЖ иодид-аниона, что делает невозможным его применение на белых поверхностях.

Для устранения данного эффекта авторы работы [85] использовали в качестве наполнителя полиуретановых пленок ИЖ, не содержащую иода, – полимеризованный бис(трифторметансульфонилимид) [2-метакрилоилокси)этил]триметиламмония (рис. 5).

В результате применения ИЖ удалось на два-три порядка снизить поверхностное и объемное удельное сопротивление полиуретана при низкой концентрации наполнителя, равной всего 1000 ppm (табл. 1). Пленка сохраняла прозрачность при добавлении ИЖ. Авторы объясняют механизм антистатического действия ИЖ диссоциацией ИЖ в матрице полиуретана и миграции анионов $[Tf_2N]^-$ вдоль флуктуаций полиуретановых цепей [84]. ИЖ не вымывалась из пленки в метанольном растворе. Однако недостатком данной ИЖ является ее твердое агрегатное

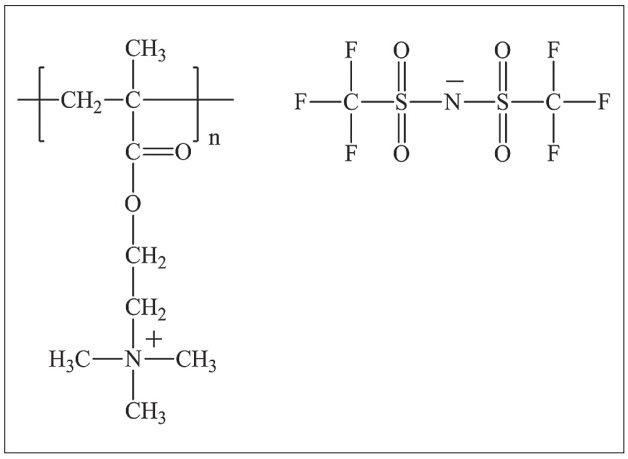


Рис. 5. **Полимеризованный бис(трифторметансульфонилимид) [2-метакрилоилокси)этил]триметиламмония**

состояние, что затрудняет ее диспергирование в полимерной матрице.

Включение ИЖ в состав полиметилметакрилатных, полибутилметакрилатных пленок и покрытий на основе полимочевины позволяло снизить их удельное сопротивление без потери прозрачности [86–88]. ИЖ с более низкой вязкостью, содержащие более короткие алкильные цепи, обладают лучшими антистатическими свойствами [86, 88]. Данный факт объясняется тем, что увеличение алкильной цепи в ИЖ приводит к увеличению сил Ван-дер-Ваальса и уменьшению подвижности ионов [89–91]. Однако ИЖ на основе катионов имидазолия и аммония лучше совмещаются с акрилатной матрицей по сравнению с катионами фосфония, что обусловлено их лучшей растворимостью [86]. Следовательно, на совместимость ИЖ с полимерами большое влияние оказывает гидрофобность катионов.

Таблица 1

Значения удельного поверхностного R_S и объемного R_V электрических сопротивлений полиуретановых пленок, содержащих ИЖ

Содержание ИЖ, ppm	R_S, Ом • см$^{-2}$	R_V, Ом • см
0	$2{,}1 \cdot 10^{12}$	$5{,}1 \cdot 10^{9}$
10	$3 \cdot 10^{11}$	$9 \cdot 10^{9}$
100	$6 \cdot 10^{10}$	$9{,}8 \cdot 10^{8}$
1000	$4{,}7 \cdot 10^{9}$	$5 \cdot 10^{7}$

Анионы ИЖ также оказывают влияние на проводимость. Авторы работы [86] сравнили удельное объемное и поверхностное сопротивление полибутилметакрилатных пленок (Blank), содержащих ионные жидкости на основе катионов имидазолия $[C_4mim]^+$ и анионов $[BF_4]^-$, $[CF_2SO_3]^-$, $[PF_6]^-$, $[FSI]^-$, $[Tf_2N]^-$. Установлено, что наибольшее снижение удельного поверхностного сопротивления наблюдалось для ИЖ с анионом $[BF_4]^-$, а наименьшее – для ИЖ с анионом $[Tf_2N]^-$ (рис. 6). Авторы объясняют снижение сопротивления пластифицирующим эффектом ИЖ и созданием последовательного проводящего пути в полимерной матрице. Однако влияние типа анионов на сопротивление авторы оставили без должного объяснения, что является существенным недостатком работы.

Добавление ИЖ с низкой вязкостью в небольших концентрациях в полимерные материалы позволяет получать антистатические полимерные пленки и покрытия. В частности, для снижения электрического сопротивления полимочевины на пять порядков достаточно ввести 2 мас. % гексафторфосфата

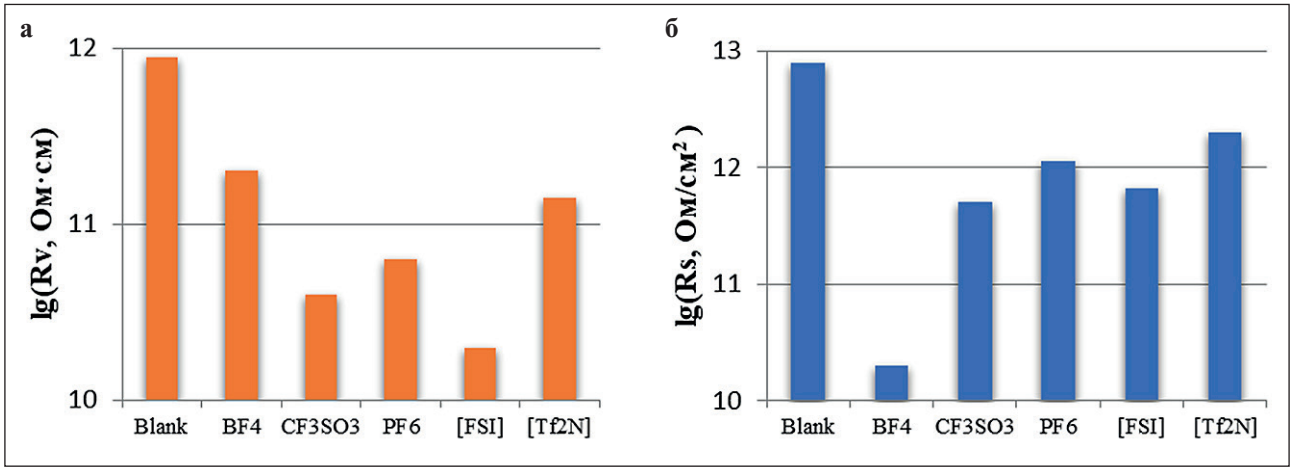


Рис. 6. **R_V (оранжевый) и R_S (синий) пленок полибутилметакрилата, содержащих 10 мас. % ИЖ**

калия [11, 87]. При этом прозрачность покрытий сохраняется в отличие от покрытий с добавлением углеродных наполнителей. Однако ионные жидкости являются более дорогими антистатическими добавками по сравнению с графеном, порошком алюминия и меди. Например, стоимость ИЖ гексафторфосфата калия составляет 46 евро/кг, в то время как цена сажи примерно 1000 $/тонна. Также возможно ухудшение механических свойств покрытий на основе полимочевины при добавлении ИЖ, в частности, прочности на растяжение вследствие миграции ИЖ на поверхность [87].

Проводящие полимеры как антистатические добавки

Проводящие полимеры, главным образом, полианилин, являются недорогой и доступной альтернативой ИЖ. В работе [92] проводящий полианилин был диспергирован в метилпирролидоне и добавлен к латексам полиуретан-акрилат. Полианилин добавляли для улучшения электроизоляции демпфирующих покрытий, применяемых в железнодорожных поездах. По мере увеличения содержания полианилина удельное сопротивление пленок снижалось, а электропроводность возрастала. При содержании полианилина 10 мас. % удельное объемное сопротивление составило $3{,}19 \cdot 10^5$ Ом·см, а наилучшие антистатические характеристики пленок наблюдались при содержании дисперсии полианилина 45 мас. %.

Преимуществом полианилина по сравнению с наночастицами является его контролируемая электропроводность за счет возможности его легирования [93]. В частности, в работе [93] полианилин легировали акриловой эпоксидной смолой с функциональными карбоксильными группами A-g-EP, что, по мнению авторов, обеспечивало проводящие мосты между доменами полианилина. В результате удалось снизить поверхностное сопротивление покрытий на 6 порядков по сравнению с A-g-EP (от $1{,}6 \cdot 10^{11}$ Ом/см^2 до $2{,}4 \cdot 10^5$ Ом/см^2). Gao X. et al. показали [94], что добавка 3 мас. % полианилина, легированного додецилбензолсульфоновой кислотой, к полиуретану повышает электропроводность полиуретановой пленки. Недостатком работ [92, 93] является отсутствие данных о влиянии полианилина на механические свойства полимерных композитов.

Однако недостатком полианилина является трудность его диспергирования в полимерной матрице из-за его агрегации, что ухудшает проводимость, затрудняет создание в покрытии проводящей сети, нерастворимость в большинстве органических растворителей [95], необходимость использования больших концентраций для достижения антистатического эффекта (в работе [96] добавляли 20 мас. % полианилина к натуральному каучуку), а также меньшая электропроводность по сравнению с наночастицами диоксида титана [97].

Высокое содержание полианилина в матрице может привести к плохой механической стабильности конечного продукта. Во избежание ухудшения механических свойств полианилин смешивают с наночастицами [98]. Авторы работы [98] включили наногибрид полианилина, меди и оксида цинка в водную основу полиуретановой дисперсии. Полученное полиуретановое покрытие обладало повышенной адгезионной прочностью к стали и устойчивостью к царапинам по сравнению с покрытием без наночастиц. Авторы объясняют данный факт заряженной гидрофильной поверхностью покрытия. Кроме того, добавление наногибрида обеспечивает лучший антистатический эффект полиуретана по сравнению с индивидуальными добавками. Разработанное наногибридное полиуретановое покрытие востребовано в современном промышленном строительстве для обеспыливания мягкой стали и в операционных помещениях больниц. Однако авторы не приводят объяснения механизма синергического действия наночастиц и полианилина.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Углеродные нанотрубки являются перспективными антистатическими добавками к полимерным покрытиям на основе поливинилхлорида для изготовления декоративных отделочных материалов в строительстве и композитам на основе полиоксиметилена, предназначенным для фиксации приспособлений для электронных устройств (мобильных телефонов, дисплеев). Однако необходимы дальнейшие исследования для улучшения механических и адгезионных свойств наполненных полимерных материалов.

Нанолисты оксида графена могут быть использованы в качестве добавок в полиуретановые покрытия на водной основе только в синергии с наночастицами металлов или проводящими полимерами. Покрытия могут применяться в гражданском строительстве как элемент декора.

Наночастицы металлов и оксидов металлов благодаря их хорошей диспергируемости в полимерной матрице могут быть пригодны в качестве добавок к полипропиленовым и полиуретановым промышленным покрытиям приборов и оборудования.

Ионные жидкости являются перспективными добавками в полиуретановые покрытия и полиакрилатные пленки, которые могут быть использованы в гражданском, промышленном строительстве и электронике.

Поверхностно-активные вещества вымываются из полимерных покрытий, поэтому не вызывают интереса у исследователей.

Полианилин представляет интерес в качестве дешевой добавки к полиуретановым покрытиям на водной основе для применения в медицинских учреждениях (покрытия стен, полов в больницах, стоматологических кабинетах и др.) только в сочетании с наночастицами металлов и оксидов металлов.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Yadav R., Tirumali M., Wang, X., Naebe M., Kandasubramanian B. Polymer composite for antistatic application in aerospace. *Defence Technology*. 2020;16(1):107-118. https://doi.org/10.1016/j.dt.2019.04.008

2. Kalender-Smajlović S., Kukec A., Dovjak M. The problem of indoor environmental quality at a general Slovenian hospital and its contribution to sick building syndrome. *Building and Environment*. 2022;214:108908. https://doi.org/10.1016/j.buildenv.2022.108908

3. Jeong M.Y., Byung-Yoon A.H.N., Sang-Koul L.E.E., Won-Ki, L.E.E., Nam-Ju, J.O. Antistatic coating material consisting of poly (butylacrylate-co-styrene) core-nickel shell particle. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 2009;19:119-123. https://doi.org/10.1016/S1003-6326(10)60258-0

4. Chou H.C., Yeh C.T., Shu C.M. Fire accident investigation of an explosion caused by static electricity in a propylene plant. *Process Safety and Environmental Protection*. 2015; 97:116-121. https://doi.org/10.1016/j.psep.2015.02.007

5. Baytekin H.T., Baytekin B., Hermans T.M., Kowalczyk B., Grzybowski B.A. Control of surface charges by radicals as a principle of antistatic polymers protecting electronic circuitry. *Science*. 2013; 341(6152):1368-1371. https://doi.org/10.1126/science.1241326

6. Al-Badra M.Z., Abd-Elhady M.S., Kandil H.A. A novel technique for cleaning PV panels using antistatic coating with a mechanical vibrator. *Energy Reports*. 2020; 6:1633-1637. https://doi.org/10.1016/j.egyr.2020.06.020

7. Amsc N., Reli A. Military handbook electrostatic discharge control handbook for protection of electrical and electronic parts, assemblies and equipment (excluding electrically initiated explosive devices) (metric). 1991.

8. Bhardwaj P., Grace A N. Antistatic and microwave shielding performance of polythiophene-graphene grafted 3-dimensional carbon fibre composite. *Diamond and Related Materials*. 2020;106; 107871. https://doi.org/10.1016/j.diamond.2020.107871

9. ESD Association (2020) Part 6: ESD Standards. https://www.esda.org/esd-overview/esd-fundamentals/part-6-esd-standards/. Accessed 13 Dec 2022.

10. ESD Flooring-Definition, Types, Applications, Antistatic Resistance Standard & Best Options. Available online: https://www.accessfloorstore.com/news/228--esd-flooring-definition-types-applications-antistatic-resistance-standard--best-options. (Accessed on 13 May 2021).

11. Kosiński S., Rykowska I., Gonsior M., Krzyżanowski P. Ionic liquids as antistatic additives for polymer composites – A review. *Polymer Testing*. 2022;112(1); 107649. https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2022.107649

12. Memon H., Wang H., Yasin S., Halepoto A. Influence of incorporating silver nanoparticles in protease treatment on fiber friction, antistatic, and antibacterial properties of wool fibers. *Journal of Chemistry*. 2018. https://doi.org/10.1155/2018/4845687

13. Rahman M.M. Polyurethane/zinc oxide (PU/ZnO) composite-synthesis, protective property and application. Polymers. 2020; 12(7); 1535. https://doi.org/10.3390/polym12071535

14. Tian Y., Zhang X., Geng H.Z., Yang H.J., Li C., Da S.X., Lu X., Wang J., Jia S.L. Carbon nanotube/polyurethane films with high transparency, low sheet resistance and strong adhesion for antistatic application. *RSC advances*. 2017; 7(83):53018-53024. https://doi:10.1039/C7RA10092B.

15. Sangermano M., Marchi S., Valentini L., Bon S.B., Fabbri P. Transparent and conductive graphene oxide/poly (ethylene glycol) diacrylate coatings obtained by photopolymerization. *Macromolecular Materials and Engineering*. 2011; 296(5):401-407. https://doi.org/10.1002/mame.201000372

16. Saini P., Choudhary V., Dhawan S.K. Improved microwave absorption and electrostatic charge dissipation efficiencies of conducting polymer grafted fabrics prepared via in situ polymerization. *Polymers for Advanced Technologies*. 2012;23(3):343-349. https://doi.org/10.1002/pat.1873

17. Zheng A., Xu X., Xiao H., Li N., Guan Y., Li S. Antistatic modification of polypropylene by incorporating Tween/modified Tween. *Applied surface science*. 2012; 258(22):8861-8866. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.05.105

18. Wei Y., Jiang S., Li C., Li J., Li X., Li J., Fang Z. Organic-inorganic hybrid network to enhance the electrostatic shielding of multifunctional soybean meal-based adhesive. *Industrial Crops and Products*. 2022; 189:115850. https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2022.115850

19. Elnozahy A., Abd-Elbary H., Abo-Elyousr F.K. Efficient Energy Harvesting from PV Panel with Reinforced Hydrophilic Nano-materials for Eco-buildings. Energy and Built Environment. 2022. https://doi.org/10.1016/j.enbenv.2022.12.001

20. Karmankar R.G. Extraction of Carbon Black from The Coconut Shell. *International Research Journal of Engineering and Technology (IRJET)*. 2016; 3(1):1286-1291.

21. Choi H.J., Kim M.S., Ahn D., Yeo S.Y., Lee S. Electrical percolation threshold of carbon black in a polymer matrix and its application to antistatic fibre. *Scientific reports*. 2019; 9(1):1-12. https://doi.org/10.1038/s41598-019-42495-1

22. Ezquerra T.A., Connor M.T., Roy S., Kulescza M., Fernandes-Nascimento J., Baltá-Calleja F.J. Alternating-current electrical properties of graphite, carbon-black and carbon-fiber polymeric composites. *Composites science and technology*. 2001; 61(6):903-909. https://doi.org/10.1016/S0266-3538(00)00176-7

23. Zhang M., Zhang C., Du Z., Li H., Zou W. Preparation of antistatic polystyrene superfine powder with polystyrene modified carbon nanotubes as antistatic agent. *Composites Science and Technology*. 2017;138:1-7. https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2016.11.010

24. de Souza Vieira L., dos Anjos E.G.R., Verginio G.E.A., Oyama I.C., Braga N.F., da Silva T.F. Passador F.R. Carbon-based materials as antistatic agents for the production of antistatic packaging: a review. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2021;32(4):3929-3947. https://doi.org/10.1007/s10854-020-05178-6

25. Wang Q., Wang T., Wang J., Guo W., Qian Z., Wei T. Preparation of antistatic high-density polyethylene composites based on synergistic effect of graphene nanoplatelets and multi-walled carbon nanotubes. *Polymers for Advanced Technologies*. 2018; 29(1):407-416. https://doi.org/10.1002/pat.4129

26. Ying F., Cui Y., Xue G., Qian H., Li A., Wang X., Jiang, D. Preparation and properties of an antistatic UV-curable coating modified by multi-walled carbon nanotubes. *Polymer Bulletin*. 2016;73(10):2815-2830. https://doi.org/10.1007/s00289-016-1623-5

27. Imiołek P., Kasprowicz K., Laska J. Antistatic polyethylene free-standing films modified with expan ded graphite—technological aspects. Polimery. 2020;65(4):275-279. https://doi.org/10.14314/polimery.2020.4.3

28. Park G.H., Kim K.T., Ahn Y.T., Lee H.I., Jeong H.M. The effects of graphene on the properties of acrylic pressure-sensitive adhesive. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2014;20(6):4108-4111. https://doi.org/10.1016/j.jiec.2014.01.008

29. Zhang Y., Li T.T., Shiu B.C., Sun F., Ren H.T., Zhang X.F., Lin J.H. Mass production and effect of polyurethane/graphene coating on the durability and versatile protection of ultralight nylon fabrics. *Polymer International*. 2021;70(3):308-316. https://doi.org/10.1002/pi.6135

30. Fan L., Tan Y., Amesimeku J., Yin Y., Wang C. A novel functional disperse dye doped with graphene oxide for improving antistatic properties of polyester fabric using one-bath dyeing method. *Textile Research Journal*. 2020;90(5-6):655-665. https://doi:10.1177/0040517519877464

31. Meng Z., Lu S., Zhang D., Liu Q., Chen X., Liu W., Ke Y. Grafting macromolecular chains on the surface of graphene oxide through crosslinker for antistatic and thermally stable polyethylene terephthalate nanocomposites. *RSC advances*. 2022;12(51):33329-33339. https://doi:10.1039/D2RA06725K

32. Li C., Liang T., Lu W., Tang C., Hu X., Cao M., Liang J. Improving the antistatic ability of polypropylene fibers by inner antistatic agent filled with carbon nanotubes. *Composites Science and Technology*. 2004; 64(13-14):2089-2096. https://doi:10.1016/j.compscitech.2004.03.010

33. Ma P.-C., Siddiqui N.A., Marom G., Kim J.-K. Dispersion and Functionalization of Carbon Nanotubes for Polymer-Based Nanocomposites: A Review. Compos. Part A. *Appl. Sci. Manuf*. 2010;41:1345-1367. https://doi:10.1016/j.compositesa.2010.07.003

34. Tanabi H., Erdal M. Effect of CNTs Dispersion on Electrical, Mechanical and Strain Sensing Properties of CNT/Epoxy Nanocomposites. Results Phys. 2019;12:486-503. https://doi.org/10.1016/j.rinp.2018.11.081

35. Tasis D., Tagmatarchis N., Bianco A., Prato M. Chemistry of Carbon Nanotubes. *Chem. Rev.* 2006; 106:1105-1136. https://doi:10.1021/cr050569o

36. Zhao X., Ye L. Structure and Mechanical Properties of Polyoxymethylene/Multi-Walled Carbon Nanotube Composites. Compos. Part B Eng. 2011; 42:926-933. https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2011.01.002

37. Skákalová V., Kaiser A.B., Dettlaff-Weglikowska U., Hrnčariková K., Roth S. Effect of Chemical Treatment on Electrical Conductivity, Infrared Absorption, and Raman Spectra of Single-Walled Carbon Nanotubes. *J. Phys. Chem. B*. 2005; 109:7174–7181. https://doi: 10.1021/jp044741o

38. Yan W., Shi M., Dong C., Liu L., Gao C. Applications of tannic acid in membrane technologies: A review. *Advances in Colloid and Interface Science*. 2020; 284:102267. https://doi:10.1016/j.cis.2020.102267

39. Liu L., Yu P., Wu M., Wu Q., Liu J., Yang J., Zhang J. Poly (tannin urethane)-stabilized multiwalled carbon nanotube aqueous dispersion for antistatic coating. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2021; 60(33):12353-12361. https://doi.org/10.1021/acs.iecr.1c02880

40. Wang Z., Liu C., Liu Z., Xiang H., Li Z., Gong Q. π-π Interaction enhancement on the ultrafast third-order optical nonlinearity of carbon nanotubes/polymer composites. *Chem. Phys. Lett*. 2005; 407:35–39. https://doi:10.1016/j.cplett.2005.03.038

41. Pilch-Pitera B., Czachor D., Kowalczyk K., Pavlova E., Wojturski J., Florczak Ł., Byczyński Ł. Conductive polyurethane-based powder clear coatings modified with carbon nanotubes. *Prog. Org. Coat*. 2019; 137:105367. https://doi:10.1016/j.porgcoat.2019.105367

42. Yun S.S., Shin D.H., Jang K.S. Influence of Ionomer and Cyanuric Acid on Antistatic, Mechanical, Thermal, and Rheological Properties of Extruded Carbon Nanotube (CNT)/Polyoxymethylene (POM) Nanocomposites. *Polymers*. 2022;14(9):1849. https://doi.org/10.3390/polym14091849

43. Long H., Harley-Trochimczyk A., Pham T., Tang Z., Shi T., Zettl A., Maboudian R. High surface area MoS_2/graphene hybrid aerogel for ultrasensitive NO_2 detection. *Advanced Functional Materials*. 2016;26(28):5158-5165. https://doi.org/10.1002/adfm.201601562

44. Canal-Rodríguez M., Arenillas A., Rey-Raap N., Ramos-Fernández G., Martín-Gullón I., Menéndez J.A. Graphene-doped carbon xerogel combining high electrical conductivity and surface area for optimized aqueous supercapacitors. *Carbon*. 2017;118:291-298. https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.03.059

45. Wen S., Wang Z., Zheng X., Wang X. Improved mechanical strength of porous chitosan scaffold by graphene coatings. *Materials Letters*. 2017; 186:17-20. https://doi.org/10.1016/j.matlet.2016.09.040

46. Yilmaz Dogan H., Altin Y., Bedeloğlu A.Ç. Fabrication and properties of graphene oxide and reduced graphene oxide reinforced Poly (Vinyl alcohol) nanocomposite films for packaging applications. *Polymers and Polymer Composites*. 2022;30. https://doi.org/10.1177/09673911221113328

47. Vieira L.D.S., dos Anjos E.G.R., Verginio G.E.A., Oyama I.C., Braga N.F., da Silva T.F., Passador F.R. A review concerning the main factors that interfere in the electrical percolation threshold content of polymeric antistatic packaging with carbon fillers as antistatic agent. *Nano Select*. 2022;3(2):248-260. https://doi.org/10.1002/nano.202100073

48. Zhao Y., Yao W., Wang Y., Wang Q., Lou F., Guo W. High-performance antistatic acrylic coating by incorporation with modified graphene. *Journal of Materials Research*. 2019;34(4):510-518. https://doi.org/10.1557/jmr.2018.436

49. Lotya M., King P. J., Khan U., De S., Coleman J. N. High-concentration, surfactant-stabilized graphene dispersions. *ACS nano*. 2010;4(6):3155-3162. https://doi.org/10.1021/nn1005304

50. Mohamed A., Ardyani T., Bakar S. A., Brown P., Hollamby M., Sagisaka M., Eastoe, J. Graphene-philic surfactants for nanocomposites in latex technology. *Advances in colloid and interface science.* 2016; 230:54-69. https://doi.org/10.1016/j.cis.2016.01.003

51. Tang C., Long G., Hu X., Wong K. W., Lau W. M., Fan M., Hui D. Conductive polymer nanocomposites with hierarchical multi-scale structures via self-assembly of carbon-nanotubes on graphene on polymer-microspheres. *Nanoscale*. 2014;6(14):7877-7888. https://doi.org/10.1039/c3nr06056j

52. Zhang S., Zhang D., Li Z., Yang Y., Sun M., Kong Z., Dong W. Polydopamine functional reduced graphene oxide for enhanced mechanical and electrical properties of waterborne polyurethane nanocomposites. Journal of Coatings *Technology and Research*. 2018;15(6):1333-1341. https://doi.org/10.1007/s11998-018-0082-3

53. Luo X., Zhong J., Zhou Q., Du S., Yuan S., Liu Y. Cationic reduced graphene oxide as self-aligned nanofiller in the epoxy nanocomposite coating with excellent anticorrosive performance and its high antibacterial activity. *ACS applied materials & interfaces*. 2018; 10(21):18400-18415. https://doi.org/10.1021/acsami.8b01982

54. Mirmohseni A., Azizi M., Dorraji M.S.S. Cationic graphene oxide nanosheets intercalated with polyaniline nanofibers: A promising candidate for simultaneous anticorrosion, antistatic, and antibacterial applications. *Progress in Organic Coatings*. 2020; 139:105419. https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2019.105419

55. Mirmohseni A., Azizi M., Dorraji M.S.S. Facile synthesis of copper/reduced single layer graphene oxide as a multifunctional nanohybrid for simultaneous enhancement of antibacterial and antistatic properties of waterborne polyurethane coating. *Progress in Organic Coatings*. 2019;131:322-332. https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2019.02.031

56. Abdel-Halim E.S., Abdel-Mohdy F.A., Al-Deyab S.S., El-Newehy M.H. Chitosan and monochlorotriazinyl-β-cyclodextrin finishes improve antistatic properties of cotton/polyester blend and polyester fabrics. Carbohydrate Polymers. 2010;82(1):202-208. https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.04.077

57. Li K., Fina A., Marrè D., Carosio F., Monticelli O. Graphite oxide nanocoatings as a sustaibale route to extend the applicability of biopolymer-based film. *Applied Surface Science*. 2020;522:146471. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.146471

58. Gao W., Dang Z.C., Liu F.S., Wang S., Zhang D.W., Yan M. X. Preparation of antistatic epoxy resin coatings based on double comb-like quaternary ammonium salt polymers. *RSC advances*. 2020;10(71):43523-43532. https://doi.org/10.1039/d0ra07479a

59. Bao L., Lei J., Wang J. Preparation and characterization of a novel antistatic poly (vinyl chloride)/quaternary ammonium based ion-conductive acrylate copolymer composites. *Journal of Electrostatics.* 2013; 71(6):987-993. https://doi.org/10.1016/j.elstat.2013.09.001

60. Yang W., Cao Y., Ju H., Wang Y., Jiang Y., Geng T. Amide Gemini surfactants linked by rigid spacer group 1, 4-dibromo-2-butene: Surface properties, aggregate and application properties. *Journal of Molecular Liquids.* 2021;326: 115339. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.115339

61. Fan Y., Shen J., Xu H. Synthesis and dilute aqueous solution properties of cationic antistatic surfactant functionalized with hydroxyl and ether groups. Tenside Surfactants Detergents. 2022. https://doi.org/10.1007/s00396-014-3233-9

62. Si J., Tang P. Influence of antistatic agent encapsulated into functionalized mesoporous silica on antistatic properties of polystyrene. *International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials.* 2018;67(12):745-753. https://doi.org/10.1080/00914037.2017.1376201

63. Kuo Y.C., Lee C.H., Rajesh R. Iron oxide-entrapped solid lipid nanoparticles and poly (lactide-co-glycolide) nanoparticles with surfactant stabilization for antistatic application. *Journal of Materials Research and Technology.* 2019; 8(1):887-895. https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2018.04.022

64. El-Dessouky H.M., Lawrence C.A. Nanoparticles dispersion in processing functionalized PP/TiO2 nanocomposites: distribution and properties. *Journal of Nanoparticle Research.* 2011;13(3):1115-1124. https://doi.org/10.1007/s11051-010-0100-6

65. Wang Y., Zhang C., Du Z., Li H., Zou W. Synthesis of silver nanoparticles decorated MWCNTs and their application in antistatic polyetherimide matrix nanocomposite. *Synthetic metals*. 2013; 182:49-55. https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2013.09.006

66. Li R., Si J., Tang P. Enhancement of electrostatic charge dissipation properties of polymers by a sustained-release effect of mesoporous silica nanoparticles. *Polymers for Advanced Technologies*. 2016;27(5):615-622. https://doi.org/10.1002/pat.3728

67. Kumar A.P., Depan D., Tomer N.S., Singh R.P. Nanoscale particles for polymer degradation and stabilization — trends and future perspectives. *Progress in polymer science*. 2009; 34(6):479-515. https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2009.01.002

68. Chiu C.W., Lin C.A., Hong P.D. Melt-spinning and thermal stability behavior of TiO2 nanoparticle/polypropylene nanocomposite fibers. *Journal of Polymer Research*. 2011;18(3):367-372. https://doi.org/10.1007/s10965-010-9426-0

69. Hassan M.M., Koyama K. Multifunctional acrylic fibers prepared via in-situ formed silver nanoparticles: Physicochemical, UV radiation protection, and antistatic properties. *Dyes and Pigments*. 2018;159:517-526. https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2018.07.013

70. Zhang J., Zuo J., Yuan W., Fu W., Zhang J., Wei C. Synthesis and characterization of silver nanoparticle-decorated coal gasification fine slag porous microbeads and their application in antistatic polypropylene composites. *Powder Technology*. 2022; 410:117891. https://doi.org/10.1016/j.powtec.2022.117891

71. Wasim M., Khan M.R., Mushtaq M., Naeem A., Han M., Wei, Q. Surface modification of bacterial cellulose by copper and zinc oxide sputter coating for UV-resistance/antistatic/antibacterial characteristics. *Coatings*. 2020;10(4):364. https://doi.org/10.3390/coatings10040364

72. Thennakoon C.A., Rajapakshe R.B.S.D., Rajapakse R.M.G., Rajapakse S. Anti-stain and durable superhydrophobic/antistatic dual functionality surface for fabric materials based on F-ZnO/TiO_2 composite. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 2022;101(3):529-538. https://doi.org/10.1007/s10971-022-05734-y

73. Mikhailov M.M., Goronchko, V.A. Changes in the Electrical Conductivity of Polypropylene Modified with Nanoparticles of Oxide Compounds. *Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*. 2022; 16(3):343-346. https://doi.org/10.1134/S1027451022030284

74. Yousefi E., Dolati A., Najafkhani H. Preparation of robust antistatic waterborne polyurethane coating. *Progress in Organic Coatings*. 2020;139: 105450. https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2019.105450

75. Shang Q., Hao S., Wang W., Fu D., Ma T. Preparation and characterization of antistatic coatings with modified BaTiO3 powders as conductive fillers. *Journal of adhesion science and technology*. 2013;27(24):2642-2652. https://doi.org/10.1080/01694243.2013.798926

76. Amde M., Liu J.F., Pang L. Environmental application, fate, effects, and concerns of ionic liquids: a review. *Environmental science & technology*. 2015;49(21):12611-12627. https://doi.org/10.1021/acs.est.5b03123

77. Coleman D., Gathergood N. Biodegradation studies of ionic liquids. Chemical Society Reviews. 2010;39(2):600-637. https://doi.org/10.1039/b817717c

78. Welton T. Ionic liquids in green chemistry. *Green Chemistry*. 2011;13(2):225-225. https://doi.org/10.1039/C0GC90047H

79. Sadjadi S. Magnetic (poly) ionic liquids: A promising platform for green chemistry. *Journal of Molecular Liquids*. 2021;323:114994. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.114994

80. Kapitanov I.V., Jordan A., Karpichev Y., Spulak M., Perez L., Kellett A., Gathergood N. Synthesis, self-assembly, bacterial and fungal toxicity, and preliminary biodegradation studies of a series of L-phenylalanine-derived surface-active ionic liquids. *Green Chemistry*. 2019; 21(7):1777-1794. https://doi.org/10.1039/C9GC00030E

81. Chiappe C., Marra A., Mele A. Synthesis and applications of ionic liquids derived from natural sugars. *Carbohydrates in sustainable development II*. 2010; 295: 177-195. https://doi.org/10.1007/128_2010_47

82. Gomes J.M., Silva S.S., Reis R.L. Biocompatible ionic liquids: fundamental behaviours and applications. *Chemical Society Reviews*. 2019;48(15):4317-4335. https://doi.org/10.1039/C9CS00016J

83. Chen J., Xie F., Li X., Chen L. Ionic liquids for the preparation of biopolymer materials for drug/gene delivery: a review. *Green Chemistry*. 2018;20(18):4169-4200. https://doi.org/10.1039/C9CS00016J

84. Mudzakir A., Jafarian M. B., Widyaningsih M., Nandiyanto A.B.D., Ragadhita R. Fatty Acid Based Ionic Liquids: A New Antistatic Agent For Floor Coating. *Moroccan Journal of Chemistry*. 2022;10:591-605. https://doi.org/10.48317/IMIST.PRSM/morjchem-v10i3.33146

85. Tsurumaki A., Iwata T., Tokuda M., Minami H., Navarra M.A., Ohno H. Polymerized ionic liquids as durable antistatic agents for polyether-based polyurethanes. *Electrochimica Acta*. 2019; 308:115-120. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.04.031

86. Tsurumaki A., Tajima S., Iwata T., Scrosati B., Ohno H. Evaluation of ionic liquids as novel antistatic agents for polymethacrylates. *Electrochimica Acta*. 2017; 248:556-561. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.07.181

87. Seki Y. O. L. D. A. Ş., Yıldız N., İnce M., Şengül S., Sever K., Sarıkanat M., Dikici, T. U. N. C. A. Y. The investigation of antistatic effects of 1-ethyl-2, 3-dimethylimidazolium ethyl sulphate for acrylic-based polymer film. *Plastics, Rubber and Composites*. 2016; 45(8):362-367. https://doi.org/10.1080/14658011.2016.1201258

88. Ueno K., Fukai T., Nagatsuka T., Yasuda T., Watanabe M. *Solubility of poly (methyl methacrylate) in ionic liquids in relation to solvent parameters*. Langmuir. 2014; 30(11): 3228-3235. https://doi.org/10.1021/la404797g

89. Kosiński S., Gonsior M., Krzyżanowski P., Rykowska I. New Hybrid Polyurea-Polyurethane Elastomers with Antistatic Properties and an Influence of Various Additives on Their Physicochemical Properties. *Molecules*. 2021;26(19):5778. https://doi:10.3390/molecules26195778

90. Stoppa A., Zech O., Kunz W., Buchner R. The Conductivity of Imidazolium-Based Ionic Liquids from (−35 to 195) °C. A. Variation of Cation's Alkyl Chain. *Journal of Chemical Engineering Data*. 2010; 55(5):1768–1773. https://doi.org/10.1021/je900789j

91. Rahman, M.B.A., Jumbri K., Basri M., Abdulmalek E., Sirat K., Salleh A.B. Synthesis and Physico-Chemical Properties of New Tetraethylammonium-Based Amino Acid Chiral Ionic Liquids. *Molecules*. 2010;15:2388–2397. https://doi.org/10.3390/molecules15042388

92. Liang X., Deng Y., Li S., Wu J., Zhang H., Zhang Z. Waterborne polyurethane-acrylate-polyaniline: Interfacial hydrogen bonding for enhancing the antistatic, damping, and mechanical properties. *Polymers for Advanced Technologies*. 2022; 33(9): 2667-2681. https://doi.org/10.1002/pat.5722

93. Zhu A., Wang H., Sun S., Zhang C. The synthesis and antistatic, anticorrosive properties of polyaniline composite coating. *Progress in Organic Coatings*. 2018;122:270-279. https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2018.06.004

94. Gao X., Chu F. *Fabrication of High Conductivity Polyurethane/Polyaniline Composite Coating Based on In-Situ Polymerization. In Advances in Graphic Communication, Printing and Packaging*. Springer, Singapore. 2019; 958-963. https://doi.org/10.1007/978-981-13-3663-8_129

95. Cao Y., Wang L., Gao Y., Sun T.J., Zhou Y., Hu H.Q., Dong X. Morphology and electric conductivity controlling of in situ polymerized poly (decamethylene dodecanoamide)/polyaniline composites. *Journal of Applied Polymer Science*. 2018;136(6):47041. https://doi.org/10.1002/app.47041

96. Jose B., Sambhudevan S., Shankar B. Mechanical and Conducting Properties of Polyaniline Doped Natural Rubber Nanocomposites. Materials Today: Proceedings. 2019; 18:4901-4905. https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.07.481

97. Mirmohseni A., Rastgar M., Olad A. PANI-chitosan-TiO_2 ternary nanocomposite and its effectiveness on antibacterial and antistatic behavior of epoxy coating. *Journal of Applied Polymer Science*. 2019;136(23):47629. https://doi.org/10.1002/app.47629

98. Mirmohseni A., Azizi M., Seyed Dorraji M.S.A promising ternary nanohybrid of Copper@ Zinc oxide intercalated with polyaniline for simultaneous antistatic and antibacterial applications. *Journal of Coatings Technology and Research*. 2019; 16(38):1411-1422. https://doi.org/10.1007/s11998-019-00223-4

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Юдаев Павел Александрович – ведущий инженер кафедры «Химическая технология пластических масс», Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия, yudaevpavel5@gmail.com, https://orcid.org/0000-0001-8562-4696

Тамбура Бакари – студент кафедры «Химическая технология пластических масс», Российский химико-технологический университет им Д.И. Менделеева, Москва, Россия, tamboura.bakary@yahoo.fr

Чистяков Евгений Михайлович – кандидат химических наук, доцент кафедры «Химическая технология пластических масс», Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия, ewgenijj@rambler.ru, https://orcid.org/0000-0001-6072-8982

ВКЛАД АВТОРОВ

Юдаев П.А. – написание исходного текста; итоговые выводы.

Тамбура Б. – создание рисунков.

Чистяков Е.М. – развитие методологии; доработка текста; итоговые выводы.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Статья поступила в редакцию 28.01.2023; одобрена после рецензирования 03.03.2023; принята к публикации 06.03.2023

APPLICATION OF NANOMATERIALS AND NANOTECHNOLOGIES IN CONSTRUCTION

Original article
https://doi.org/10.15828/2075-8545-2023-15-2-152-163

CC BY 4.0

Effect of Laser Modification on Composite Films with Nanodispersed SiO_2

Natalia I. Cherkashina*, **Vyacheslav I. Pavlenko**, **Andrey I. Gorodov**, **Daria A. Ryzhikh**, **Elena V. Forova**
Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov, Belgorod, Russia
* Corresponding author: e-mail: natalipv13@mail.ru

ABSTRACT: Introduction. This research is aimed at studying the effect of laser modification on composite films obtained on the basis of polyimide track (nuclear) membranes and filled with nanodispersed SiO_2; to change their optical and structural properties. **Materials and research methods.** Polyimide track (nuclear) membranes were used as a polymer matrix. Track diameter is 200 nm, membrane thickness is 25 μm. The tracks were filled with nanosized SiO_2 by hydrolysis of tetraethoxysilane in the presence of track membranes. For composite film surface modification, we used ytterbium pulsed fiber laser Minimarker 2-20 A4 PA. We studied the change in the surface microscopy of composite films, their optical density, IR-Fourier spectra and surface wettability depending on laser treatment. **Results and discussion.** The authors have found the possibility of creating a composite film based on a polyimide track (nuclear) membrane and nanodispersed SiO_2 by hydrolysis of tetraethoxysilane in the presence of a membrane. It is shown with the energy dispersive analysis method that silicon oxide has completely filled the pore volume of the track membrane. Laser modification of the composite material surface (composite film) leads to an increase in the contact angle of wetting from $\theta = 66.75 \pm 1.55°$ to $\theta = 101.52 \pm 3.03°$. Thus, the material acquires hydrophobic properties. Also, the laser films modification has a positive effect on the transmittance of the films, namely, this coefficient increases. The greatest change is observed in the infrared region of emitted spectrum, the average increase in transmission is +70.48%. **Conclusion.** The obtained results of the study are of great importance for understanding the mechanisms of creating composite films with improved optical properties, which can later be used to create composite films with desired optical properties for various applications.

KEYWORDS: composite film, track membrane, nanosized SiO_2, laser processing, optical properties, modification, contact angle of wetting.

ACKNOWLEDGMENTS: The study was funded by grant of the Russian Science Foundation No. 19-79-10064 (extension), https://rscf.ru/project/19-79-10064/ with equipment based on the Center for High Technologies of the BSTU named after V.G. Shukhov.

FOR CITATION: Cherkashina N.I., Pavlenko V.I., Gorodov A.I., Ryzhikh D.A., Forova E.V. Effect of Laser Processing on Composite Films with Nanodispersed SiO_2. *Nanotechnologies in construction.* 2023; 15(2): 152–163. https://doi.org/10.15828/2075-8545-2023-15-2-152-163. – EDN: HWIKQS.

INTRODUCTION

Polyimides are a class of high-performance polymers containing imide groups. Their advantages: high mechanical properties, thermal stability in a wide temperature range (from −250°C to +350°C), resistance to ultraviolet radiation and high chemical resistance [1–4]. Polyimides are useful in the aviation and space industries, nuclear power energy, electronics, solar cells, reflection devices, as mirror substrate material with a low surface density [5, 6]. From polymers, including polyimides, track membranes are made (translucent thin films with a smooth surface) [7, 8]. To obtain track (nuclear) membranes, a polymer film is exposed to irradiation with heavy accelerated ion beams and chemical etching; the pore size will depend on the intensity, energy, and selected etching modes [9–11]. Track membranes occupy a special place in the medicine [12–15]. Furthermore, track membranes are used for ultrafiltration, media concentration in industry, and for the creation of polymer nanocomposites [16–19].

However, track membranes have limited applicability in optics due to the low light transmittance in the visible region of 400–760 nm, as well as due to high moisture absorption associated with the features of the molecular structure, namely, the presence of hydrophilic imide rings [20, 21]. It determines the necessity of obtaining

© Cherkashina N.I., Pavlenko V.I., Gorodov A.I., Ryzhikh D.A., Forova E.V., 2023

modified polyimide membranes with a reasonable light transmittance, optical homogeneity, and a hydrophobic surface for creating optical systems [22]. Such a relevance is associated with the the technological progress. There is a growing demand for advanced materials. If we consider different polymeric materials, their properties are predetermined by their structure but for some areas they are not functional enough or do not fit the requirements, therefore their application may be limited. Thus, a new direction of composite materials creation is being developing with improved electrical, optical, thermal, mechanical and other properties. By integrating the filler into the pores of track membranes, a composite with the unique properties is obtained, which expands the scope of its application. Nanofillers fill the volume of the polymer due to such processes as polymerization, sol-gel method, mixing of solutions [23], electroforming [24], deposition, and ion exchange. Method depends on the desired result.

It is known that the use of nanofillers in almost any composites can improve the functional characteristics of the material. For example, it was shown in [25] that the introduction of carbon nanofibers in an amount of 1 mass % into a polypropylene matrix makes it possible to increase the bending strength by 22%, the tensile strength by 29%, and the impact strength by 23%. In another paper [26], on the example of bismaleimide/carbon nanotube nanocomposites, it was experimentally demonstrated that the deformation of carbon nanotube bundles (stretching) from 0 to 12% has led to increase in the elastic modulus of mentioned above nanocomposites from 118 to 293 GPa.

In China nanocomposite of polyvinyl alcohol and titanium (IV) isopropoxide has been developed [27]. The nanocomposite has a wide reconfigurable refractive index window of 1.65–1.95 at a wavelength of 550 nm. It has been established that the use of the developed antireflection films in perovskite solar cell modules increases the efficiency of energy conversion from 16.57% to 17.25%.

In Indian researchers have found that the nonlinear optical properties of MoS_2/polyvinyl alcohol nanocomposites can be controlled by changing the concentration of MoS_2 nanoparticles in the polymer matrix, as well as by sonicating a certain concentration at different times. It has been established that with an increase in the concentration of MoS_2 nanoparticles in the polymer matrix, self-focusing transforms into self-defocusing. It is shown in [28] that the introduction of silica filler leads to a significant decrease in the degradation of the optical properties of a polymer composite under the action of vacuum ultraviolet radiation. As nanofillers for polymer composites, both inorganic substances can be used: silica, clay, ceramics; and metals and their oxides: gold, silver, aluminum, iron, cobalt, etc., as well as organic materials, such as carbon nanotubes or graphene [29, 30]. Even though there are many studies on the preparation of composite films and nanofilms, including those based on polyimide [31–35], an effective method that completely avoids the aggregation of nanoparticles when it is introduced into a polymer, has not yet been identified.

In this research, we have obtained a polymer composite film based on a track membrane, which was filled with silica. We have determined also the possibility of increasing the light transmittance and improving the optical characteristics of the composite film by modifying its surface using laser processing. It is known that the modification with the energy impact of both ionizing radiation and laser processing affects the change in the surface of the processed material properties and allows us to create materials with desired (controlled) properties [36–41].

MATERIALS AND RESEARCH METHODS

The composite material was created on the basis of a polyimide track (nuclear) membrane. The pore diameter is 200 nm, the pore density is $5 \cdot 108$ cm^{-2}, the thickness of the polyimide membrane is 25 μm (producer it4ip, Belgium). Figure 1 shows SEM images of the original polyimide track (nuclear) membrane on which craters are visible - inlets and outlets, with random arrangement, from a single location to layering. The pores were filled with silica; for the hydrolysis reaction, the following reagents were used: tetraethoxysilane (TEOS) analytical grade TU 2637-187-44493179-2014, glacial acetic acid chemically pure GOST 61-75.

For filling the pores of the track membranes with hydrolysis products we used ultrasonic treatment – an ultrasonic bath TECHMANN® LABORANT model L-22 (manufactured by TEKMANN LLC, Russia). The operating parameters of the ultrasonic bath are presented in the Table 1.

To modify the surface of the composite film, Minimarker 2-20 A4 PA we used ytterbium pulsed fiber laser (manufactured by LLC Laser Center, Russia). The operating parameters are presented in the Table 2.

Based on the calculation of the reaction equation, the optimal ratios for the hydrolysis reaction were selected. The ratios are presented in the Table 3.

Samples were prepared as follows: track membranes 2×2 cm in size were lowered into weighing bottle and filled with tetraethoxysilane (TEOS) (Fig. 2a, Fig. 2b), further they were being exposed to ultrasound for 30 minutes (Fig. 2c). Further on, according to the Table 3, the rest of the components were added to the bottles, the reaction proceeded in an acidic medium (pH ≈ 3) in the presence of a catalyst, acetic acid. Then the samples were being kept in ultrasound for another 1.5 hours at a temperature of 60°C (Fig. 2d). After hydrolysis, the films were washed with distilled water, and large hydrolysis products were removed from the surface. The films were then dried at room temperature and subjected to high-energy laser action.

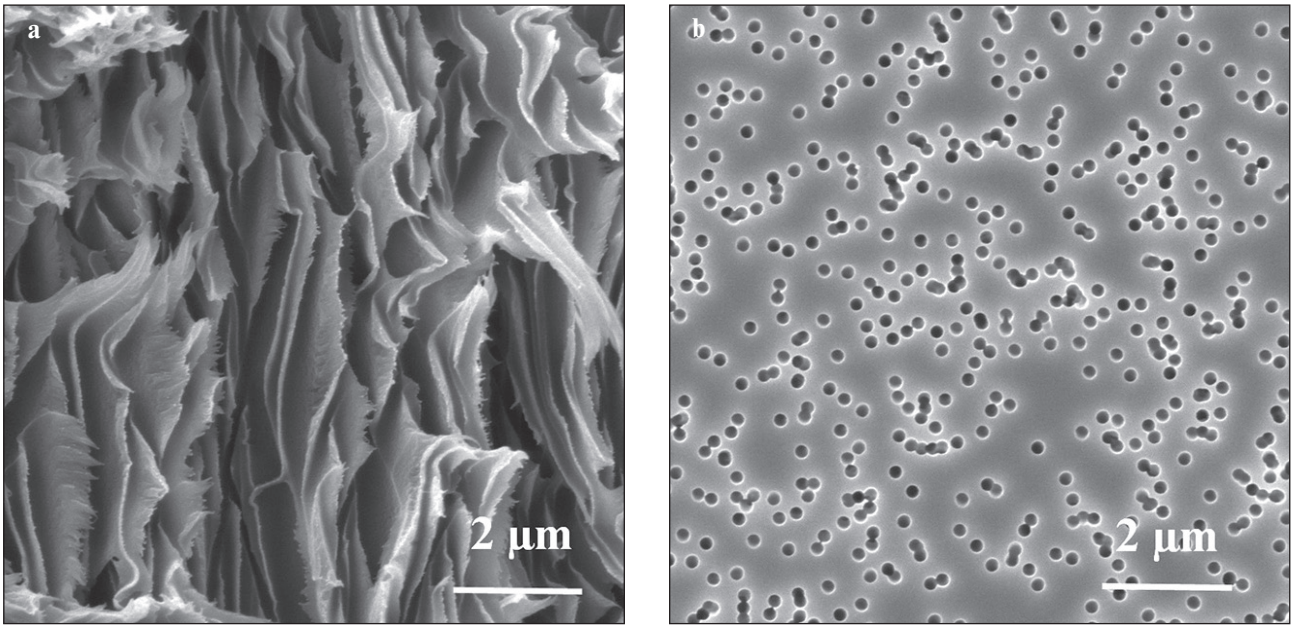


Fig. 1. **SEM images of a polyimide track (nuclear) membrane in section (a) and top view (b)**

Table 1
Operating parameters of the ultrasonic bath

Parameter	Value
Power, W	90–120
Frequency, kHz	37
Heating, W	120

Table 2
Laser operating parameters

Parameter	Value
Wavelength of the main radiation, nm	1064
Maximum output radiation power, W	20
Maximum energy in a radiation pulse, mJ	1.0

Table 3
Ratio of the components for the hydrolysis reaction

Nature of the catalyst	Ratio of the components with the sequence to their introduction into the solution (water and catalyst are added simultaneously)	
CH_3COOH	$(C_2H_5O)_4Si$, мл	H_2O, мл
	35	7

To study the effect of laser processing on composite film samples, 3 processing modes with different power parameters were selected. Modes are presented in the Table 4.

The first sample is unmodified composite film.

To measure the particle size in solution over time, a Zetatrac particle size analyzer (Microtrac Inc, USA) was used. To study the surface morphology of the films, a MIRA3 TESCAN scanning electron microscope (Tescan, Czech Republic) was used. The contact angle of wetting was determined by the sitting drop method using a Krüss DSA30 instrument (KrüssGmbH, Germany). To study changes in the light transmittance and optical density, a LEKI SS1207 spectrophotometer (MEDIORA, Finland) was used. A VERTEX 70 IR-Fourier spectrometer (Bruker Optik GmbH, Germany) was used to measure the optical transmission spectra and intra- and intermolecular interactions of silica and polymers.

RESULTS AND DISCUSSION

As the hydrolysis have been progressing, silica particles have been forming in the solution. At the start of the experiment, the particle size, on average, was 0.00283 μm (Fig. 3), which was 71 times smaller than the pore size. On the above mentioned we suggest that the hydrolysis products have entered the pores and particles continued to grow inside the tracks. This assumption was confirmed by the results of microscopy described below.

Over time, the growth of particles was continuing. The Fig. 4 shows the time point in which the particles have reached an average size of 0.1520 μm. Further, the

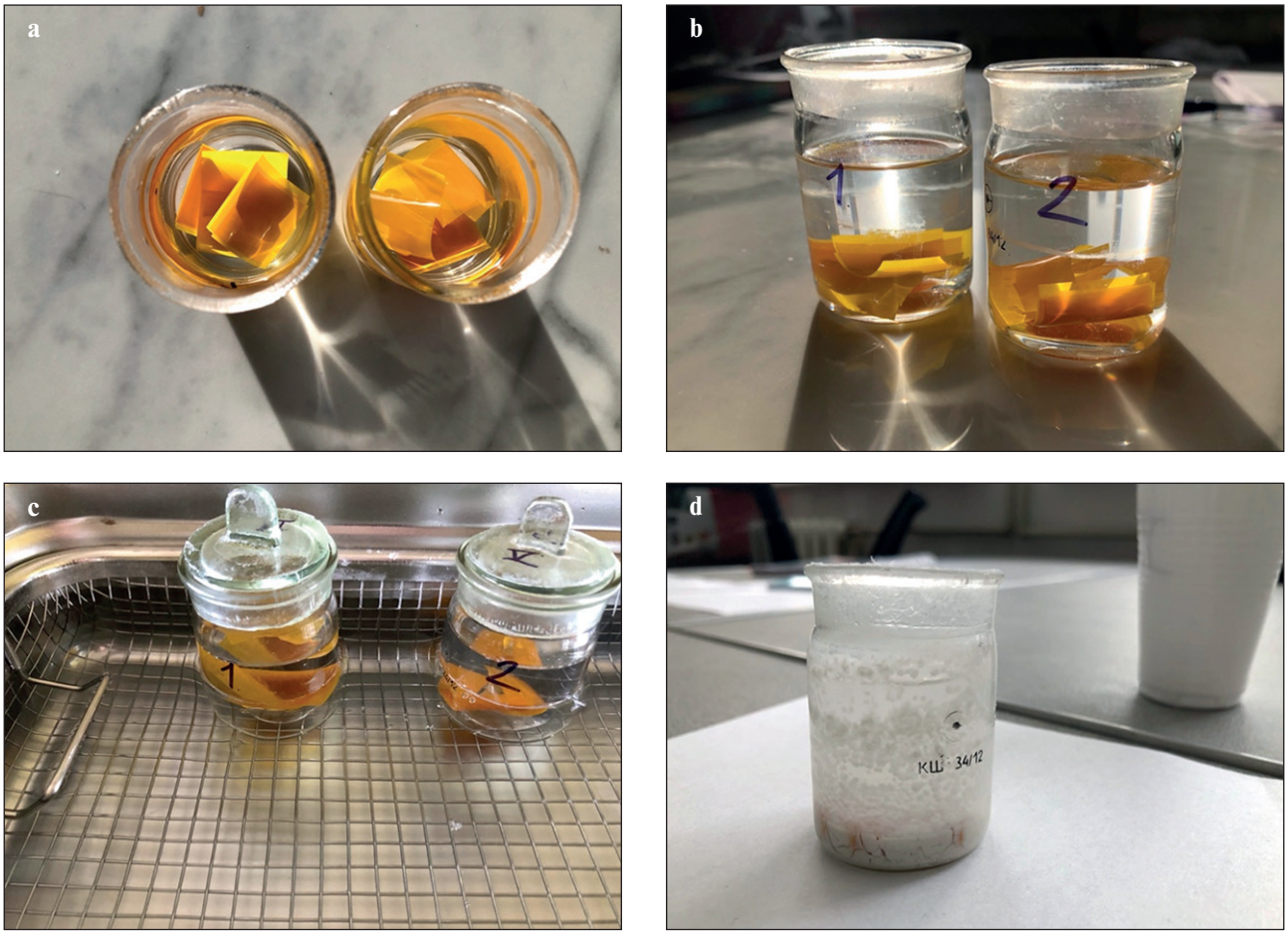


Fig. 2. **The process of hydrolysis. Sample preparation (a, b), hydrolysis process (c), hydrolysis result (d)**

Table 4
Laser sample processing modes

Sample	Number of passes	Power, %	Beam travel speed, mm/s	Modulation frequency, kHz	Pulse duration, ns
1	–	–	–	–	–
2	1	100	85	40	4
3	1	80	85	40	4
4	1	60	85	40	4

growth of the particles continued to an average size of 0.340 μm and 0.480 μm. Further on measurements were not carried out, since the particle size exceeded the pore size track membranes.

As mentioned above, hydrolysis was carried out at a temperature of 60°C due to the proven phenomena that with increasing temperature, the number of forming particles increases, and the reaction proceeds faster. This is explained by the fact that the process of particle formation consists of two stages: the period of induction formation of nuclei and their subsequent growth. During the induction period, there is an increase in concentration and polymerization into microparticles of molecular SiO_2, which directly depends on the reaction temperature. Since the hydrolysis reaction rate increases with temperature, the number of microparticles formed during this period also increases, therefore, the number of active collisions during their aggregation increases, which resulting in more formed nuclei. At the second stage, the size of the particles formed during the induction period increases, and there no new formed nuclei.

To study the surface morphology of composite films and their filling with nanosilica, we obtained the results of microscopy and analyzed them (Fig. 5).

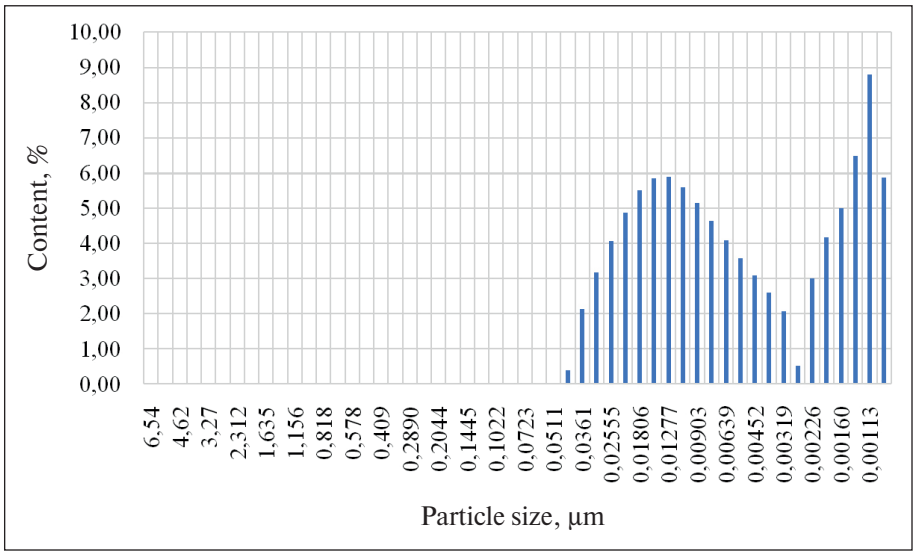


Fig. 3. **Forming particles size distribution at the beginning of the experiment**

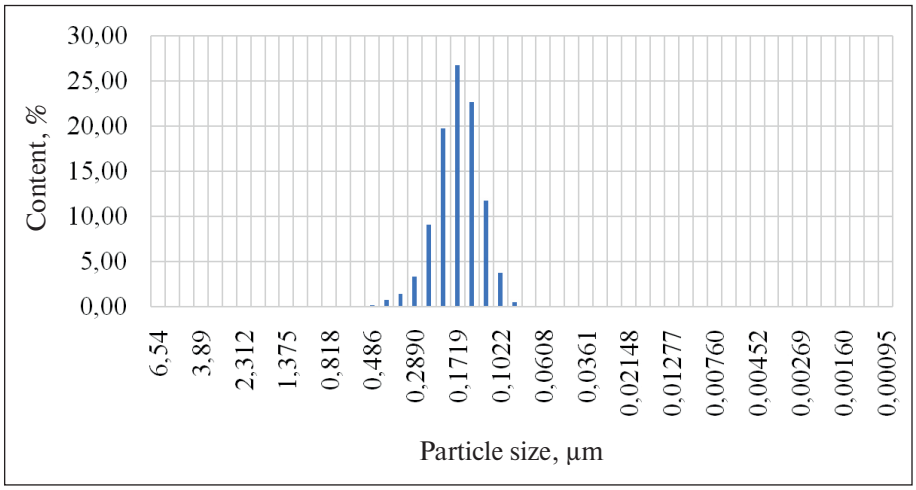


Fig. 4. **Forming particles size distribution in the middle of the experiment**

According to the SEM images in Figure 1, it can be seen that initially the film has clearly defined holes; the film tracks are hollow in the section. After hydrolysis in the presence of the film, one can observe the filling of tracks with silica (Fig. 5a). The film surface no longer has clearly defined holes, which indicates their filling (Fig. 5a–c). Figures 5 d-f show micrographs of composite membranes irradiated with laser in the second, third and fourth modes from Table 4. The pores of the membranes remain filled, they are not collapsed, silica fills the entire free volume of the tracks. As the laser is passing on, swelling can be observed on the membrane irradiated in the second mode along the beam path (Fig. 5d). A similar effect can also be observed for a film sample irradiated in regime 3 from Table 4 (Fig. 5e). However, as can be seen, the swelling of the membrane is less intense, this is due to the reduced power of impact on the composite film by 20%. Figure 5f shows a composite membrane modified with a laser in the 4th mode from the Table 4. The volume of the membrane is still filled, there are no visible changes, however, no swelling can be seen on the surface of the film, since the laser exposure power is reduced by 40%, in comparison with mode 2 (Fig. 5d).

Similarly, the confirmation that silicon oxide has filled the pore volume is the energy-dispersive analysis data presented in Figure 6. Figure 6 shows the cleavage of a composite track membrane and material's chemical composition, with the filling of the volume with silica.

Figures 7 and 8 show the light absorption spectra of the composite film. The spectra were taken for 4 samples: unmodified composite film and modified composite film laser-irradiated in the modes from the Table 4.

As can be seen from the graphs, the light transmittance of the modified samples has increased. The greatest

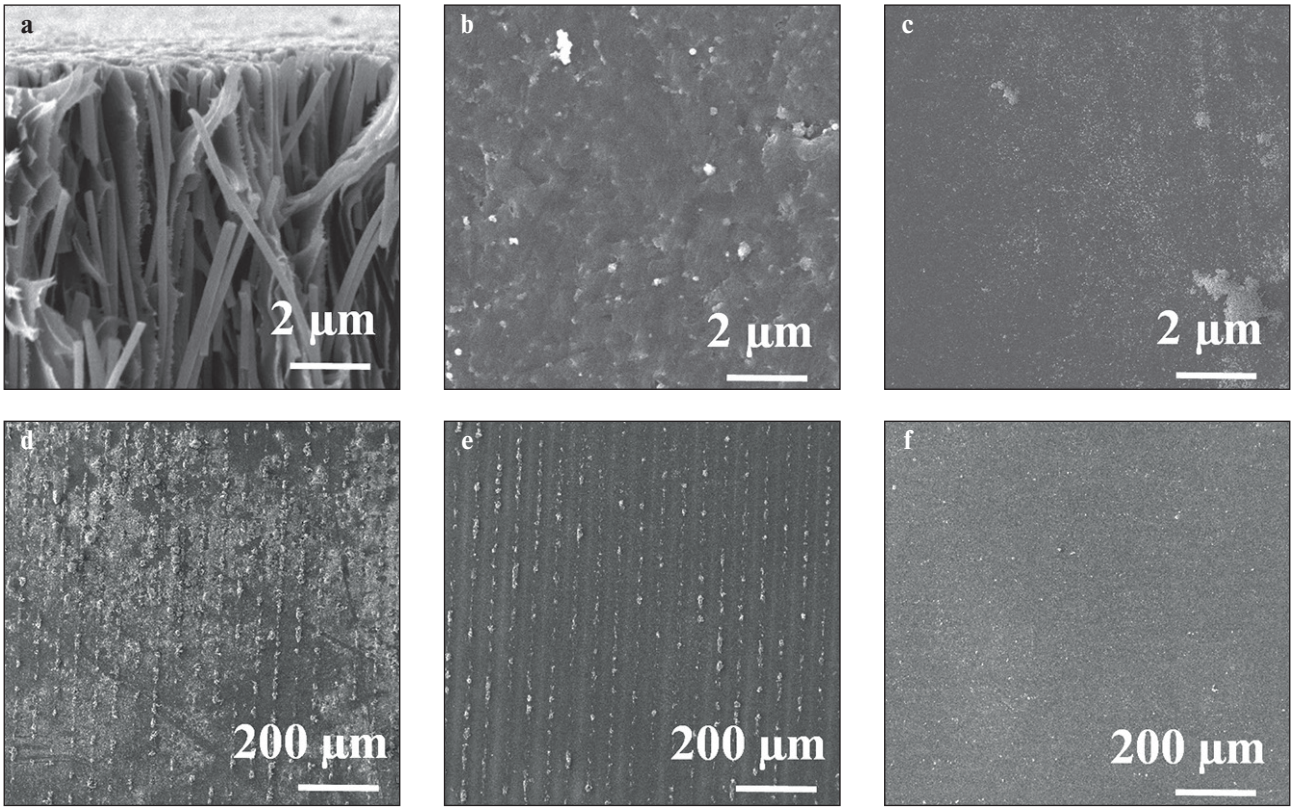


Fig. 5. **SEM images of unmodified (a-c) and laser-modified films (d) in mode 2, (e) in mode 3, (f) in mode 4**

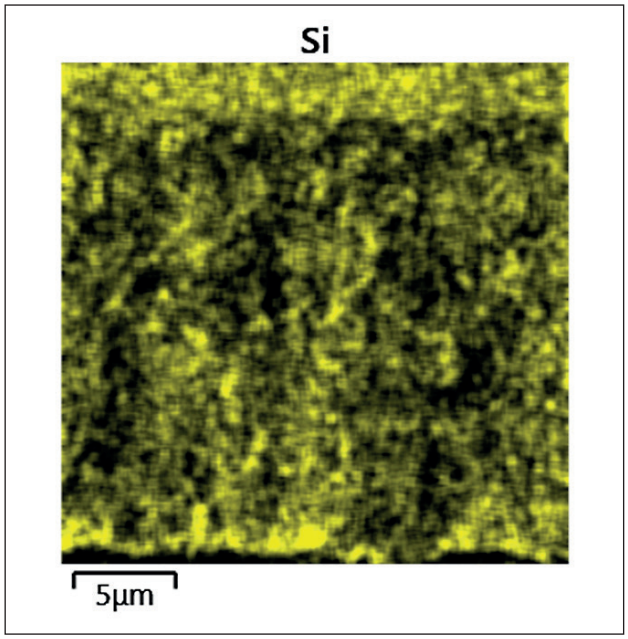


Fig. 6. **Energy-dispersive analysis data of composite film cleavage**

changes are observed in the visible and infrared spectrum from 500–1000 nm, and in the region of 330–500 nm there are almost no changes between the images – the light transmittance and optical density of the composite laser-exposed films are closer to the average values of the unmodified membrane.

The greatest changes between unmodified (sample 1) and modified (samples 2–4) composite films are observed at a wavelength of 960 nm, the light transmittance has increased by 92.53%. With decreasing the wavelength, the difference in transmittance is decreasing. The biggest difference at the wavelength of 1000 nm is + 89.97%, at the wavelength of 920 nm is + 82.61%, at 880 nm is + 66.92%, at 840 nm is + 62.82%, at 800 nm is +57.09%, at 760 nm is +41.44%.

The optical density of the modified composite films has decreased in comparison with the unmodified ones. The greatest decrease is observed at a wavelength of 960 nm, the optical density has decreased by 20.42%. At the wavelength of 1000 nm it has decreased by 20.39%, at 920 nm it has decreased by 18.60%, at 880 nm it has decreased by 15.86%, at 840 nm it has decreased by 14.62%, at 800 nm it has decreased by 13.08 %, at 760 nm it has decreased by 9.78%.

Figure 9 shows data of IR-spectra for unmodified by laser composite film and high-energy laser-modified film by exposure in the modes from the Table 4. Based on the data obtained, it can be seen that these images have a typical structure for polyimide. The diagram shows absorption bands at 1380–1780 cm^{-1}, which is characteristic of the

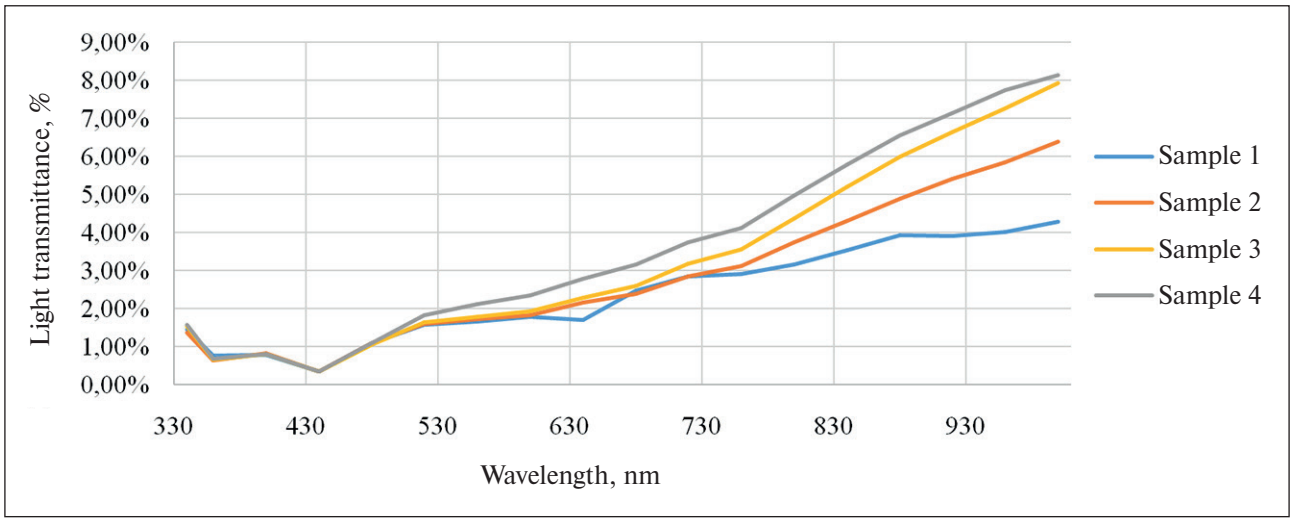


Fig. 7. **Light absorption spectra of composite films**

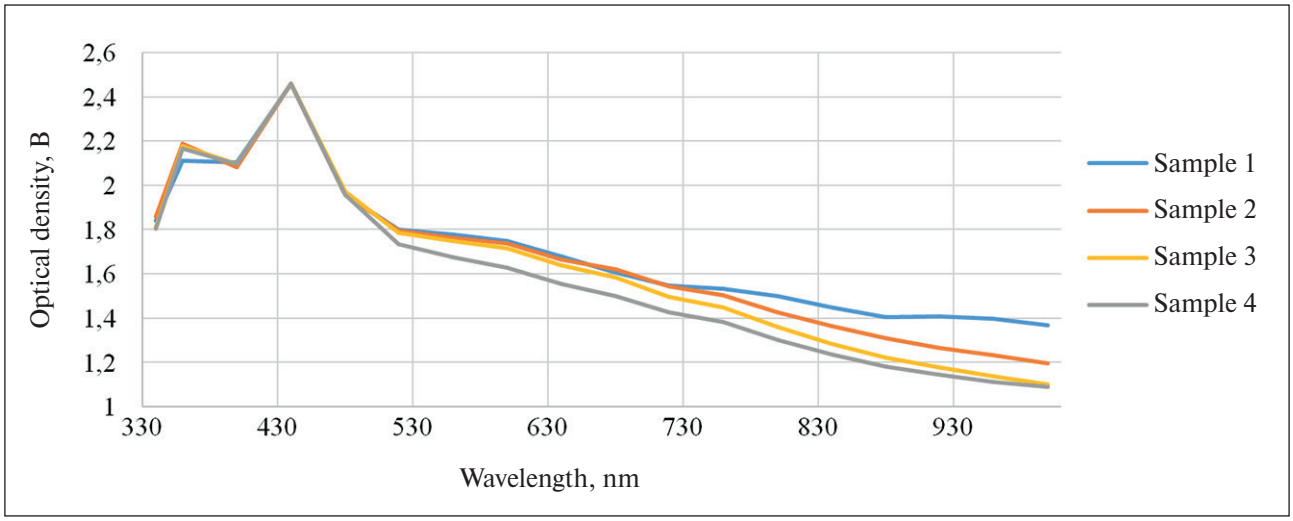


Fig. 8. **Light absorption spectra of composite films**

imide cycle and oscillation in chemical bonds of the C–N and C=O. A pronounced peak at 1728 cm^{-1} indicates the carbonyl group C=O. The peak at 876 cm^{-1} indicates C–H valence oscillation, and the peak at 1505 cm^{-1} is inherent in C=C valence oscillation.

The ester group is displayed on the Fourier-transform IR spectra as high-intensity bands: in the absorption interval of 1249–1276 cm^{-1} C–O; the peak at 1126 cm^{-1} indicates valence oscillation C–C(O)–O, this peak is also characteristic of organosilicon compounds and manifests itself when binding ethoxy functional group Si–O–C.

The region 3400–3500 cm^{-1} indicates the presence of bound hydroxyl groups (water).

Comparative analysis of spectra for laser-modified and laser-unmodified composite films has revealed that no new peaks were formed, and the intensity of the existing peaks has changed after composite films modification. There is a decrease in the intensity of the peak at 1728 cm^{-1} and an increase in the intensity of the peaks at 1388 cm^{-1}, 1247 cm^{-1}, 1170 cm^{-1}.

The wettability of the composite films was evaluated by a sitting drop method; wetting was carried out with distilled water and diiodomethane. As is known, polyimides are more hydrophilic than polymers, which is explained by the hydrophilic nature of the imide rings. The need to obtain polyimide membranes with reduced water absorption has been described above. The measuring results for the contact angle of wetting are presented in the Table 5. Figure 10 shows photographs of a water drop on composite films treated with high-energy laser radiation, according to the Table 4. The initial values are extrapolated to zero time.

An analysis of the data obtained shows a trend towards a decrease in the hydrophilicity of the composite film with

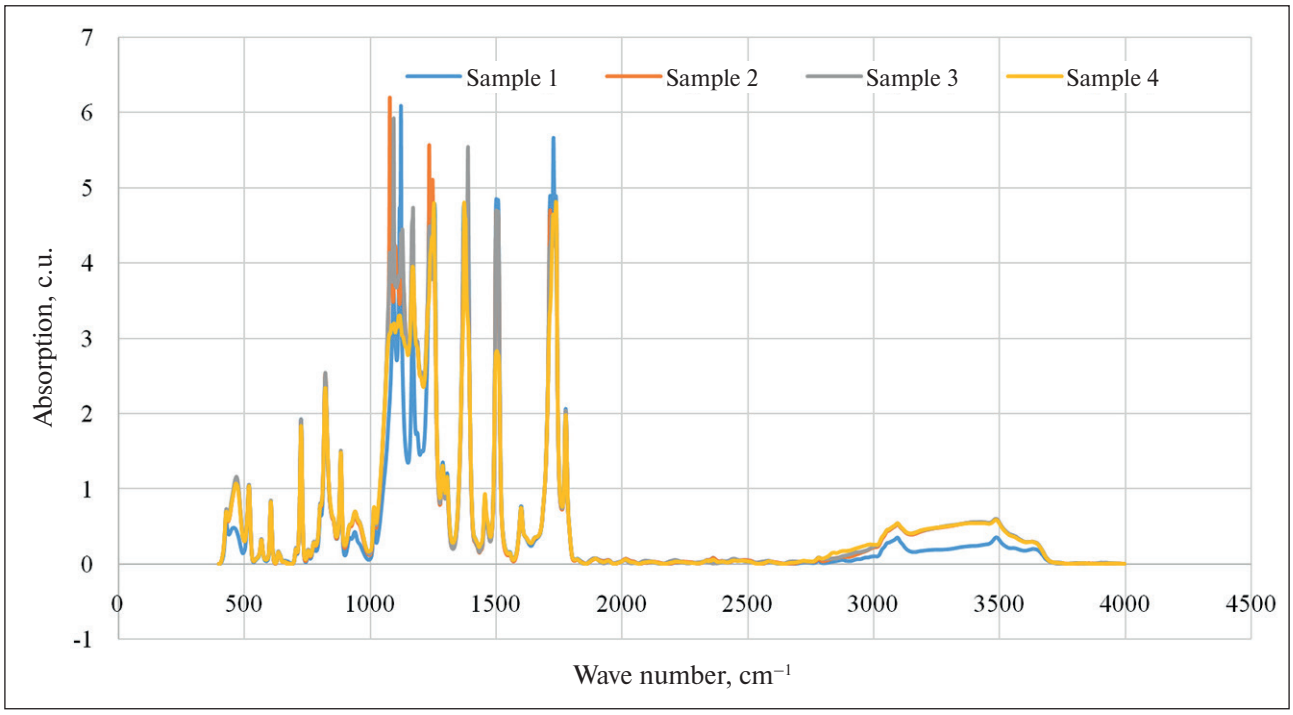


Fig. 9. **The Fourier-transform IR spectra of unmodified and laser-modified composite film**

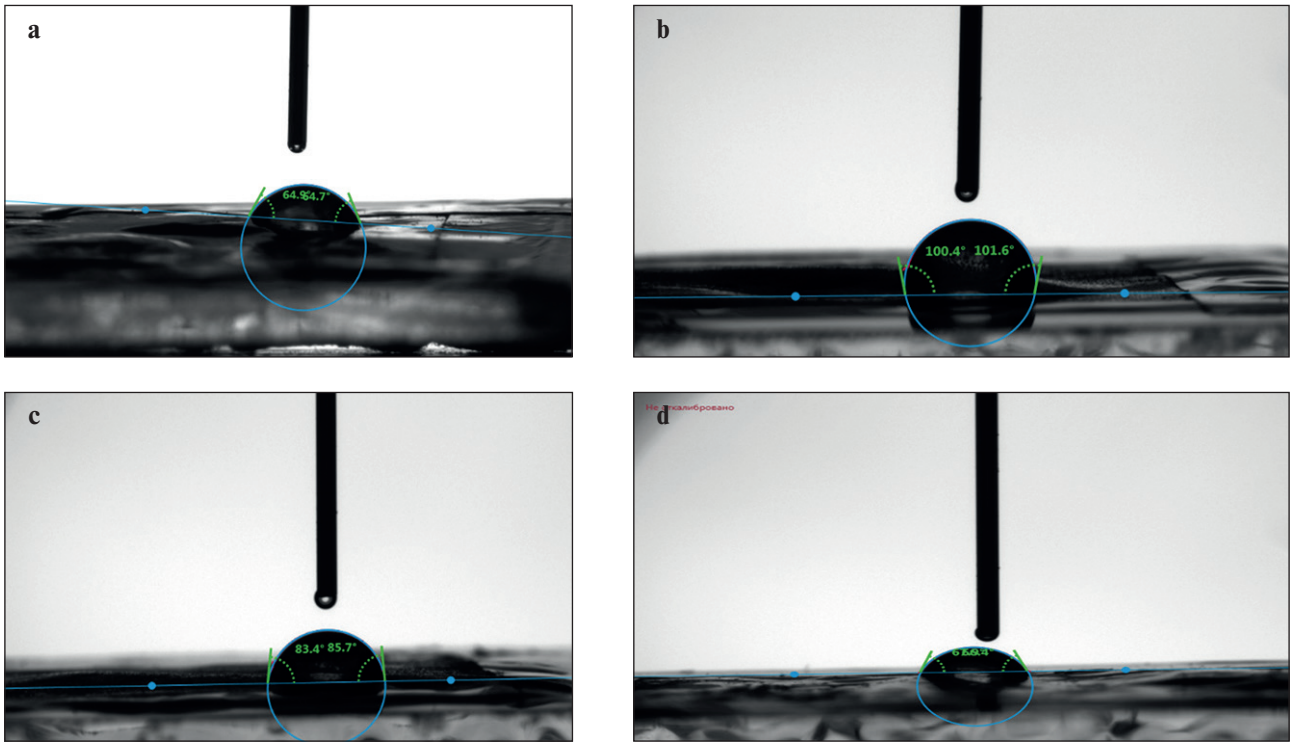


Fig. 10. **Photographs of a water drop on unmodified (a) and laser-modified composite film in mode 2 (b), in mode 3 (c), in mode 4 (d)**

an increase in the power of impact from 60% to 100%, with other characteristics being equal. The greatest difference in wettability was observed between an unmodified composite film ($\theta = 66.75 \pm 1.55^{o}$) and membrane irradiated at 100% power ($\theta = 101.52 \pm 3.03^{o}$). The hydrophilic properties of the sample were changed to hydrophobic.

Table 5
Data for contact angle of wetting with water and diiodomethane

Sample	Contact angle of wetting with water. ° (deg.)	Contact angle of wetting with diiodomethane. ° (deg.)
1	66.75 + 1.55	48.51 + 1.05
2	101.52 + 3.03	52.52 + 1.34
3	82.41 + 2.03	52.56 + 1.34
4	70.59 + 1.13	50.57 + 1.85

Thus, the sample irradiated in the second mode from the Table 4 showed an increase in hydrophobicity by 52.01% compared to the unmodified sample; the hydrophilicity of the sample 3 decreased by 23.46% compared to the initial one, and the hydrophilicity of the sample 4 decreased by 5 .75%. Data on the free surface energy, dispersed and polar phases are presented in the Table 6.

Surface energy is characterized as the energy of intermolecular interaction of particles at the phase separation boundary with particles of each contacting phase. As can be seen from the Table 6, the lower the free energy, the higher the value of the contact angle of wetting.

CONCLUSION

A composite polyimide film based on a polyimide track membrane filled with nanodispersed silicon oxide with improved optical characteristics and water absorption has been created. We have selected optimum modes of exposure to an ytterbium pulsed fiber laser, and have shown the dependence of the exposure power parameter on the properties of a composite film.

The surface modification of the composite material leads to an increase in the contact angle of wetting from $\theta = 66.75 \pm 1.55^{o}$ to $\theta = 101.52 \pm 3.03^{o}$. Thus, the material acquires hydrophobic properties.

In addition, the modification of films with a laser has a positive effect on the light transmittance of the films, which is increased. The greatest change is observed in the infrared region of emitted spectrum, the average increase in transmission is + 70.48%.

It is necessary to continue research to develop other modes of laser exposure in order to change the characteristics of the filled membrane, which will expand the scope of its application.

Table 6
Data on the free surface energy, dispersed and polar phases

Sample	Dispersed phase [mN/m]	Polar phase [mN/m]	Free surface energy [mN/m]
1	35.10 + 2.06	10.47 + 1.27	45.57 + 2.34
2	32.86 + 4.53	2.77 + 1.21	35.63 + 1.51
3	32.83 + 4.50	4.09 + 1.21	36.96 + 1.52
4	33.96 + 1.64	8.89 + 2.01	42.84 + 1.67

REFERENCES

1. Cherkashina N.I., Pavlenko V.I., Noskov A.V. Synthesis and property evaluations of highly filled polyimide composites under thermal cycling conditions from −190°C to +200°C. *Cryogenics*. 2019; 104: 102995. https://doi.org/10.1016/j.cryogenics.2019.102995

2. Zabegaeva O., Sapozhnikov D., Vygodsky Ya. Molecular composites based on polyimides. *High-molecular compounds*. 2020; 2: 186–199. https://doi.org/10.31857/S230811472002017X

3. Ma J., Liu X., Wang R., Lu C., Wen X., Tu G. Research Progress and Application of Polyimide-Based Nanocomposites. *Nanomaterials*. 2023; 13(4): 656. https://doi.org/10.3390/nano13040656

4. Malinský P, Romanenko O, Havránek V, Cutroneo M, Novák J, Štěpanovská E, Mikšová R, Marvan P, Mazánek V, Sofer Z, Macková A. Graphene Oxide and Polymer Humidity Micro-Sensors Prepared by Carbon Beam Writing. *Polymers*. 2023; 15(5): 1066. https://doi.org/10.3390/polym15051066

5. Yang S.-Y. (Ed.) Advanced Polyimide Materials: Synthesis, Characterization, and Applications ; Elsevier: Saint Louis, MI, USA; 2018.

6. Gouzman I., Grossman E., Verker R., Atar N., Bolker A., Eliaz N. Advances in Polyimide-Based Materials for Space Applications. *Adv Mater*. 2019; 31(18): 1807738. https://doi.org/10.1002/adma.201807738

7. Iwasa R., Suizu T., Yamaji H., Yoshioka T., Nagai K. Gas separation in polyimide membranes with molecular sieve-like chemical/physical dual crosslink elements onto the top of surface. *Journal of Membrane Science*. 2018; 550: 80-90. https://doi.org/10.1016/j.memsci.2017.12.064

8. Radzymińska-Lenarcik E, Pyszka I, Urbaniak W. The Use of Polymer Membranes for the Recovery of Copper, Zinc and Nickel from Model Solutions and Jewellery Waste. *Polymers*. 2023; 15(5): 1149. https://doi.org/10.3390/polym15051149

9. Kozlovskiy A., Borgekov D., Kenzhina I. et al. PET Ion-Track Membranes: Formation Features and Basic Applications. Nanocomposites, Nanostructures, and Their Applications. NANO 2018. Springer Proceedings in Physics. 2019; 221: 461-479. https://doi.org/10.1007/978-3-030-17759-1_31

10. Pe´py G., Boesecke P., Kuklin A., et al. Cylindrical nanochannels in ion-track polycarbonate membranes studied by small-angle X-ray scattering. *Applied Crystallography*. 2007; 40: 388-392. https://doi.org/10.1107/S0021889807000088

11. Tianji Ma, Jean-Marc Janot, Sebastien Balme Track-Etched Nanopore/Membrane: From Fundamental to Applications. *Small Methods*. 2020; 4 (9): 2000366. https://doi.org/10.1002/smtd.202000366

12. Jian-Xin Yang, Zhi-Bo He, Shi-Lun Guo Identification and harmfulness analysis of solid particles contained in medical injections and their removal by nuclear track membranes. *Perspectives in Science*. 2019; 12: 100399. https://doi.org/10.1016/j.pisc.2019.100399

13. Nana Jin, Li Xue, Ying Ding, Yingjia Liu, Fan Jiang, Ming Liao, Yanbin Li, Jianhan Lin A microfluidic biosensor based on finger-driven mixing and nuclear track membrane filtration for fast and sensitive detection of Salmonella. *Biosensors and Bioelectronics*. 2023; 220: 114844. https://doi.org/10.1016/j.bios.2022.114844

14. Zhi-Bo He, S.-L. Guo, Applications of Nuclear Track Membranes to Filtration of Medical Injections and Various Transfusions to Remove Solid Particles. *Physics Procedia*. 2015; 80: 131-134. https://doi.org/10.1016/j.phpro.2015.11.081

15. Bosykh E., Sokhoreva V., Pichugin V. Investigation of the possibility of using nuclear track membranes for ophthalmology. *Membranes and membrane technologies*. 2014; 4 (4): 267.

16. Calvo J.I., Bottino A., Capannelli G., Hernández A. Comparison of liquid–liquid displacement porosimetry and scanning electron microscopy image analysis to characterise ultrafiltration track-etched membranes. *Journal of Membrane Science*. 2004; 239 (2): 189-197. https://doi.org/10.1016/j.memsci.2004.02.038

17. Vinogradov I., Nechaev A., Rossow A. Composite membranes based on a track membrane and chitosan nanoframeworks. Science of Russia: Goals and objectives. *Collection of scientific papers based on the materials of the XXVII International Scientific and Practical Conference*. June 10, 2021. 2021; 152. https://doi.org/10.18411/sr-10-06-2021-26

18. Khlebnikov N.A., Polyakov E.V., Borisov S.V., Shepatkovskii O.P., Krasil'nikov V.N. Application of Nanocomposite Track Membranes for Electron Microscopy Samples Preparation. *Advanced Materials Research*. 2014; 1082: 51–56. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/amr.1082.51

19. Al Harby NF, El-Batouti M, Elewa MM. Prospects of Polymeric Nanocomposite Membranes for Water Purification and Scalability and their Health and Environmental Impacts: A Review. *Nanomaterials*. 2022; 12(20): 3637. https://doi.org/10.3390/nano12203637

20. Wu T., Dong J., Gan F., Fang Y., Zhao X., Zhang Q. Low dielectric constant and moisture-resistant polyimide aerogels containing trifluoromethyl pendent groups. *Applied Surface Science*. 2018; 440: 595–605. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.01.132

21. Yin J, Mao D, Fan B. Copolyamide-Imide Membrane with Low CTE and CME for Potential Space Optical Applications. *Polymers*. 2021; 13(7): 1001. https://doi.org/10.3390/polym13071001

22. Mao D., Lv G., Gao G., Fan B. Fabrication of polyimide films with imaging quality using a spin-coating method for potential optical applications. *Journal of Polymer Engineering*. 2019; 39(10): 917–925. https://doi.org/10.1515/polyeng-2019-0177

23. Jiang H., Xu L., Chen G.,Fang X. Aqueous Solution Blending Route for Preparing Flexible and Antistatic Polyimide/Carbon Nanotube Composite Films with Core-Shell Structured Polyimide/Graphene Microspheres. *Polym. Compos*. 2022; 43: 6062–6073.

24. Zhou X., Ding C., Cheng C., Liu S., Duan G., Xu W., Liu K., Hou H. Mechanical and Thermal Properties of Electrospun Polyimide/Rgo Composite Nanofibers Via in-Situ Polymerization and in-Situ Thermal Conversion. European *Polymer Journal*. 2020; 141: 110083. https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2020.110083

25. Mainnikova N., Yarmizina A., Trofimov D., Kostromina N., Kravchenko T., Yakovleva K. Investigation of the effect of carbon nanofillers on the properties of composites based on polypropylene. *Plastic masses*. 2020; 3-4: 23-25. https://doi.org/10.35164/0554-2901-2020-3-4-23-25

26. Kozlov G., Dolbin I. Comparative analysis of the effectiveness of carbon nanotubes and graphene in the reinforcement of polymer nanocomposites. *Journal of technical physics*. 2020; 62(8): 1240-1243. https://doi.org/10.21883/FTT.2020.08.49608.078

27. Huo M., Hu Y., Xue Q., Huang J, Xie G. Solution-Processed Large-Area Organic/Inorganic Hybrid Antireflective Films for Perovskite Solar Cell. *Molecules*. 2023; 28(5): 2145. https://doi.org/10.3390/molecules28052145

28. Pavlenko V.I., Zabolotny V.T., Cherkashina N.I., Edamenko O.D. Effect of vacuum ultraviolet on the surface properties of high-filled polymer composites. *Inorganic Materials: Applied Research*. 2014; 5(3): 219–223. https://doi.org/10.1134/S2075113314030137

29. Hsiao Y.-S., Chang-Jian C.-W., Uang T.-Y., Chen Y.-L.. Huang C.-W., Huang J.-H., Wu N.-J., Hsu S.-C., Chen C.-P. Lightweight Flexible Polyimide-Derived Laser-Induced Graphenes for High-Performance Thermal Management Applications. *Chemical Engineering Journal*. 2023; 451(3): 138656. https://doi.org /10.1016/j.cej.2022.138656

30. Pavlenko V.I., Cherkashina N.I. Synthesis of hydrophobic filler for polymer composites. *International Journal of Engineering and Technology*. 2018; 7(2): 493–495. https://doi.org /10.14419/ijet.v7i2.23.15341

31. Xing S., Pan Z. Wu X., Chen H., Lv X., Li P., Liu J., Zhai J. Enhancement of Thermal Stability and Energy Storage Capability of Flexible Ag Nanodot/Polyimide Nanocomposite Films Via in Situ Synthesis. *Journal of Materials Chemistry*. 2020; 8(36): 12607–12614. https://doi.org /10.1039/D0TC02516J

32. Yadav D., Borpatra G. M., Karki S., Ingole P.G. A Novel Approach for the Development of Low-Cost Polymeric Thin-Film Nanocomposite Membranes for the Biomacromolecule Separation. *ACS Omega*. 2022; 7(51): 47967–47985. https://doi.org /10.1021/acsomega.2c05861

33. Borpatra Gohain M., Karki S., Yadav D., Yadav A., Thakare N.R., Hazarika S., Lee H.K., Ingole P.G. Development of Antifouling Thin-Film Composite/Nanocomposite Membranes for Removal of Phosphate and Malachite Green Dye. *Membranes*. 2022; 12(8): 768. https://doi.org/10.3390/membranes12080768

34. Nam V.B., Shin J., Choi A., Choi H., Ko S.H., Lee D. High-Temperature, Thin, Flexible and Transparent Ni-Based Heaters Patterned by Laser-Induced Reductive Sintering on Colorless Polyimide. *Journal of Materials Chemistry*. 2021; 9(17): 5652–5661. https://doi.org/10.1039/D1TC00435B

35. Zhang Y., Ma Z., Ruan K., Gu J. Multifunctional Ti_3C_2Tx-(Fe_3O_4/Polyimide) Composite Films with Janus Structure for Outstanding Electromagnetic Interference Shielding and Superior Visual Thermal Management. *Nano Research*. 2022; 15(6): 5601–5609. https://doi.org/10.1007/s12274-022-4358-7

36. Jun Xu, Guojun Zhang, Congyi Wu, Weinan Liu, Tian Zhang, Yu Huang, Youmin Rong Organic solvent assisted laser processing of transparent polymer films based on the swelling and penetration behavior. *Optics & Laser Technology*. 2022; 150: 107937. https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2022.107937

37. Yastrebinsky R.N., Pavlenko V.I., Matukhin P.V., Cherkashina N.I., Kuprieva O.V. Modifying the surface of iron-oxide minerals with organic and inorganic modifiers. *Middle East Journal of Scientific Research*. 2013; 18(10): 1455–1462. https://doi.org/10.5829/idosi.mejsr.2013.18.10.7098

38. Anwer G., Acherjee B. Laser polymer welding process: Fundamentals and advancements. *Materials Today: Proceedings*. 2022; 61(1): 34-42. https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.03.307

39. Matyukhin P.V., Pavlenko V.I., Yastrebinsky R.N., Cherkashina N.I. The high-energy radiation effect on the modified iron-containing composite material. *Middle East Journal of Scientific Research*. 2013; 17 (9): 1343–1349. https://doi.org/10.5829/idosi.mejsr.2013.17.09.70100

40. Mishra L., Mishra D., Mahapatra T.R. Optimization of process parameters in Nd:YAG laser micro-drilling of graphite/epoxy based polymer matrix composite using Taguchi based Grey relational analysis. *Materials Today: Proceedings*. 2022; 62(14): 7467-7472. https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.03.501

41. Dahmen M., Vedder C., Baek S., Stollenwerk J. Dual-beam laser-based processing of tribological polymer coatings. *Procedia CIRP*. 2022; 11: 257-260. https://doi.org/10.1016/j.procir.2022.08.061

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

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

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

Andrey I. Gorodov – Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor, Department of «Theoretical and Applied Chemistry», Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov, Belgorod, Russia, gorodov-andreyy@mail.ru, https://orcid.org/0000-0002-5530-3282

Daria A. Ryzhikh – Jun. Res. Postgraduate student of the Department of «Theoretical and Applied Chemistry», Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov, Belgorod, Russia, sinebokd@mail.ru, https://orcid.org/0000-0002-8886-6022

Elena V. Forova – Research Engineer at the Research Laboratory «Development of scientific and technical foundations for the creation of polymer systems from renewable plant materials», Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov, Belgorod, Russia, unir.bstu@gmail.com https://orcid.org/0000-0001-7510-3547

CONTRIBUTION OF THE AUTHORS

Natalia I. Cherkashina – scientific guidance; setting up goals and objectives of the research; research results analysis; revision of the text.

Vyacheslav I. Pavlenko – experimental work planning; research results analysis; conclusions of the article.

Andrey I. Gorodov – development of the research methodology; research results analysis; graphical and tabular presentation of results.

Daria A. Ryzhikh – conducting the experimental part of the study; research results analysis; graphical and tabular presentation of the results; writing the original text of the article.

Elena V. Forova – literature review; conducting the experimental part of the study

The authors declare no conflicts of interests.

The article was submitted 28.02.2023; approved after reviewing 27.03.2023; accepted for publication 31.03.2023.

ПРИМЕНЕНИЕ НАНОМАТЕРИАЛОВ И НАНОТЕХНОЛОГИЙ В СТРОИТЕЛЬСТВЕ

Научная статья
УДК 661.682
https://doi.org/10.15828/2075-8545-2023-15-2-152-163

CC BY 4.0

Влияние лазерной обработки на композитные пленки с нанодисперсным SiO_2

Наталья Игоревна Черкашина*, Вячеслав Иванович Павленко, Андрей Иванович Городов, Дарья Александровна Рыжих, Елена Витальевна Форова

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

* Автор, ответственный за переписку: e-mail: natalipv13@mail.ru

АННОТАЦИЯ: Введение. Исследование направлено на изучение влияния лазерной обработки на композитные пленки, полученные на основе полиимидных трековых (ядерных) мембран и наполненных нанодисперсным SiO_2; на изменение их оптических и структурных свойств. **Материалы и методы исследования.** Полиимидные трековые (ядерные) мембраны использовались в качестве полимерной матрицы. Диаметр треков 200 нм, толщина мембраны 25 мкм. Заполнение треков нанодисперсным SiO_2 проводили путем гидролиза тетраэтоксисилана в присутствии трековых мембран. Для модифицирования поверхности композитной пленки использовали иттербиевый импульсный волоконный лазер Minimarker 2-20 A4 PA. Было изучено изменение микроскопии поверхности композитных пленок, их оптическая плотность, ИК-Фурье спектры и смачиваемость поверхности в зависимости от лазерной обработки. **Результаты и обсуждение.** Установлена возможность создания композитной пленки на основе полиимидной трековой (ядерной) мембраны и нанодисперсного SiO_2 путем гидролиза тетраэтоксисилана в присутствии мембраны. Методом энергодисперсионного анализа показано, что оксид кремния полностью заполнил объем пор трековой мембраны. Лазерное модифицирование поверхности композитного материала (композитной пленки) приводит к увеличению краевого угла смачивания от $\theta = 66{,}75 \pm 1{,}55°$ до $\theta = 101{,}52 \pm 3{,}03°$. Таким образом, материал приобретает гидрофобные свойства. Также модифицирование пленок лазером оказывает положительный эффект на коэффициент пропускания пленок, а именно данный коэффициент увеличивается. Наибольшие изменения наблюдаются в инфракрасной области излучения, средний прирост пропускания составляет +70,48%. **Заключение.** Полученные результаты исследования представляют важное значение для понимания механизмов создания композитных пленок с улучшенными оптическими свойствами, что в дальнейшем может быть использовано для создания композитных пленок с заданными оптическими свойствами для различных областей применений.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: композитная пленка, трековая мембрана, нанодисперсный SiO_2, лазерная обработка, оптические свойства, модифицирование, краевой угол смачивания.

БЛАГОДАРНОСТИ: Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 19-79-10064 (продление), https://rscf.ru/project/19-79-10064/ с использованием оборудования на базе Центра высоких технологий БГТУ им. В.Г. Шухова.

ДЛЯ ЦИТИРОВАНИЯ: Черкашина Н.И., Павленко В.И., Городов А.И., Рыжих Д.А., Форова Е.В. Влияние лазерной обработки на композитные пленки с нанодисперсным SiO_2 // Нанотехнологии в строительстве. 2023. Т.15, № 2. С. 152–163. https://doi.org/10.15828/2075-8545-2023-15-2-152-163. – EDN: HWIKQS.

ВВЕДЕНИЕ

Полиимиды – класс высокоэффективных полимеров, содержащих имидные группы. Их преимущества: высокие механические свойства, термостабильность в широком диапазоне температур (от −250°C до +350°C), устойчивость к ультрафиолетовому излучению и высокая химическая стойкость [1–4]. Полиимиды используются в авиационной и космической промышленности, ядерной энергетике, электронике, элементах солнечных батарей, устройствах отражения как зеркальный материал подложки с низкой плотностью поверхности [5, 6]. Из полимеров, в том числе полиимидов, изготавливаются трековые мембраны – полупрозрачные, тонкие пленки с гладкой поверхностью [7, 8]. Для получения трековых (ядерных) мембран полимерная пленка подвергается облучению пучками тяжелых ускоренных ионов и химическому травлению, размер пор будет зависеть от интенсивности, энергии

© Черкашина Н.И., Павленко В.И., Городов А.И., Рыжих Д.А., Форова Е.В. 2023

и выбираемых режимов травления [9–11]. Особое место занимают трековые мембраны в медицине [12–15]. Кроме того, трековые мембраны применяют для ультрафильтрации, концентрирования сред в промышленности и для создания полимерных нанокомпозитов [16–19].

Однако их применение в оптике ограничено из-за низкого коэффициента пропускания света в видимой области 400–760 нм, а также из-за высокого влагопоглощения, связанного с особенностями молекулярной структуры, а именно с наличием гидрофильных имидных колец [20, 21]. Выявляется необходимость получения модифицированных полиимидных мембран с хорошим коэффициентом пропускания света, оптической однородностью и гидрофобной поверхностью для создания оптических систем [22]. Такая актуальность связана с ростом технологического процесса. Растет спрос на материалы с расширенными характеристиками. Если рассматривать полимерные материалы по отдельности, то их свойства предопределены, и для некоторых областей они являются недостаточно функциональными или не подходят под требования, из-за чего их применение может быть ограничено. Поэтому развивается направление по созданию композитных материалов на их основе с новыми улучшенными электрическими, оптическими, тепловыми, механическими и другими свойствами.

С интегрированием наполнителя в поры трековых мембран получается композит с уникальными свойствами, что расширяет область его применения. Нанонаполнители заполняют объем полимера благодаря таким процессам, как полимеризация, золь-гель метод, смешение растворов [23], электроформирование [24], осаждение, ионный обмен. Метод зависит от желаемого конечного результата.

Известно, что применение нанонаполнителей практически в любых композитах позволяет повысить функциональные характеристики материала. Например, в работе [25] показано, что введение углеродных нановолокон в количестве 1 масс.% в полипропиленовую матрицу позволяет увеличить прочность при изгибе на 22%, прочность при разрыве – на 29%, а ударную вязкость – на 23%. В другой работе [26] на примере нанокомпозитов бисмалеимид/углеродные нанотрубки экспериментально продемонстрировано, что деформация жгутов углеродных нанотрубок (вытяжка) от 0 до 12% дает увеличение модуля упругости этих нанокомпозитов от 118 до 293 ГПа.

В Китае разработан нанокомпозит из поливинилового спирта и изопропоксида титана (IV) [27]. Нанокомпозит имеет широкое перестраиваемое окно показателя преломления – 1,65–1,95 на длине волны 550 нм. Установлено, что применение разработанных просветляющих пленок в перовскитных модулях солнечных элементов увеличивает эффективность преобразования энергии с 16,57 до 17,25%.

В Индии обнаружено, что нелинейные оптические свойства нанокомпозитов MoS_2/поливиниловый спирт можно регулировать, изменяя концентрацию наночастиц MoS_2 в полимерной матрице, а также обрабатывая ультразвуком определенную концентрацию в разное время. Установлено, что с увеличением концентрации наночастиц MoS_2 в полимерной матрице самофокусировка трансформируется в самодефокусировку.

В работе [28] показано, что введение кремнеземистого наполнителя приводит к значительному снижению деградации оптических свойств полимерного композита под действием вакуумного ультрафиолетового излучения.

В качестве нанонаполнителей для полимерных композитов могут применяться как неорганические вещества: кремнезем, глина, керамика – так и металлы и их оксиды: золото, серебро, алюминий, железо, кобальт и прочее, а также органические материалы, например, углеродные нанотрубки или графен [29, 30].

Несмотря на то, что исследованиям по получению композитных пленок и нанопленок, в том числе на основе полиимида, посвящено много работ [31–35], до настоящего времени не выявлен эффективный способ, позволяющий полностью избежать агрегации наночастиц при введении его в полимер.

В данном исследовании получена полимерная композитная пленка на основе трековой мембраны, которая заполнялась кремнеземом. А также исследована возможность повышения коэффициента пропускания и улучшения оптических характеристик композитной пленки путем модифицирования ее поверхности с использованием лазерной обработки. Известно, что модифицирование с использованием энергетического воздействия как ионизирующего излучения, так и лазерной обработки влияет на изменение свойств поверхности обрабатываемого материла и позволяет создавать материалы с заданными (регулируемыми) свойствами [36–41].

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Композитный материал создавался на основе полиимидной трековой (ядерной) мембраны. Диаметр пор – 200 нм, плотность пор – $5 \cdot 10^8$ см$^{-2}$, толщина полиимидной мембраны 25 мкм (производитель it4ip, Бельгия). На рис. 1 представлены СЭМ-изображения исходной полиимидной трековой (ядерной) мембраны, на которой видны кратеры – входные и выходные отверстия, имеющие произвольное расположение, от одиночного расположения до наслоения. Поры наполняли кремнеземом, для протекания ре-

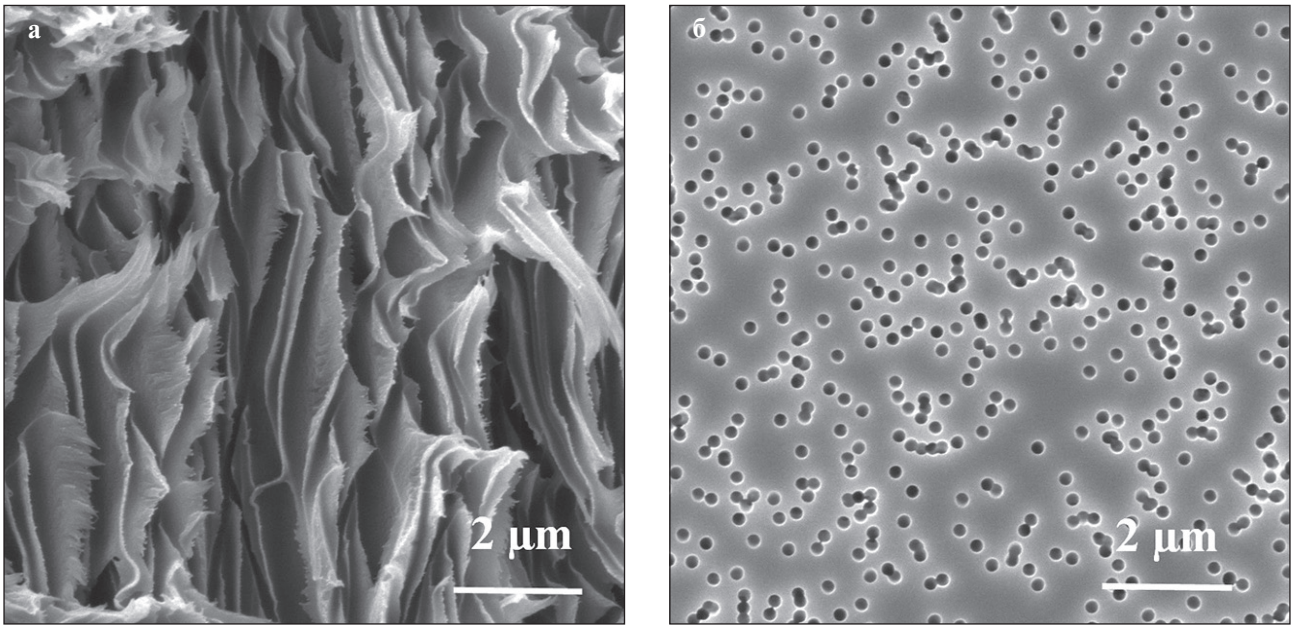


Рис. 1. **СЭМ-изображения полиимидной трековой (ядерной) мембраны в разрезе (а) и вид сверху (б)**

акции гидролиза использовались реактивы: тетраэтоксисилан (ТЭОС) чда ТУ 2637-187-44493179-2014, уксусная кислота ледяная хч ГОСТ 61-75.

Для заполнения пор трековых мембран продуктами гидролиза использовали ультразвуковую обработку. Для этого применяли ультразвуковую ванну TECHMANN® LABORANT модель L-22 (производитель ООО «ТЭКМАНН», Россия). Параметры работы ультразвуковой ванны представлены в табл. 1.

Для модифицирования поверхности композитной пленки использовали иттербиевый импульсный волоконный лазер Minimarker 2-20 A4 PA (производитель ООО «Лазерный Центр», Россия). Параметры работы лазера представлены в табл. 2.

На основании расчета уравнения реакции были подобраны оптимальные соотношения для протекания реакции гидролиза, соотношения представлены в табл. 3.

Образцы готовили следующим образом: трековые мембраны размером 2×2 см опускали в бюксы и заливали тетраэтоксисиланом (ТЭОС) (рис. 2а, рис. 2б), далее производилось воздействие ультразвуком в течение 30 минут (рис. 2в). После в бюксы, согласно табл. 3, добавляли остальные компоненты, реакция протекала в кислой среде (pH ≈ 3) в присутствии катализатора –уксусной кислоты. После образцы выдерживали в ультразвуке еще 1,5 часа при температуре 60°С (рис. 2г). После проведения гидролиза пленки промывались дистилированной водой, с поверхности удалялись крупные продукты гидролиза. Далее пленки высушивали при комнатной температуре и подвергали высокоэнергетическому лазерному воздействию.

Таблица 1
Параметры работы ультразвуковой ванны

Параметр	Значение
Мощность, Вт	90–120
Частота, КГц	37
Нагрев, Вт	120

Таблица 2
Параметры работы лазера

Параметр	Значение
Длина волны основного излучения, нм	1064
Максимальная выходная мощность излучения, Вт	20
Максимальная энергия в импульсе излучения, мДж	1,0

Таблица 3
Соотношения компонентов для реакции гидролиза

Природа катализатора	Соотношения компонентов, с учетом последовательности их введения в раствор (вода и катализатор добавляются одновременно)	
CH_3COOH	$(C_2H_5O)_4Si$, мл	H_2O, мл
	35	7

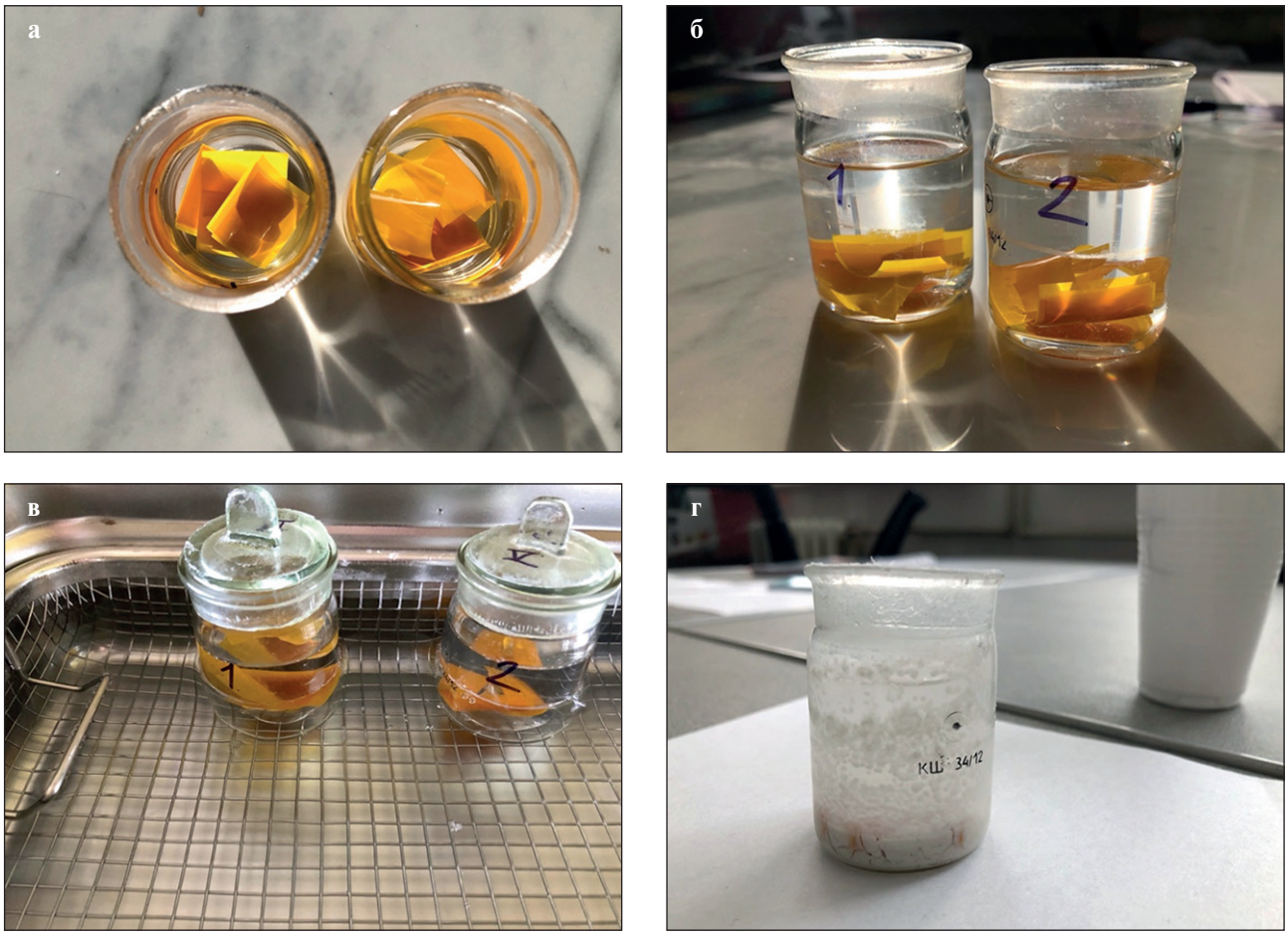


Рис. 2. **Процесс протекания гидролиза. Подготовка проб (а, б), процесс гидролиза (в), результат гидролиза (г)**

Таблица 4
Режимы обработки образцов лазером

Образец	Кол-во проходов	Мощность,%	Скорость перемещения луча, мм/с	Частота модуляции ,кГц,	Длительность импульса, нс
1	–	–	–	–	–
2	1	100	85	40	4
3	1	80	85	40	4
4	1	60	85	40	4

Для исследования воздействия лазера на образцы композитной пленки были подобраны 3 режима обработки с разными параметрами мощности. Режимы представлены в табл. 4.

Первый образец – немодифицированная композитная пленка.

Для измерения размера частиц в растворе с течением времени использовали анализатор размера частиц Zetatrac (Microtrac Inc, США).

Для исследования морфологии поверхности пленок использовали сканирующий электронный микроскоп MIRA3 TESCAN (Tescan, Чехия).

Краевой угол смачивания определяли методом сидячей капли с использованием прибора Krüss DSA30 (KrüssGmbH, Германия).

Для исследования изменений коэффициента пропускания и оптической плотности использовали прибор Спектрофотометр LEKI SS1207 (MEDIORA, Финляндия).

Для измерения оптических спектров пропускания, внутри- и межмолекулярного взаимодействия кремнезема и полимеров применялся ИК-Фурье спектрометр VERTEX 70 (Bruker Optik GmbH, Германия).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

По мере протекания гидролиза в растворе образовывались частицы оксида кремния. В начале эксперимента размер частиц, в среднем, составлял 0,00283 мкм (рис. 3), что меньше, чем размер пор в 71 раз, это позволяет предположить, что продукты гидролиза зашли в поры и продолжили рост частиц внутри треков. Данное предположение подтверждают результаты микроскопии, описанные ниже.

С течением времени рост частиц продолжается, на графике представлен момент времени достижения частицами среднего размера 0,1520 мкм, рис. 4. Далее рост частиц продолжался до среднего размера частиц 0,340 мкм и 0,480 мкм, после измерения не проводились, так как размер частиц превысил размер пор трековых мембран.

Как было указанно выше, гидролиз проводили при температуре 60°С, это связано с доказанными явлениями того, что при увеличении температуры количество образующихся частиц увеличивается, а реакция протекает быстрее. Это объясняется тем, что процесс образования частиц состоит из двух стадий: периода индукционного формирования зародышей и их роста в последующем. В индукционный период осуществляется прирост концентрации и полимеризация в микрочастицы молекулярного SiO_2, что напрямую зависит от температуры протекания реакции. Так как скорость протекания реакции гидролиза растет с увеличением температуры, то и число микрочастиц, образовавшихся в этот период, увеличивается, следовательно, возрастает количество активных соударений при их агрегации, а значит формируется больше зародышей. На второй стадии происходит рост размеров частиц, сформированных в индукционный период, новых зародышей не образуется.

Для исследования морфологии поверхности композитных пленок и их заполнения нанокремнеземом были получены и проанализированы результаты микроскопии (рис. 5).

По данным СЭМ-изображений, из рис. 1 видно, что изначально пленка имеет четко выражен-

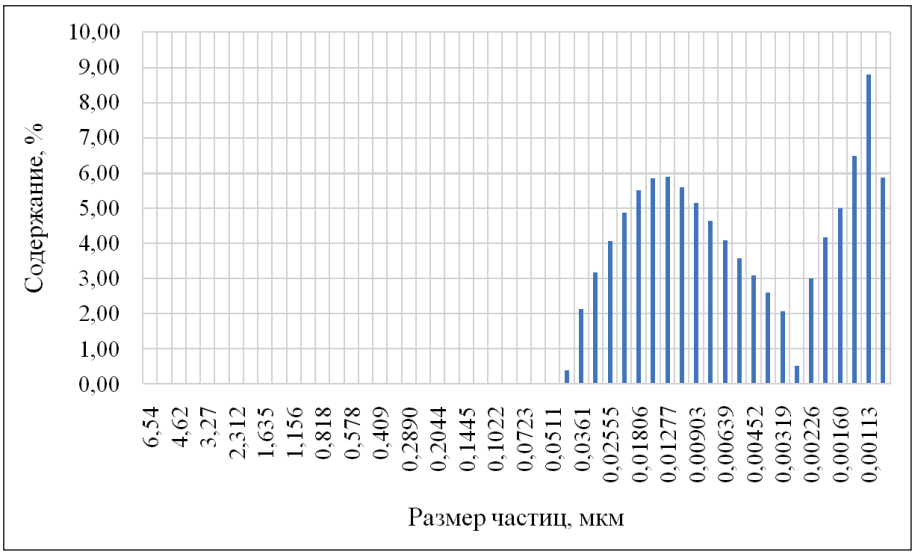


Рис. 3. **Распределение образующихся частиц по размеру в начале эксперимента**

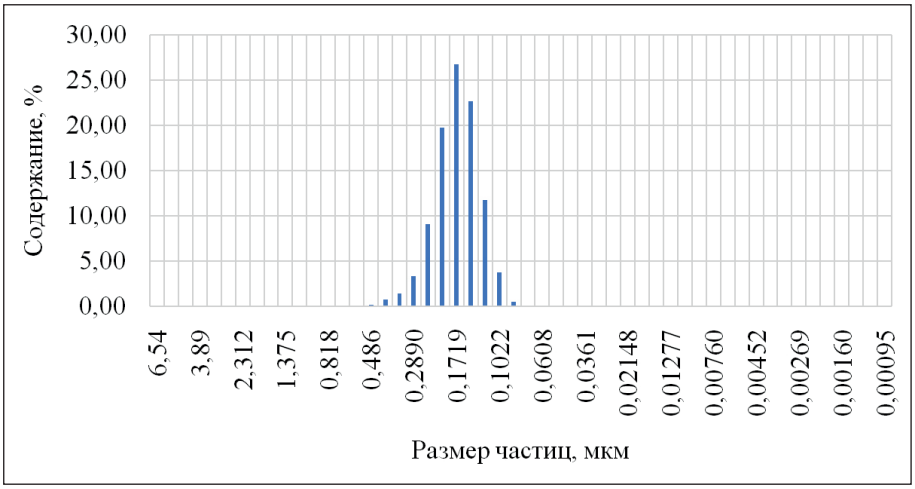


Рис. 4. **Распределение образующихся частиц по размеру в середине эксперимента**

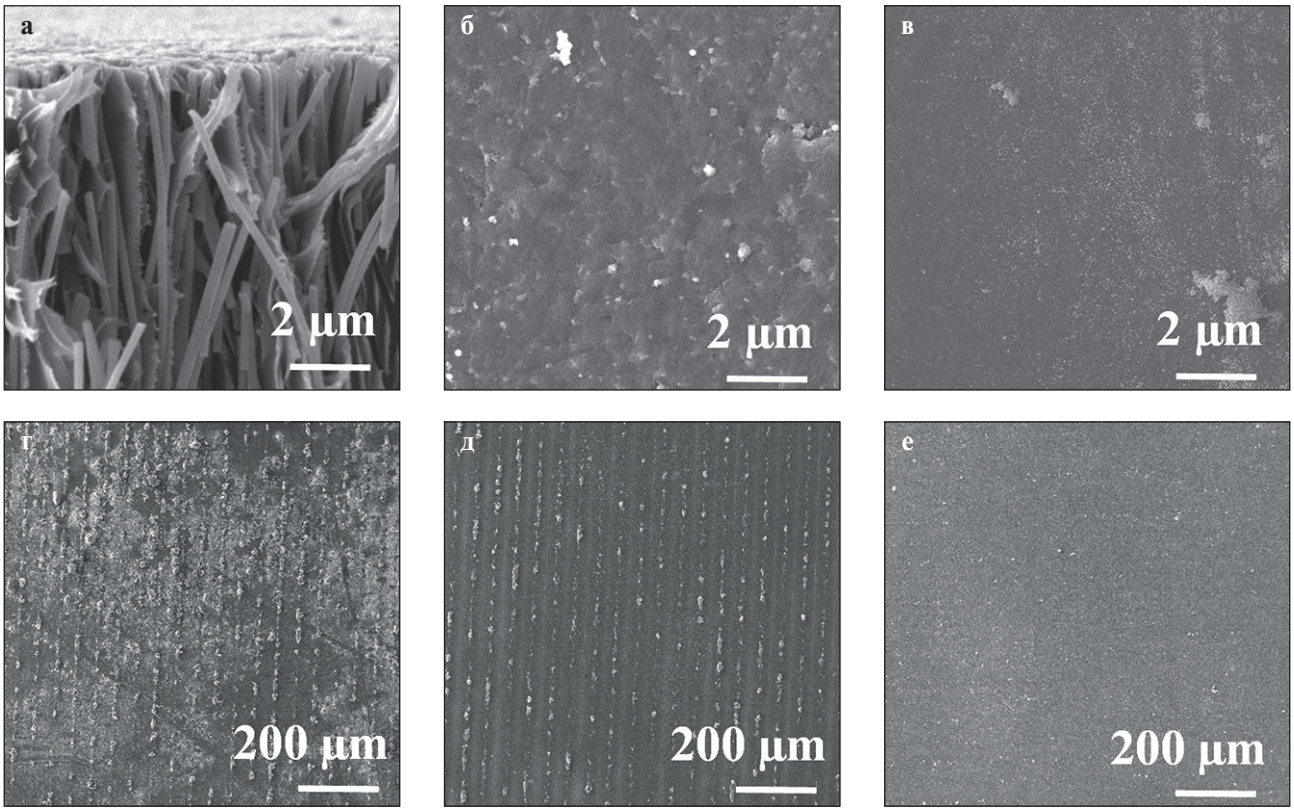


Рис. 5. **СЭМ-изображения немодифицированных (а–в) и модифицированных лазером пленок (г) на режиме 2, (д) на режиме 3, (е) на режиме 4**

ные отверстия, в разрезе треки пленки полые. После проведения гидролиза в присутствии пленки можно наблюдать заполнение треков кремнеземом (рис. 5а). Поверхность пленки больше не имеет четко выраженных отверстий, что свидетельствует о их заполнении (рис. 5а–в). На рисунках 5 г–е представлены микрофотографии композитных мембран, облученных лазером, на втором, третьем и четвертом режиме из табл. 4. Поры мембран остаются заполненными, не разрушаются, кремнезем заполняет весь свободный объем треков. По мере прохода лазера на мембране, облученной на втором режиме, можно наблюдать вспучивания по траектории луча (рис. 5г). Схожий эффект можно наблюдать и у образца пленки, облученного на 3 режиме из табл. 4 (рис. 5д). Однако, как можно видеть, вспучивание мембраны менее интенсивное, это связанно с уменьшенной мощностью воздействия на композитную пленку на 20%. На рис. 5е изображена композитная мембрана, модифицированная лазером на 4-м режиме из табл. 4. Объем мембраны так же остается заполненным, видимых изменений нет, однако на поверхности пленки можно заметить отсутствие вспучиваний, так как мощность воздействия лазера была снижена на 40%, в сравнении с режимом 2 (рис. 5г).

Также подтверждением того, что оксид кремния полностью заполнил объем пор, являются данные энергодисперсионного анализа, представленного на рис. 6. На рис. 6 изображение скола композитной трековой мембраны, отражающей химический состав материала, на котором показано заполнение объема кремнеземом.

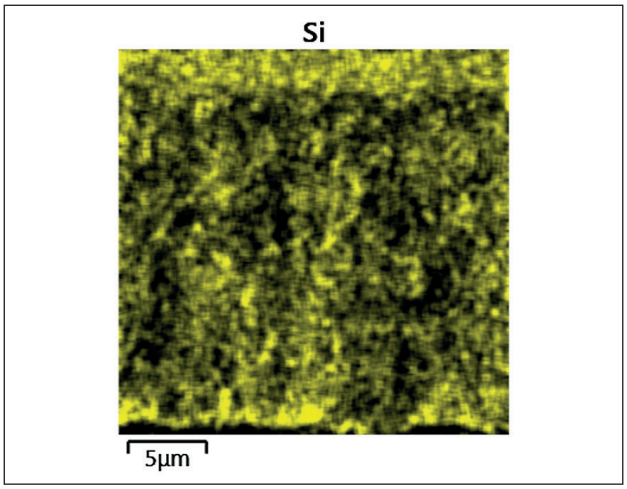


Рис. 6. **Данные энергодисперсного анализа скола композитной пленки**

На рис. 7, 8 представлены спектры поглощения света композитной пленкой. Спектры были сняты для 4-х образцов: немодифицированная композитная пленка и модифицированная композитная пленка, облученная лазером на режимах из табл. 4.

Как видно из графиков, коэффициент пропускания модифицированных образцов увеличился. Наибольшие изменения наблюдаются в видимом и инфракрасном спектре от 500–1000 нм, а в области 330–500 нм изменений между образами почти нет – коэффициент пропускания и оптическая плотность композитных пленок, подвергшихся воздействию лазера, ближе к усредненным значениям немодифицированной мембраны.

Наибольшие изменения между немодифицированными (образец 1) и модифицированными (образцы 2–4) композитными пленками наблюдаются при длине волны 960 нм, коэффициент пропускания увеличился на 92,53%. С уменьшением длины волны разница коэффициента пропускания уменьшается. Наибольшая разница на длине волны 1000 нм составляет +89,97%, на длине волны 920 нм – +82,61%, при 880 нм – +66,92%, при 840 нм – +62,82%, при 800 нм – +57,09%, при 760 нм – +41,44%.

Оптическая плотность модифицированных композитных пленок уменьшалась по сравнению с немодифицированными. Наибольшее уменьшение наблюдается при длине волны 960 нм, оптическая плотность уменьшилась на 20,42%. При длине волны 1000 нм уменьшилась на 20,39%, при 920 нм уменьшилась на 18,60%, при 880 нм уменьшилась на 15,86%, при 840 нм уменьшилась на 14,62%, при 800 нм уменьшилась на 13,08%, при 760 нм уменьшилась на 9,78%.

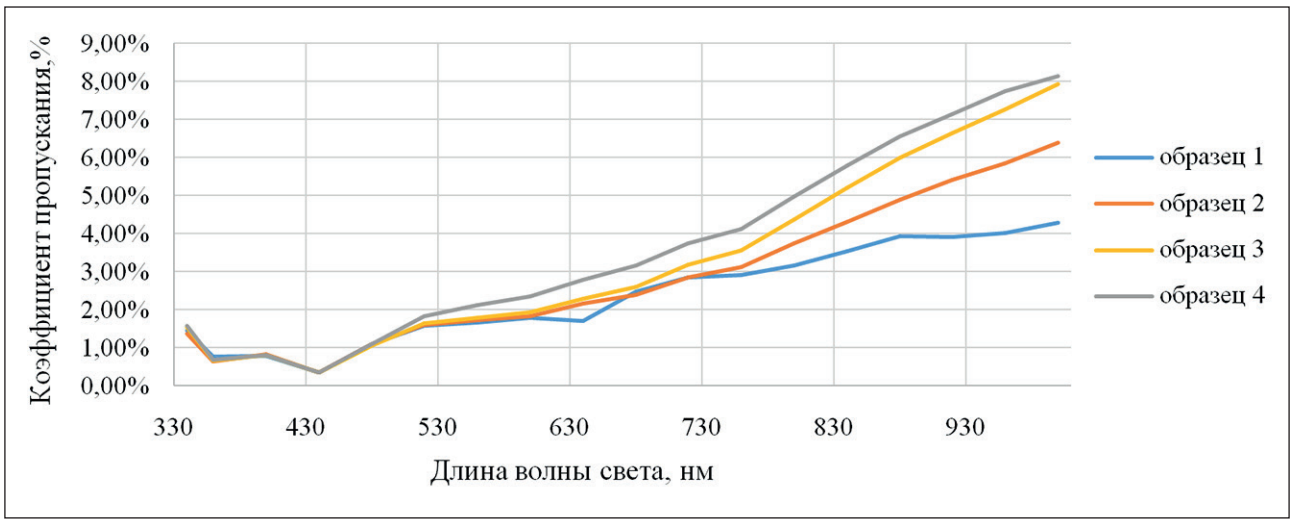


Рис. 7. **Спектры поглощения света композитных пленок**

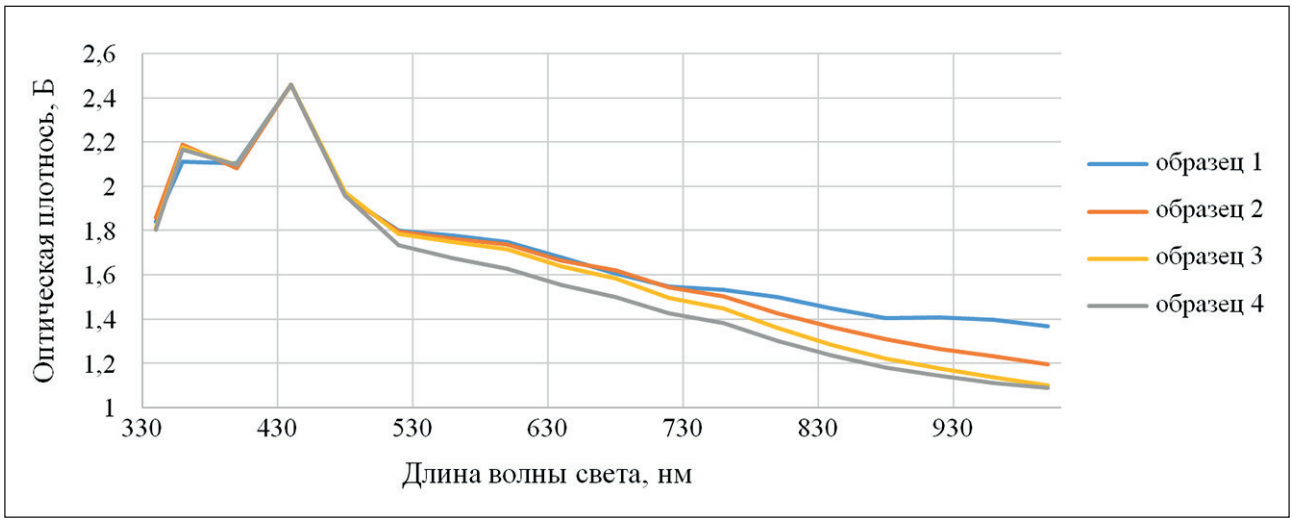


Рис. 8. **Спектры поглощения света композитных пленок**

На рис. 9 представлены данные ИК-спектров немодифицированной лазером композитной пленки и модифицированной высокоэнергетическим лазерным воздействием режимами из табл. 4. Исходя из полученных данных, можно увидеть, что данные образцы имеют типичное строение для полиимида. На диаграмме присутствуют полосы поглощения 1380–1780 см$^{-1}$, что свойственно имидному циклу и колебаниям связей C–N и C=O. Выраженный пик на отметке 1728 см$^{-1}$ свидетельствует о карбонильной группе C=O. Также пик при 876 см$^{-1}$ указывает на C–H колебания, а пик 1505 см$^{-1}$ присущ валентным колебаниям C=C.

Группа сложных эфиров отображается на ИК-Фурье спектре полосами высокой интенсивности: в интервале поглощения 1249–1276 см$^{-1}$ C–O, пик при 1126 см$^{-1}$ свидетельствует о валентных колебаниях C–C(O)–O, также данный пик является характерным для кремнийорганических соединений и проявляется при связывании этоксигрупп Si–O–C.

Область 3400–3500 см$^{-1}$ указывает на наличие связанных гидроксильных групп (воды).

Сравнительный анализ спектров модифицированных и не модифицированных лазером композитных пленок выявил, что новых пиков не образовалось, а интенсивность существующих пиков после модифицирования композитных пленок изменилась. Наблюдается снижение интенсивности пика при 1728 см$^{-1}$ и увеличение интенсивности на пиках 1388 см$^{-1}$, 1247 см$^{-1}$, 1170 см$^{-1}$.

Смачиваемость композитных пленок оценивалась методом сидячей капли, смачивание производилось дистиллированной водой и дийодометаном. Как известно, полиимиды более гидрофильны в сравнении с полимерами, что объясняется гидрофильной природой имидных колец. Выше была описана необходимость получения полиимидных мембран с уменьшенным водопоглощением. Результаты измерения краевого угла смачивания представлены в табл. 5. На рис. 10 представлены фотографии капли воды на композитных пленках, обработанных высокоэнергетическим лазерным излучением, согласно табл. 4. Начальные значения экстраполированы на нулевой момент времени.

Таблица 5

Данные по краевому углу смачивания водой и дийодметаном

Sample	Контактные углы смачивания водой, ° (град.)	Контактные углы самчивания дийодметаном, ° (град.)
1	66,75 + 1,55	48,51 + 1,05
2	101,52 + 3,03	52,52 + 1,34
3	82,41 + 2,03	52,56 + 1,34
4	70,59 + 1,13	50,57 + 1,85

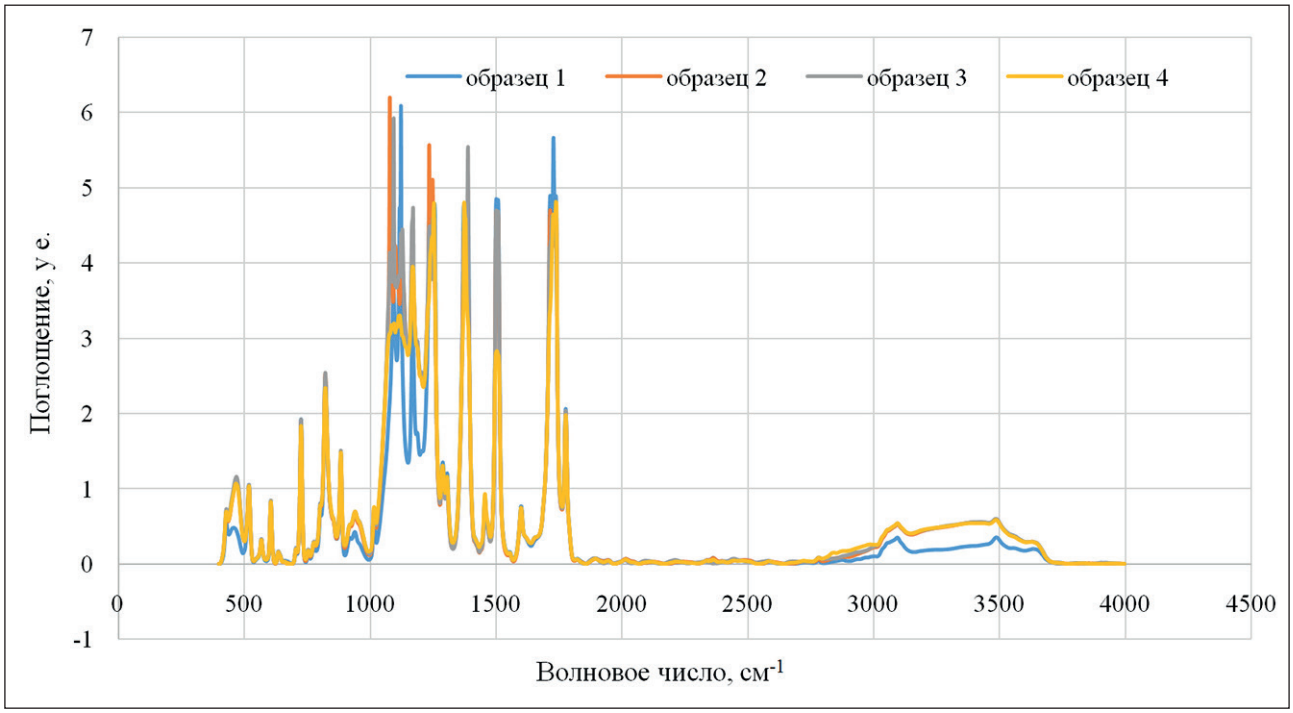


Рис. 9. **ИК-Фурье спектры немодифицированной и модифицированной лазером композитной пленки**

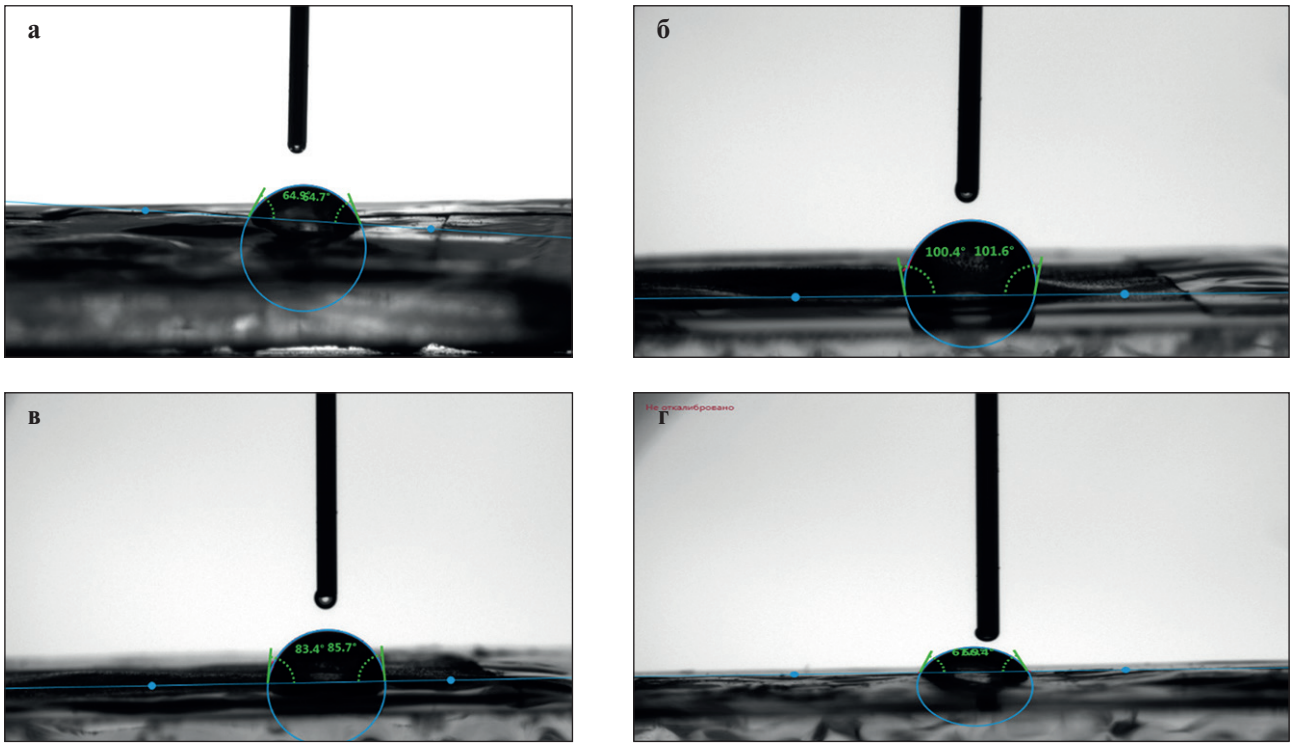


Рис. 10. **Фотографии капли воды на немодифицированных (а) и модифицированных лазером композитных пленках в режиме 2 (б), в режиме 3 (в), в режиме 4 (г)**

Таблица 6
Данные по свободной энергии поверхности, дисперсной и полярной части

Образец	Дисперсная часть [мН/м]	Полярная часть [мН/м]	Свободная энергия поверхности [мН/м]
1	35,10 + 2,06	10,47 + 1,27	45,57 + 2,34
2	32,86 + 4,53	2,77 + 1,21	35,63 + 1,51
3	32,83 + 4,50	4,09 + 1,21	36,96 + 1,52
4	33,96 + 1,64	8,89 + 2,01	42,84 + 1,67

Анализ полученных данных показывает тенденцию снижения гидрофильности композитной пленки с увеличением мощности воздействия на нее от 60% до 100% при прочих равных характеристиках. Наибольшая разница показаний смачиваемости наблюдается между немодифицированной композитной пленкой – $\theta = 66{,}75 \pm 1{,}55^{o}$ и мембраной, облученной на мощности 100% – $\theta = 101{,}52 \pm 3{,}03^{o}$. Гидрофильные свойства образца были изменены на гидрофобные.

Так, образец, облученный на втором режиме из табл. 4, показал увеличение гидрофобности на 52,01% по сравнению с немодифицированным образцом, гидрофильность образца 3 уменьшилась на 23,46% в сравнении с исходным, а гидрофильность 4 образца уменьшилась на 5,75%. Данные по свободной энергии поверхности, дисперсной и полярной части представлены в табл. 6.

Поверхностная энергия характеризуется как энергия межмолекулярного взаимодействия частиц на границе раздела фаз с частицами каждой из контактирующих фаз. Как видно из табл. 6, свободная энергия тем меньше, чем выше значение краевого угла смачивания.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Создана композитная полиимидная пленка на основе полимидной трековой мембраны, заполненная нанодисперсным оксидом кремния с улучшенными

оптическими характеристиками и водопоглощением. Подобраны оптимальные режимы воздействия иттербиевого импульсного волоконного лазера и показана зависимость параметра мощности воздействия на свойства композитной пленки.

Модифицирование поверхности композитного материала приводит к увеличению краевого угла смачивания от θ=66,75±1,55° до θ=101,52±3,03°. Таким образом, материал приобретает гидрофобные свойства.

Также модифицирование пленок лазером оказывает положительный эффект на коэффициент пропускания пленок, который увеличивается. Наибольшие изменения наблюдаются в инфракрасной области излучения, средний прирост пропускания составляет +70,48%.

Необходимо продолжать исследования для отработки иных режимов лазерного воздействия с целью изменения характеристик наполненной мембраны, что позволит расширить области ее применения.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Cherkashina N.I., Pavlenko V.I., Noskov A.V. Synthesis and property evaluations of highly filled polyimide composites under thermal cycling conditions from −190°C to +200°C. *Cryogenics*. 2019; 104: 102995. https://doi.org/10.1016/j.cryogenics.2019.102995

2. Забегаева О.Н., Сапожников Д.А., Выгодский Я.С. Молекулярные композиты на основе полиимидов // *Высокомолекулярные соединения*. 2020. 2. 186–199. https://doi.org/10.31857/S230811472002017X

3. Ma J., Liu X., Wang R., Lu C., Wen X., Tu G. Research Progress and Application of Polyimide-Based Nanocomposites. *Nanomaterials*. 2023; 13(4): 656. https://doi.org/10.3390/nano13040656

4. Malinský P, Romanenko O, Havránek V, Cutroneo M, Novák J, Štěpanovská E, Mikšová R, Marvan P, Mazánek V, Sofer Z, Macková A. Graphene Oxide and Polymer Humidity Micro-Sensors Prepared by Carbon Beam Writing. *Polymers*. 2023; 15(5): 1066. https://doi.org/10.3390/polym15051066

5. Yang S.-Y. (Ed.) Advanced Polyimide Materials: Synthesis, Characterization, and Applications ; Elsevier: Saint Louis, MI, USA; 2018.

6. Gouzman I., Grossman E., Verker R., Atar N., Bolker A., Eliaz N. Advances in Polyimide-Based Materials for Space Applications. *Adv Mater*. 2019; 31(18): 1807738. https://doi.org/10.1002/adma.201807738

7. Iwasa R., Suizu T., Yamaji H., Yoshioka T., Nagai K. Gas separation in polyimide membranes with molecular sieve-like chemical/physical dual crosslink elements onto the top of surface. *Journal of Membrane Science*. 2018; 550: 80-90. https://doi.org/10.1016/j.memsci.2017.12.064

8. Radzymińska-Lenarcik E, Pyszka I, Urbaniak W. The Use of Polymer Membranes for the Recovery of Copper, Zinc and Nickel from Model Solutions and Jewellery Waste. *Polymers*. 2023; 15(5): 1149. https://doi.org/10.3390/polym15051149

9. Kozlovskiy A., Borgekov D., Kenzhina I. et al. PET Ion-Track Membranes: Formation Features and Basic Applications. Nanocomposites, Nanostructures, and Their Applications. NANO 2018. Springer Proceedings in Physics. 2019; 221: 461-479. https://doi.org/10.1007/978-3-030-17759-1_31

10. Pe´py G., Boesecke P., Kuklin A., et al. Cylindrical nanochannels in ion-track polycarbonate membranes studied by small-angle X-ray scattering. *Applied Crystallography*. 2007; 40: 388-392. https://doi.org/10.1107/S0021889807000088

11. Tianji Ma, Jean-Marc Janot, Sebastien Balme Track-Etched Nanopore/Membrane: From Fundamental to Applications. *Small Methods*. 2020; 4 (9): 2000366. https://doi.org/10.1002/smtd.202000366

12. Jian-Xin Yang, Zhi-Bo He, Shi-Lun Guo Identification and harmfulness analysis of solid particles contained in medical injections and their removal by nuclear track membranes. *Perspectives in Science*. 2019; 12: 100399. https://doi.org/10.1016/j.pisc.2019.100399

13. Nana Jin, Li Xue, Ying Ding, Yingjia Liu, Fan Jiang, Ming Liao, Yanbin Li, Jianhan Lin A microfluidic biosensor based on finger-driven mixing and nuclear track membrane filtration for fast and sensitive detection of Salmonella. *Biosensors and Bioelectronics*. 2023; 220: 114844. https://doi.org/10.1016/j.bios.2022.114844

14. Zhi-Bo He, S.-L. Guo, Applications of Nuclear Track Membranes to Filtration of Medical Injections and Various Transfusions to Remove Solid Particles. *Physics Procedia*. 2015; 80: 131-134. https://doi.org/10.1016/j.phpro.2015.11.081

15. Босых Е.О., Сохорева В.В., Пичугин В.Ф. Исследование возможности применения ядерных трековых мембран для офтальмологии // *Мембраны и мембранные технологии*. 2014. 4 (4). 267.

16. Calvo J.I., Bottino A., Capannelli G., Hernández A. Comparison of liquid–liquid displacement porosimetry and scanning electron microscopy image analysis to characterise ultrafiltration track-etched membranes. *Journal of Membrane Science*. 2004; 239 (2): 189-197. https://doi.org/10.1016/j.memsci.2004.02.038

17. Виноградов И.И., Нечаев А.Н., Арно Россоу Композитные мембраны на основе трековой мембраны и нанокаркасов хитозана. Наука России: Цели и задачи. Сборник научных трудов по материалам XXVII международной научно-практической конференции 10 июня 2021 г. 2021. 152 с. https://doi.org/10.18411/sr-10-06-2021-26

18. Khlebnikov N.A., Polyakov E.V., Borisov S.V., Shepatkovskii O.P., Krasil'nikov V.N. Application of Nanocomposite Track Membranes for Electron Microscopy Samples Preparation. *Advanced Materials Research*. 2014; 1082: 51–56. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/amr.1082.51

19. Al Harby NF, El-Batouti M, Elewa MM. Prospects of Polymeric Nanocomposite Membranes for Water Purification and Scalability and their Health and Environmental Impacts: A Review. *Nanomaterials*. 2022; 12(20): 3637. https://doi.org/10.3390/nano12203637

20. Wu T., Dong J., Gan F., Fang Y., Zhao X., Zhang Q. Low dielectric constant and moisture-resistant polyimide aerogels containing trifluoromethyl pendent groups. *Applied Surface Science*. 2018; 440: 595–605. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.01.132

21. Yin J, Mao D, Fan B. Copolyamide-Imide Membrane with Low CTE and CME for Potential Space Optical Applications. *Polymers*. 2021; 13(7): 1001. https://doi.org/10.3390/polym13071001

22. Mao D., Lv G., Gao G., Fan B. Fabrication of polyimide films with imaging quality using a spin-coating method for potential optical applications. *Journal of Polymer Engineering*. 2019; 39(10): 917–925. https://doi.org/10.1515/polyeng-2019-0177

23. Jiang H., Xu L., Chen G.,Fang X. Aqueous Solution Blending Route for Preparing Flexible and Antistatic Polyimide/Carbon Nanotube Composite Films with Core-Shell Structured Polyimide/Graphene Microspheres. *Polym. Compos.* 2022; 43: 6062–6073.

24. Zhou X., Ding C., Cheng C., Liu S., Duan G., Xu W., Liu K., Hou H. Mechanical and Thermal Properties of Electrospun Polyimide/Rgo Composite Nanofibers Via in-Situ Polymerization and in-Situ Thermal Conversion. European *Polymer Journal*. 2020; 141: 110083. https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2020.110083

25. Майникова Н.Ф., Ярмизина А.Ю., Трофимов Д.В., Костромина Н.В., Кравченко Т.П., Яковлева К.А. Исследование влияния углеродных нанонаполнителей на свойства композитов на основе полипропилена // *Пластические массы*. 2020. 3-4. 23-25. https://doi.org/10.35164/0554-2901-2020-3-4-23-25

26. Козлов Г.В., Долбин И.В. Сравнительный анализ эффективности углеродных нанотрубок и графена в армированнии полимерных нанокомпозитов // *Журнал технической физики*. 2020. 62 (8). 1240-1243. https://doi.org/10.21883/FTT.2020.08.49608.078

27. Huo M., Hu Y., Xue Q., Huang J, Xie G. Solution-Processed Large-Area Organic/Inorganic Hybrid Antireflective Films for Perovskite Solar Cell. *Molecules*. 2023; 28(5): 2145. https://doi.org/10.3390/molecules28052145

28. Pavlenko V.I., Zabolotny V.T., Cherkashina N.I., Edamenko O.D. Effect of vacuum ultraviolet on the surface properties of high-filled polymer composites. *Inorganic Materials: Applied Research*. 2014; 5(3): 219–223. https://doi.org/10.1134/S2075113314030137

29. Hsiao Y.-S., Chang-Jian C.-W., Uang T.-Y., Chen Y.-L.. Huang C.-W., Huang J.-H., Wu N.-J., Hsu S.-C., Chen C.-P. Lightweight Flexible Polyimide-Derived Laser-Induced Graphenes for High-Performance Thermal Management Applications. *Chemical Engineering Journal*. 2023; 451(3): 138656. https://doi.org /10.1016/j.cej.2022.138656

30. Pavlenko V.I., Cherkashina N.I. Synthesis of hydrophobic filler for polymer composites. *International Journal of Engineering and Technology*. 2018; 7(2): 493–495. https://doi.org /10.14419/ijet.v7i2.23.15341

31. Xing S., Pan Z. Wu X., Chen H., Lv X., Li P., Liu J., Zhai J. Enhancement of Thermal Stability and Energy Storage Capability of Flexible Ag Nanodot/Polyimide Nanocomposite Films Via in Situ Synthesis. *Journal of Materials Chemistry*. 2020; 8(36): 12607–12614. https://doi.org /10.1039/D0TC02516J

32. Yadav D., Borpatra G. M., Karki S., Ingole P.G. A Novel Approach for the Development of Low-Cost Polymeric Thin-Film Nanocomposite Membranes for the Biomacromolecule Separation. *ACS Omega*. 2022; 7(51): 47967–47985. https://doi.org /10.1021/acsomega.2c05861

33. Borpatra Gohain M., Karki S., Yadav D., Yadav A., Thakare N.R., Hazarika S., Lee H.K., Ingole P.G. Development of Antifouling Thin-Film Composite/Nanocomposite Membranes for Removal of Phosphate and Malachite Green Dye. *Membranes*. 2022; 12(8): 768. https://doi.org/10.3390/membranes12080768

34. Nam V.B., Shin J., Choi A., Choi H., Ko S.H., Lee D. High-Temperature, Thin, Flexible and Transparent Ni-Based Heaters Patterned by Laser-Induced Reductive Sintering on Colorless Polyimide. *Journal of Materials Chemistry*. 2021; 9(17): 5652–5661. https://doi.org/10.1039/D1TC00435B

35. Zhang Y., Ma Z., Ruan K., Gu J. Multifunctional Ti_3C_2Tx-(Fe_3O_4/Polyimide) Composite Films with Janus Structure for Outstanding Electromagnetic Interference Shielding and Superior Visual Thermal Management. *Nano Research*. 2022; 15(6): 5601–5609. https://doi.org/10.1007/s12274-022-4358-7

36. Jun Xu, Guojun Zhang, Congyi Wu, Weinan Liu, Tian Zhang, Yu Huang, Youmin Rong Organic solvent assisted laser processing of transparent polymer films based on the swelling and penetration behavior. *Optics & Laser Technology*. 2022; 150: 107937. https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2022.107937

37. Yastrebinsky R.N., Pavlenko V.I., Matukhin P.V., Cherkashina N.I., Kuprieva O.V. Modifying the surface of iron-oxide minerals with organic and inorganic modifiers. *Middle East Journal of Scientific Research*. 2013; 18(10): 1455–1462. https://doi.org/10.5829/idosi.mejsr.2013.18.10.7098

38. Anwer G., Acherjee B. Laser polymer welding process: Fundamentals and advancements. *Materials Today: Proceedings*. 2022; 61(1): 34-42. https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.03.307

39. Matyukhin P.V., Pavlenko V.I., Yastrebinsky R.N., Cherkashina N.I. The high-energy radiation effect on the modified iron-containing composite material. *Middle East Journal of Scientific Research*. 2013; 17 (9): 1343–1349. https://doi.org/10.5829/idosi.mejsr.2013.17.09.70100

40. Mishra L., Mishra D., Mahapatra T.R. Optimization of process parameters in Nd:YAG laser micro-drilling of graphite/epoxy based polymer matrix composite using Taguchi based Grey relational analysis. *Materials Today: Proceedings*. 2022; 62(14): 7467-7472. https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.03.501

41. Dahmen M., Vedder C., Baek S., Stollenwerk J. Dual-beam laser-based processing of tribological polymer coatings. *Procedia CIRP*. 2022; 11: 257-260. https://doi.org/10.1016/j.procir.2022.08.061

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

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

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

Городов Андрей Иванович – кандидат технических наук, доцент кафедры «Теоретическая и прикладная химия», Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова, Белгород, Россия, gorodov-andreyy@mail.ru, https://orcid.org/0000-0002-5530-3282

Рыжих Дарья Александровна – младший научный сотрудник, аспирант кафедры «Теоретическая и прикладная химия», Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова, Белгород, Россия, sinebokd@mail.ru, https://orcid.org/0000-0002-8886-6022

Форова Елена Витальевна – инженер-исследователь научно-исследовательской лаборатории «Разработка научно-технических основ создания полимерных систем из возобновляемого растительного сырья», Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова, Белгород, Россия, unir.bstu@gmail.com, https://orcid.org/0000-0001-7510-3547.

ВКЛАД АВТОРОВ

Черкашина Н.И. – научное руководство; постановка целей и задач исследования; анализ результатов исследования; доработка текста статьи.

Павленко В.И. – составление плана экспериментальных работ; анализ результатов исследования; выводы статьи.

Городов А.И. – разработка методологии исследования; анализ результатов исследований; графическое и табличное представление результатов.

Рыжих Д.А. – проведение экспериментальной части исследования; анализ результатов исследования; графическое и табличное представление результатов; написание первоначального текста статьи.

Форова Е.В. – проведение литературного обзора; проведение экспериментальной части исследования,

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Статья поступила в редакцию 28.02.2023; одобрена после рецензирования 27.03.2023; принята к публикации 31.03.2023.

APPLICATION OF NANOMATERIALS AND NANOTECHNOLOGIES IN CONSTRUCTION

Original article
https://doi.org/10.15828/2075-8545-2023-15-2-164-170

CC BY 4.0

Research of the wastewater treatment method for the production of wood-chip building materials in the presence of nanostructured heterogeneous catalys

Aliya K. Mazitova, Irina A. Sukhareva*, Georgy M. Sidorov, Rustem A. Talipov, Alfiya F. Aminova
Ufa State Petroleum Technological University, Ufa, Bashkortostan Republic, Russia
* Corresponding author: e-mail: suxareva-ira@yandex.ru

ABSTRACT: Introduction. Phenols and petroleum products are common wastewater contaminants in many industries. Due to their persistence and toxicity in the natural environment, an efficient waste disposal technology is needed. Ozonation in the presence of heterogeneous catalysts is one of the advanced methods for treating wastewater from these toxicants. Since most catalysts are expensive, they are being sought on the basis of transition metals and their oxides, which have high activity and relatively low cost. In this regard, the Scientific and Educational Center for Innovative Technologies (SECIT) of USPTU carried out work on the search for an effective and affordable catalyst for the deep oxidation of phenol and petroleum products in wastewater under the influence of ozone. **Methods and materials.** To study catalytic ozonation, we used model waste water containing phenol and oil products at concentrations of 8 and 30 mg/dm^3, respectively. Ozonation was carried out in the presence of fresh (1) and spent (2) NiO–MoO_3 catalyst deposited in the form of a film on cylindrical Al_2O_3 granules weighing 0.5 – 2 g. **Results.** Optimal conditions of ozonation have been found (1), within 10 min of the decomposition process in its presence, COD decreased by 25% compared to the oxidation process with a catalyst (2), and by 40% compared to classical ozonolysis. It was found that the optimal loading of catalyst (1) is 1 g, duration is 35 min, pH = 8.5, temperature – 22 – 30°C, ozone dose – 5 g/dm^3. Discussion. At catalyst dosages of less than 1 g/dm^3, the low efficiency of removing phenol and hydrocarbons is probably due to a lack of the adsorption surface of the catalyst. **Conclusion.** The studied method of purification allows to reduce the content of phenol and oil products to the standard indicator of drinking water quality (0.001 and 0.05 mg/dm3, respectively), COD by 96% and solve the problem of the harmful effects of these toxicants on ecosystems.

KEYWORDS: Phenol, oxidation method, catalytic ozonation, nanostructured heterogeneous catalyst, waste water, woodchip construction materials.

FOR CITATION: Mazitova A.K., Sukhareva I.A., Sidorov G.M., Talipov R.A., Aminova A.F. Research of the wastewater treatment method for the production of wood-chip building materials in the presence of a nanostructured heterogeneous catalys. *Nanotechnologies in construction.* 2023; 15(2): 164–170. https://doi.org/10.15828/2075-8545-2023-15-2-164-170. – EDN: BCFVMA.

INTRODUCTION

The continuous growth and development of the industrial sector of the economy leads to a constant increase in environmental pollution. Water resources are experiencing one of the highest environmental pressures, with an increasing number of highly toxic compounds entering the waters of water basins used by humans for household needs. Therefore, the primary task of modern ecology is to solve the problem of water pollution with highly toxic organic compounds.

Phenols and petroleum products are common pollutants of wastewater from many industrial sectors. Phenol-formaldehyde resins are widely used as binders in the woodworking industry for the manufacture of various building materials (plywood, chipboard, oriented chipboard, fiber board).

The group of phenolic waters includes wastewater from gas, coke-gas and coke-chemical plants for semi-coking of coal and brown coal, distillation and hydrogenation plants of coal and brown coal tar, some enterprises for the production of plastics (phenoplastics), some enterprises of the organic synthesis industry associated with the production or processing of phenols of toleruberoid plants.

The concentration of phenols in wastewater, depending on the industry, can vary from 5 to 30 mg/l. If the

© Mazitova A.K., Sukhareva I.A., Sidorov G.M., Talipov R.A., Aminova A.F., 2023

phenol content is higher than 1 g/l, the aqueous solution is considered toxic.

With the joint presence of oil hydrocarbons and phenols, the decomposition of the latter slows down, since the biodegradation of petroleum hydrocarbons produces an additional amount of phenolic compounds, which leads to an increase in the degree of pollution. These compounds have harmful effects on human health and ecosystems [1]. So, for example, when swimming in water bodies, there is a risk of skin diseases. When contaminated fish is eaten, phenolic compounds are not excreted from the human body, they react with other substances. Phenol is a potent poison, has carcinogenic and mutagenic properties. Drinking water with a high content of petroleum products increases the risk of developing cancer of the internal organs, diseases of the digestive and endocrine systems. Oil products envelop fish eggs, and subsequently they cannot produce offspring.

Methods of wastewater treatment from phenols can be conditionally divided into two groups: destructive and regenerative. The main destructive methods of wastewater treatment from phenols include thermo-oxidative, oxidative methods, as well as electrochemical oxidation and hydrolysis. Destructive methods are used if it is impossible or economically inexpedient to extract impurities from wastewater that does not require the return of phenol to production. The use of regenerative methods in wastewater treatment at chemical plants makes it possible to neutralize wastewater and extract phenols with their subsequent application. There are the following regenerative methods of phenol extraction: extraction purification, distillation, rectification, adsorption, ion exchange purification, reverse osmosis, ultrafiltration, esterification, polymerization, polycondensation, biological purification and conversion of phenols into poorly soluble compounds.

Due to the resistance of phenols and petroleum products to biodegradation and toxicity in the natural environment, an effective technology for the disposal of wastewater is needed. Ozonation is widely used for wastewater treatment from these toxicants.

Ozonation is a widely used method of deep purification of water from phenols, as well as from other petroleum products. Ozone has a great oxidizing ability, has a strong bactericidal effect, eliminates unpleasant odor and taste and returns the water to its natural color. The oxidizing properties of ozone in water can manifest themselves in reactions of direct oxidation, ozonolysis, catalysis, radical oxidation and polymerization. Some organic compounds undergo direct oxidation. The catalytic effect of ozone is to initiate oxidation reactions with oxygen dissolved in water. Ozone oxidation occurs at the site of the double bond of the benzene ring, and a hydroxyl radical is oxidized in parallel with the subsequent recombination of peroxyradials, hydrogen peroxide reacts with ozone to form water and oxygen. To accelerate the initiation process, it is advisable to carry out oxidation in an alkaline environment. The higher the pH value of the medium, the greater the degree of ozone oxidizability. For example, the optimal pH value for the oxidation of phenols with a concentration of less than 50 mg/l is 11.4. The ozonation process is carried out in reaction baths or mixers in which water is mixed with ozonized air or oxygen. To produce 1 kg of ozone, 15 kW of electricity is required. The power consumption per 1 kg of oxidized phenol is 50 – 100 kWh in pure aqueous solution.

The efficiency of water purification by ozonation is increased by carrying it out in combination with ultraviolet irradiation, hydrogen peroxide, biological purification, activated carbon, sonolysis, electrochemical oxidation and catalysis [2–15]. In our opinion, ozonation in the presence of available and best studied homogeneous and heterogeneous catalysts is the most effective of the considered methods [15–18].

The use of catalytic ozonation does not require other energy costs (for example, UV) or the cost of maintaining a certain pH value, since it is effective in a wide range of acidity values of the reaction medium. In addition, in most cases, catalytic ozonation systems have shown good efficiency and a higher degree of mineralization of various organic compounds in water purification compared to classical ozonation.

Catalytic ozone oxidation is recommended to be used for the treatment of wastewater generated during the washing of printed circuit boards in the electronics industry [19]. The catalyst is a mixture of copper and chromium oxides. Five-minute treatment of these effluents at an ozone dose of 90 – 100 mg/l containing highly alkaline solutions of organic compounds increased their conversion rate from 70-80 to 92 – 95%.

For wastewater treatment of dyeing and finishing industries of the wool industry, catalytic oxidation with ozone on the surface of a catalyst made of activated carbon AG-3 coated with MnO_2 manganese dioxide was proposed. The maximum effect of dye discoloration was 96% [20].

Catalytic oxidation with ozone can be used to purify phenol-formaldehyde wastewater, where crushed pyrolusite ore serves as a catalyst [21]. However, a significant disadvantage of this method is that with repeated use of pyrolusite, its catalytic activity is significantly reduced. Regeneration of pyrolusite is achieved when it comes into contact with a 1.5 – 2% solution of sulfuric acid, which is consumed at the same time to dissolve the surface layers of manganese dioxide.

Extensive studies indicate the high efficiency of homogeneous catalysts; however, their use leads to secondary water pollution, which limits their use. Therefore, researchers are paying more and more attention to heterogeneous catalysis.

A number of heterogeneous catalysts have been proposed: metal oxides, minerals, carbon materials, and supported metals.

An increase in the efficiency of oxidation of phenol-containing wastewater with ozone was observed when iron oxide Fe_2O_3 applied to γ-alumina by soaking the granules of γ-Al_2O_3 in a solution of $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ was used as a catalyst. As a result of ozonation, COD decreased from 240 to 83 mg/l at an ozone dose of 1.54 mg/mg of COD, which is 3 times less than without a catalyst [22, 23].

Heterogeneous catalysts produced by the research and production enterprise "Catalyz" with the use of transition metal complexes have been commercially introduced. The developed catalysts based on ceramics are characterized by high mechanical strength (crushing, abrasion), acid and alkali resistance, low moisture capacity [24].

In order to increase the catalytic activity of a metal or its compound during ozonation, they are deposited in a thin layer on an inert material with special surface properties, which increases both the surface area and the number of active sites of the catalyst [16, 25]. However, most catalysts are expensive, which limits their industrial application. Therefore, a search is underway for catalysts based on transition metals and their oxides for the deep oxidation of stable compounds with high activity and relatively low cost. Of particular interest are nanocatalysts. Due to their small size and large surface area, which provides good adsorption and has special mechanical, optical and magnetic properties, nanocatalysts exhibit high reactivity in the treatment of toxic pollutants from wastewater. The development of nanomaterials in wastewater treatment technology is economically viable, environmentally friendly and meets the growing demands of water quality standards, so ozonation with nanocatalysts is the most promising advanced process known. Previously, we studied the efficiency of wastewater treatment of a plywood-board plant by ozonation in the presence of available and best-studied heterogeneous catalysts [16]: Fe_2O_3 deposited in the form of a nanofilm on 0.5 – 1.0 mm particles of γ-Al_2O_3; Al_2O_3 deposited as a nanofilm on 2.5 – 3.0 mm TiO_2 particles; MnO_2 deposited as a nanofilm on 2.5 – 3.0 mm TiO_2 particles. The results of the experiments on catalytic ozonation of wastewater indicate a high treatment effect: COD decreased by 1.7 (TiO_2/Al_2O_3, TiO_2/MnO_2) and 3 times (γ-Al_2O_3/Fe_2O_3) compared with ozonation without a catalyst.

In this regard, the Scientific and Educational Center for Innovative Technologies (SECIT) of the Institute of Architecture and Civil Engineering of USPTU carried out work on the search for an effective and affordable catalyst for the deep oxidation of phenol and oil products in wastewater under the influence of ozone.

METHODS AND MATERIALS

For the study of catalytic ozonation, a model solution was used, the composition of which, in terms of the content of phenol and petroleum products, is similar to wastewater from the production of woodchip construction materials (Table 1).

An ozone generator OGVK-02K was used to produce ozone; to ensure the introduction of an ozone-oxygen mixture into water and contact with impurities, a reactor with a volume of 1 dm^3 was used; ozone concentration control device in water – photometer "Expert-003". Waste water preliminarily filtered through the Blue Ribbon filter was poured into the reactor. The catalyst weighing 0.5 – 2 g was loaded into the ozonator tank in the form of cylindrical particles. NiO-MoO_3 oxides deposited in the form of a film on cylindrical Al_2O_3 granules with a diameter of 1.2 – 1.4 mm and a length of 4 – 5 mm were used as a catalyst. Ozone was supplied to the treated water using a porous ceramic dispersant at a constant gas flow rate. Oxidation was carried out in a non-flow mode with intensive stirring of the catalyst on a magnetic stirrer in a fume hood. The concentration of ozone in the air of the working area was controlled using TI-[O_3-0.003] indicator tubes; it should not exceed 0.0001 mg/dm3. After 5 – 40 minutes of stirring in the presence of ozone, the waste water was separated from the catalyst. At certain time intervals, sampling and analysis of the residual concentration of phenol (TsV 1.04.04-91 "A") and COD

Table 1
Wastewater characteristics

№ п/п	Water quality indicators	Analysis result		Normative document on the procedure (method) of measurements
		Source waste water	Wastewater after O_3 treatment (catalyst No.1)	
1	Hydrogen index (units pH)	5.5±0.3	8,5±0,2	ERD F 14.1:2:3:4. 121-97
2	COD, mgO_2/dm^3	203±41	<10	ERD F 14.1:2:4.210-2005
3	Phenol, mg/dm^3	8.0±1.3	<0,001	TsV 1.04.04-91 «A»
4	Oil products, mg/dm^3	30.0±2.3	0,05±0,01	ERD F 14.1:2:4. 5-95

by the photometric method (ERD F 14.1:2:4.210-2005) were carried out. PH was measured on an ANION 4100 pH meter. The concentration of nickel and molybdenum ions in wastewater was monitored on a PB2201 spectrophotometer (ERD F 14.1.46-96, ERD F 14.1:2.47-96).

RESULTS AND DISCUSSION

At the first stage, to assess the activity of the catalyst, the efficiency of the oxidation process was studied in terms of the change in COD over the reaction time in the presence of fresh catalyst (1), spent catalyst (2) and without it (Fig. 1). The results indicate the highest efficiency of the catalyst (1). Already after 10 minutes of the decomposition process in its presence, COD decreased by 25% compared to oxidation with a catalyst (2), and 40% less compared to classical ozonolysis.

At the second stage, the optimal conditions for ozonation with catalyst (1) were selected using the "experiment-point" method. Good results of phenol decomposition were achieved at pH = 8.5 – 11.0 (Fig. 2). Therefore, before oxidation, the model solution was alkalized to pH = 8.5. The influence of the temperature of the aqueous solution (Fig. 3) and the dose of ozone (Fig. 4) on the effect of ozonation was also studied. The lowest residual concentration of phenol was achieved at 22 – 30°C, and the optimal dose of ozone was 5 g/dm³.

To achieve the maximum efficiency of the oxidation of organic substances at the next stage, the optimal catalyst loading (1) was selected under the best process conditions: duration – 35 min, pH = 8.5, temperature – 22 – 30°C, ozone dose – 5g/dm³. The dependence of COD on the catalyst dose is shown in Figure 5.

It can be seen from the data obtained (Fig. 5) that the optimal catalyst dose is 1 g/dm³. At catalyst dosages less than 1 g/dm³, the low efficiency of phenol and hydrocarbon removal is probably due to the lack of an adsorption

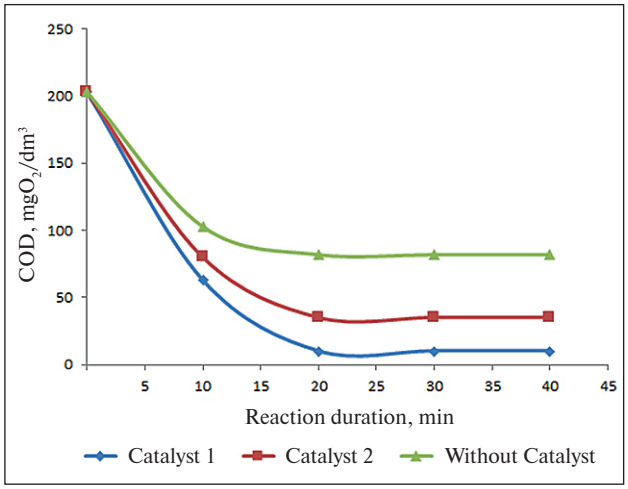


Fig. 1. **Dependence of COD on the duration of ozonation**

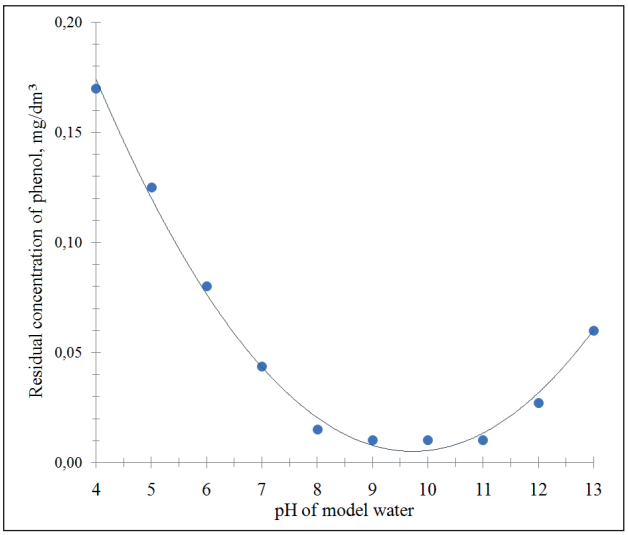


Fig. 2. **Influence of pH on the residual concentration of phenol in an aqueous solution during catalytic (catalyst No. 1) ozonation** (duration – 35 min, temperature – 22°C, ozone dose – 5 g/dm³)

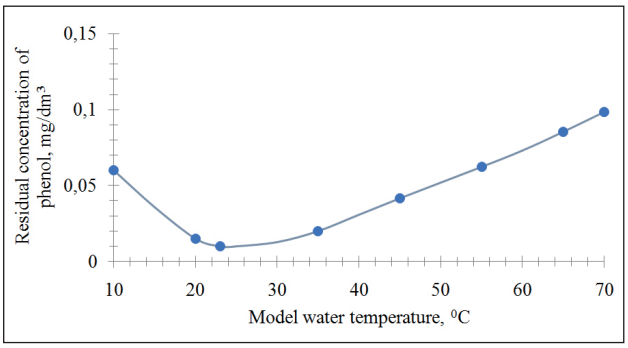


Fig. 3. **Effect of model solution temperature on the residual concentration of phenol during catalytic (catalyst No. 1) ozonation** (duration – 35 min, pH = 8.5, ozone dose – 5 g/dm³)

surface of the catalyst. According to available literature data, in many cases it is believed that dissolved ozone and organic compounds are adsorbed on the catalyst surface. After that, the adsorbed ozone molecules are involved in the initiation of radical reactions on the surface-active sites of the catalyst. The resulting reactive radicals ·OH and HO_3· subsequently react with ozone to form more ·OH or attack organic pollutants directly. The ability to transfer electrons between metal ions of different valences Ni (II) and Mo (VI) of the catalyst we use facilitates the decomposition of O_3 to free active radicals, increasing the efficiency of oxidation [19].

The results of purification of the model solution are given in the table. The content of phenol and the COD index correspond to the standard values for water for drinking and domestic purposes.

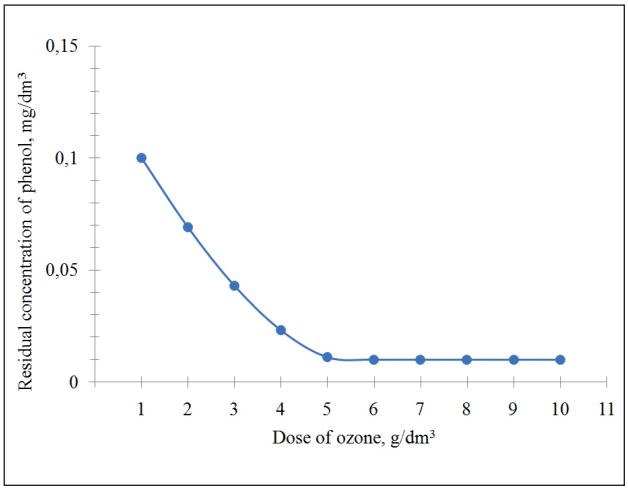


Fig. 4. **Effect of ozone dose on the residual concentration of phenol during catalytic (catalyst No. 1) ozonation** (duration – 35 min, pH = 8.5, temperature – 22°C)

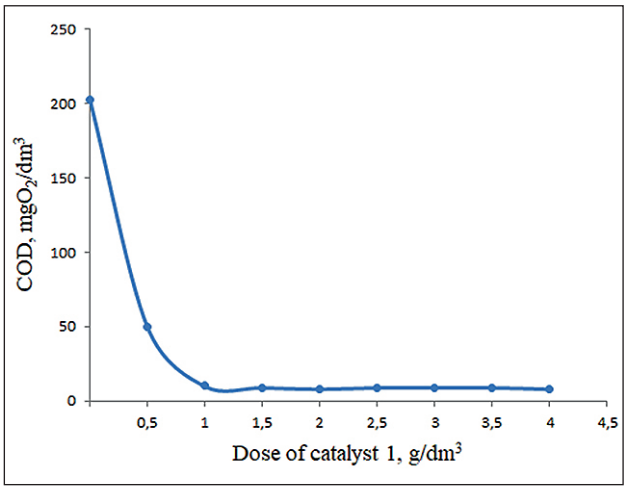


Fig. 5. **Dependence of COD on catalyst dose (1)**

CONCLUSIONS

The conducted studies have shown that ozonation should be carried out in the presence of fresh heterogeneous $NiO\text{-}MoO_3/Al_2O_3$ catalyst, which is used in a small amount (1 g/dm³). The studied method of purification allows to reduce the content of phenol and oil products to the standard indicator of drinking water quality (0.001 and 0.05 mg/dm³, respectively), COD by 96 % and solve the problem of the harmful effects of these toxicants on ecosystems.

REFERENCES

1. Akateva T.G. *Ecological toxicology.* Tyumen: SAU of the Northern Trans-Urals; 2021.

2. Malvestiti A.J., Fagnani E., Simao D., Dantas R.F. Optimization of UV/H_2O_2 and ozone wastewater treatment by the experimental design methodology. *Environmental Technology.* 2019; 40(15): 1910–1922. https://doi.org/10.1080/09593330.2018.1432698

3. Mohammad M., Siegfried M., Detlev M. A review on photocatalytic ozonation used for the treatment of water and wastewater. *Chemical Engineering Journal.* 2015; 263: 209–219.

4. Ding P., Chu L., Wang J. Advanced treatment of petrochemical wastewater by combined ozonation and biological aerated filter. *Environmental Science and Pollution Research*. 2018; 25: 9673–9682.

5. Ameta R. *Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment. Emerging Green Chemical Technology*. Academic Press; 2018.

6. Fang F., Han H. Effect of Catalytic Ozonation Coupling with Activated Carbon Adsorption on Organic Compounds Removal Treating RO Concentrate from Coal Gasification Wastewater. *Science & Engineering*. 2018; 40: 275–283.

7. Katsoyiannis I.A., Canonisa S., Gunten U. Efficiency and energy requirements for the transformation of organic micropollutants by ozone, O_3/H_2O_2 and UV/H_2O_2. *Water Research*. 2011; 45: 3811–3822.

8. Buyukada M. Modeling of decolorization of synthetic reactive dyestuff solutions with response surface methodology by a rapid and efficient process of ultrasound – assisted ozone oxidation. *Desalination and water treatment.* 2016; 57: 14973–14985.

9. Barry L.L. Forty Years of Advances in Ozone Technology. *Science & Engineering*. 2018; 40: 3–20.

10. Sukmilin A., Boonchom B., Jarusutthirak C. Catalytic Ozonation using Iron-Doped Water Treatment Sludge as a Catalyst for Treatment of Phenol in Synthetic Wastewater. *Environ. Nat. Resour.* 2019; 17(2): 87–95.

11. Mazitova A.K., Aminova A.F., Sukhareva I.A. Purification of wastewater of some construction materials production. IOP Conference Series: Materials *Science and Engineering: international Conference on Construction, Architecture and Technosphere Safety*. 25 – 27nd of September 2019; 687: 066073.

12. Mazitova A.K., Sukhareva I.A., Sidorov G.M., Abdrakhmanova L.K., Kuznetsova E.V. Investigation of the flocculating effect of ozone on wastewater from woodworking enterprises. *Nanotechnologies in construction*. 2020; 12(4): 204–210. DOI:10.15828/2075-8545-2020-12-4-204-210.

13. Grinevich V.I., A.A. Gushchin, N.A. Plastinina Destruction of phenol and synthetic surfactants dissolved in water under electrochemical action together with ozonation. News of universities. *Series Chemistry and chemical technology*. 2009; 52 (2): 130–134.

14. Wang W., Yue L. Supported-catalyst CuO/AC with reduced cost and enhanced activity for the degradation of heavy oil refinery wastewater by catalytic ozonation process. *Environmental Science and Pollution*. 2020; 27: 7199–7210.

15. Chang C.C., Chiu C.Y., Chang C.Y., Ji D.R. Pt-catalyzed Ozonation of Aqueous Phenol Solution Using Highgravity Rotating Packed Bed. *Hazardous Materials*. 2009; 26 (3): 247–255.

16. Mazitova A.K., Sukhareva I.A., Aminova A.F., Yagafarova G.G., Savicheva Yu.N. Ozonation of wastewater from woodworking enterprises using a heterogeneous catalyst with nanoproperties. *Nanotechnologies in construction: scientific Internet journal*. 2019; 11(4): 394–404.

17. Mazitova A.K., Sukhareva I.A., Aminova A.F., Yagafarova G.G., Khangildin R.I., Mukhametzyanova E.G. Oxidative method of wastewater treatment of woodworking enterprises. *Theoretical and Applied Ecology*. 2020; 4: 75–80.

18. Dang T.T., Do V.M., Trinh V.T. Nano-Catalysts in Ozone-Based Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment. *Current Pollution Reports*. 2020; 6: 217–229.

19. Egorenkova S.I., Zhitkova T.S., Stepanov A.M. et al. *The use of ozone for alkali regeneration and washing water purification in the production of printed circuit boards*. Dzerzhinsk, 1982; 33–34.

20. Fayzullina E.P. Nazarov B.G., Gritsenko A.Y., et al. On increasing the use of ozone in wastewater discoloration. *Proceedings of the Moscow Art Institute named after D.I. Mendeleev*. Moscow; 1979; Issue 109: 82–87.

21. Levchenko T.M., Mountain L.N. Catalytic treatment of wastewater from phenol and formaldehyde. *Chemical technology: scientific-proc. sat.* 1971; 256: 42–44.

22. US Patent No. 4040982. Ozonation catalyst. Michael R.; Frank R.. 1976.

23. Chen J.W. et al. Catalytic ozonation in aqueous system. *AIChE Symposium series*. 1977; 73 (166): 205–212.

24. Kochetkov A.Yu. New heterogeneous catalysts on polymer carriers. SPA "Cataliz.". *Ecology and industry of Russia*. 2002; 5: 34–36.

25. Centuriao A.P.S.L., Baldissarelli V.Z., Scaratti G., Amorim S.M. Enhanced ozonation degradation of petroleum refinery wastewater in the presence of oxide nanocatalysts. *Environmental Technology*. 2019; 40: 1239–1249.

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Aliya K. Mazitova – Dr. Sci. (Chem.), Professor, Ufa State Petroleum Technological University, Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia, elenaasf@yandex.ru, https://orcid.org/0000-0003-3853-4617

Irina A. Sukhareva – Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor, Ufa State Petroleum Technological University, Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia, suxareva-ira@yandex.ru, https://orcid.org/0000-0001-9669-7460

Georgy M. Sidorov – Dr. Sci. (Eng.), Professor, Ufa State Petroleum Technological University, Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia, kaskad@ufanet.ru, https://orcid.org/0000-0001-6584-6064

Rustem A. Talipov – Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor, Ufa State Petroleum Technological University, Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia, talip2@yandex.ru, https://orcid.org/0000-0001-7085-1976

Alfiya F. Aminova – Cand. Sci. (Eng.), assistant, Ufa State Petroleum Technological University, Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia, alfiya.ami@gmail.com, https://orcid.org/0000-0002-0460-1693

CONTRIBUTION OF THE AUTHORS

Aliya K. Mazitova – scientific guidance; research concept.

Irina A. Sukhareva – performing experiments; writing the text of the article; final conclusions.

Georgy M. Sidorov – final conclusions.

Rustem A. Talipov – performing experiments; writing the text of the article.

Alfiya F. Aminova – performing experiments.

The authors declare no conflicts of interests.

The article was submitted 07.02.2023; approved after reviewing 10.03.2023; accepted for publication 16.03.2023.

ПРИМЕНЕНИЕ НАНОМАТЕРИАЛОВ И НАНОТЕХНОЛОГИЙ В СТРОИТЕЛЬСТВЕ

Научная статья
УДК 628.349
https://doi.org/10.15828/2075-8545-2023-15-2-164-170

CC BY 4.0

Исследование метода очистки сточных вод производства древесно-стружечных строительных материалов в присутствии наноструктурного гетерогенного катализатора

Алия Карамовна Мазитова, Ирина Александровна Сухарева*, Георгий Маркелович Сидоров, Рустем Альфирович Талипов, Альфия Фатыховна Аминова

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

* Автор, ответственный за переписку: e-mail: suxareva-ira@yandex.ru

АННОТАЦИЯ: Введение. Фенолы и нефтепродукты являются распространенными загрязняющими веществами сточных вод многих промышленных отраслей. Ввиду их стойкости и токсичности в природной среде необходима эффективная технология обезвреживания стоков. Для очистки сточных вод от этих токсикантов одним из передовых методов является озонирование в присутствии гетерогенных катализаторов. Так как большинство катализаторов являются дорогостоящими, ведется их поиск на базе переходных металлов и их оксидов, обладающих высокой активностью и сравнительно низкой стоимостью. В связи с этим в научно-образовательном центре инновационных технологий (НОЦИТ) УГНТУ выполнены работы, посвященные поиску эффективного и доступного катализатора для глубокого окисления фенола и нефтепродуктов в сточных водах под действием озона. **Методы и материалы.** Для исследования каталитического озонирования использовали модельную сточную воду, содержащую фенол и нефтепродукты в концентрациях 8 и 30 мг/дм^3, соответственно. Озонирование проводили в присутствии свежего и отработанного катализатора NiO–MoO_3, нанесенного в виде нанопленки на цилиндрические гранулы Al_2O_3 массой 0,5–2 г. **Результаты.** Подобраны оптимальные условия озонирования с катализатором, так как уже после 10 минут процесса разложения в его присутствии ХПК снизилось на 25% по сравнению с процессом окисления с катализатором и на 40 % по сравнению с классическим озонолизом. Выявлено, что оптимальная загрузка катализатора – 1 г, продолжительность – 35 мин, pH = 8,5, температура – 22–30°C, доза озона – 5 г/дм^3. Из полученных данных видно, что оптимальной дозой катализатора является 1 г/дм^3. **Обсуждения.** При дозировках катализатора меньше 1 г/дм^3 низкая эффективность удаления фенола и углеводородов, вероятно, связана с недостатком адсорбционной поверхности катализатора. **Заключение.** Исследованный способ очистки позволяет снизить содержание фенола и нефтепродуктов до нормативного показателя качества питьевой воды (0,001 и 0,05 мг/дм^3, соответственно), ХПК на 96% и решить проблему губительного воздействия этих токсикантов на экосистемы.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: фенол, окислительный метод, каталитическое озонирование, наноструктурный гетерогенный катализатор, сточные воды, древесно-стружечные строительные материалы.

ДЛЯ ЦИТИРОВАНИЯ: Мазитова А.К., Сухарева И.А., Сидоров Г.М., Талипов Р.А., Аминова А.Ф. Исследование метода очистки сточных вод производства древесно-стружечных строительных материалов в присутствии наноструктурного гетерогенного катализатора // Нанотехнологии в строительстве. 2023. Т. 15, № 2. С. 164–170. https://doi.org/10.15828/2075-8545-2023-15-2-164-170. – EDN: BCFVMA.

ВВЕДЕНИЕ

Непрерывный рост и развитие промышленного сектора экономики приводит к постоянному увеличению загрязнения окружающей среды. Одну из наиболее высоких экологических нагрузок испытывают на себе водные ресурсы, причем все большее количество высокотоксичных соединений попадает в акватории водных бассейнов, используемых человеком для хозяйственно-бытовых нужд. Поэтому первостепенной задачей современной экологии является решение проблемы загрязнения водных

© Мазитова А.К., Сухарева И.А., Сидоров Г.М., Талипов Р.А., Аминова А.Ф., 2023

ресурсов высокотоксичными органическими соединениями.

Фенолы и нефтепродукты являются распространенными загрязняющими веществами сточных вод многих промышленных отраслей. Фенол-формальдегидные смолы широко используются в качестве связующих в деревообрабатывающей промышленности для изготовления различных строительных материалов (фанера, древесно-стружечная плита, ориентированно-стружечная плита, древесно-волокнистая плита).

К группе фенольных вод принадлежат сточные воды газовых, коксогазовых и коксохимических заводов полукоксования каменного и бурого углей, установок дистилляции и гидрирования каменноугольной и буроугольной смолы, некоторых предприятий по производству пластмасс (фенопластиков), некоторых предприятий промышленности органического синтеза, связанных с производством или переработкой фенолов толерубероидных заводов.

Концентрация фенолов в сточных водах в зависимости от отрасли может варьироваться от 5 до 30 мг/л. При содержании фенола выше 1 г/л водный раствор считается токсичным.

При совместном присутствии углеводородов нефти и фенолов замедляется распад последних, так как при биодеградации нефтяных углеводородов образуется дополнительное количество фенольных соединений, что приводит к увеличению степени загрязнения. Эти соединения оказывают вредное воздействие на здоровье человека и экосистемы [1]. Так, например, при купании в водоемах есть риск возникновения кожных заболеваний. При употреблении загрязненной рыбы в пищу фенольные соединения не выводятся из организма человека, вступают в реакцию с другими веществами. Фенол является сильнодействующим ядом, обладает канцерогенным и мутагенным свойствами. Употребление воды с высоким содержанием нефтепродуктов повышает риск развития рака внутренних органов, болезней пищеварительной и эндокринной систем. Нефтепродукты обволакивают икру рыб, и впоследствии они не могут давать потомство.

Методы очистки сточных вод от фенолов условно можно разделить на две группы: деструктивные и регенеративные. К основным деструктивным методам очистки сточных вод от фенолов относятся термоокислительные, окислительные методы, а также электрохимическое окисление и гидролиз. Деструктивные методы применяют в случае невозможности или экономической нецелесообразности извлечения примесей из сточных вод, не требующего возврата фенола в производство. Использование регенерационных методов при очистке сточных вод на химических производствах позволяет обезвреживать сточные воды и извлекать фенолы с последующим их применением. Существуют следующие регенерационные методы извлечения фенолов: экстракционная очистка, перегонка, ректификация, адсорбция, ионообменная очистка, обратный осмос, ультрафильтрация, этерификация, полимеризация, поликонденсация, биологическая очистка и перевод фенолов в малорастворимые соединения.

Ввиду стойкости фенолов и нефтепродуктов к биодеградации и токсичности в природной среде необходима эффективная технология обезвреживания стоков. Для очистки сточных вод от этих токсикантов широко применяют озонирование.

Озонирование – широко используемый способ глубокой очистки воды от фенолов, а также от других нефтепродуктов. Озон обладает большой окислительной способностью, оказывает сильное бактерицидное действие, устраняет неприятный запах и привкус и возвращает воде естественный цвет.

Окислительные свойства озона в воде могут проявляться в реакциях прямого окисления, озонолиза, катализа, окисления радикалами и полимеризации. Прямому окислению подвергаются некоторые органические соединения. Каталитическое действие озона заключается в инициировании реакций окисления растворенным в воде кислородом.

Окисление озоном протекает по месту двойной связи бензольного кольца, и параллельно окисляется гидроксильный радикал с последующей рекомбинацией пероксирадикалов, пероксид водорода реагирует с озоном, образуя воду и кислород.

Для ускорения процесса инициирования целесообразно окисление проводить в щелочной среде. Чем выше величина показателя pH среды, тем больше степень окисляемости озоном. Например, оптимальное значение pH для окисления фенолов концентрацией менее 50 мг/л равно 11.4.

Процесс озонирования осуществляют в реакционных ваннах или смесителях, в которых вода смешивается с озонируемым воздухом или кислородом. Для производства 1 кг озона требуется 15 кВт электроэнергии. Расход электроэнергии на 1 кг окисленного фенола составляет 50–100 кВт • ч в чистом водном растворе.

Эффективность очистки воды озонированием повышается проведением ее в сочетании с ультрафиолетовым облучением, пероксидом водорода, биологической очисткой, активированным углем, сонолизом, электрохимическим окислением и катализом [2–15].

На наш взгляд, наиболее эффективным из рассмотренных методов является озонирование в при-

сутствии доступных и наиболее изученных гомогенных и гетерогенных катализаторов [15–18].

Использование каталитического озонирования не требует других затрат энергии (например, УФ) или затрат на поддержание определенного значения pH, так как эффективно в широком диапазоне значений кислотности реакционной среды. Кроме того, в большинстве случаев каталитические озонирующие системы показали хорошую эффективность и более высокую степень минерализации различных органических соединений при очистке воды по сравнению с классическим озонированием.

Каталитическое окисление озоном рекомендовано использовать для очистки сточных вод, образующихся при отмывке печатных плат в электронной промышленности [19]. Катализатором служит смесь оксидов меди и хрома. Пятиминутная обработка этих стоков при дозе озона 90–100 мг/л, содержащих сильнощелочные растворы органических соединений, увеличила их степень превращения с 70–80 до 92–95%.

Для очистки сточных вод красильно-отделочных производств шерстяной промышленности было предложено каталитическое окисление озоном на поверхности катализатора из активного угля АГ–3 с покрытием двуокисью марганца MnO_2. Максимальный эффект обесцвечивания красителя составлял 96% [20].

Каталитическое окисление озоном может быть использовано для очистки фенол-формальдегидных сточных вод, где катализатором служит измельченная пиролюзитовая руда [21]. Однако существенным недостатком этого способа является то, что при повторном применении пиролюзита его каталитическая активность существенно снижается. Регенерация пиролюзита достигается при контакте его с 1,5–2% раствором серной кислоты, которая расходуется при этом на растворение поверхностных слоев двуокиси марганца.

Широкие исследования свидетельствуют о высокой эффективности гомогенных катализаторов, однако их применение приводит к вторичному загрязнению вод, что ограничивает их применение. Поэтому исследователи все большее внимание уделяют гетерогенному катализу.

Предложен ряд гетерогенных катализаторов: оксиды металлов, минералы, углеродные материалы и металлы на носителях.

Повышение эффективности окисления фенолсодержащих сточных вод озоном наблюдалось, когда в качестве катализатора использовали оксид железа Fe_2O_3, нанесенный на γ-оксид алюминия путем вымачивания гранул γ-Al_2O_3 в растворе $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$. В результате озонирования ХПК снизилось с 240 до 83 мгO_2/дм^3 при дозе озона 1,54 мг/мг ХПК, что в 3 раза меньше, чем без катализатора [22, 23].

Промышленное внедрение получили гетерогенные катализаторы научно-производственного предприятия «Катализ» с использованием комплексов переходных металлов. Разработанные катализаторы на основе керамики отличаются высокой механической прочностью (на раздавливание, на истирание), кислотостойкостью и щелочестойкостью, низкой влагоемкостью [24].

Для того чтобы повысить каталитическую активность металла или его соединения при озонировании, его наносят тонким слоем на инертный материал со специальными поверхностными свойствами, который увеличивает как площадь поверхности, так и количество активных центров катализатора [16, 25]. Однако большинство катализаторов являются дорогостоящими, что ограничивает их промышленное применение. Поэтому ведется поиск катализаторов на базе переходных металлов и их оксидов для глубокого окисления стойких соединений, обладающих высокой активностью и сравнительно низкой стоимостью. С этой точки зрения, особый интерес представляют нанокатализаторы. Благодаря малому размеру и большой площади поверхности, обеспечивающей хорошую адсорбцию и отличающейся особыми механическими, оптическими и магнитными свойствами, нанокатализаторы проявляют высокую реакционную способность при очистке стоков от токсичных загрязняющих веществ. Разработка наноматериалов в технологии очистки сточных вод экономически целесообразна, безопасна для окружающей среды и отвечает растущим требованиям стандартов качества воды, поэтому озонирование с нанокатализаторами является наиболее перспективным из известных передовых процессов. Ранее нами проведено исследование эффективности очистки сточных вод фанерно-плитного комбината озонированием в присутствии доступных и наиболее изученных гетерогенных катализаторов [16]: Fe_2O_3, нанесенного в виде нанопленки на 0,5 – 1,0 мм частицы γ-Al_2O_3; Al_2O_3, нанесенного в виде нанопленки на 2,5–3,0 мм частицы TiO_2; MnO_2, нанесенного в виде нанопленки на 2,5 – 3,0 мм частицы TiO_2. Результаты проведенных экспериментов по каталитическому озонированию сточных вод свидетельствуют о высоком эффекте очистки: ХПК снизилось в 1,7 (TiO_2/Al_2O_3, TiO_2/MnO_2) и в 3 раза (γ-Al_2O_3/Fe_2O_3) по сравнению с озонированием без катализатора.

В связи с этим в научно-образовательном центре инновационных технологий (НОЦИТ) Архитектурно-строительного института УГНТУ выполнены работы, посвященные поиску эффективного и доступного катализатора для глубокого окисления фенола и нефтепродуктов в сточных водах производства древесно-стружечных строительных материалов под действием озона.

Таблица 1
Характеристика сточных вод

№ п/п	Показатели качества воды	Результат анализа		Нормативный документ на методику (метода) измерений
		Исходная сточная вода	Сточная вода после обработки O_3 (катализатор № 1)	
1	Водородный показатель (ед.pH)	5,5±0,3	8,5±0,2	ПНД Ф 14.1:2:3:4. 121-97
2	ХПК, мгO_2/дм^3	203±41	<10	ПНД Ф 14.1:2:4.210-2005
3	Фенол, мг/дм^3	8,0±1,3	<0,001	ЦВ 1.04.04-91 «А»
4	Нефтепродукты, мг/дм^3	30,0±2,3	0,05±0,01	ПНД Ф 14.1:2:4. 5-95

МЕТОДЫ И МАТЕРИАЛЫ

Для исследования каталитического озонирования использовали модельный раствор, состав которого по содержанию фенола и нефтепродуктов аналогичен сточным водам производства древесно-стружечных строительных материалов (табл. 1).

Для производства озона использовали озоногенератор ОГВК–02К, для обеспечения ввода озонокислородной смеси в воду и контакта с примесями – реактор объемом 1 дм^3; прибор контроля концентрации озона в воде – фотометр «Эксперт–003». В реактор наливали предварительно профильтрованную через фильтр «Синяя лента» сточную воду. Катализатор массой 0,5–2 г загружали в озонаторную емкость в виде цилиндрических частиц. В качестве катализатора использовали оксиды NiO–MoO_3, нанесенные в виде пленки на цилиндрические гранулы Al_2O_3 диаметром 1,2–1,4 мм и длиной 4–5 мм. В обрабатываемую воду озон подавали с помощью пористого керамического диспергатора при постоянной скорости газового потока. Окисление проводили в непроточном режиме при интенсивном перемешивании катализатора на магнитной мешалке в вытяжном шкафу. Концентрацию озона в воздухе рабочей зоны контролировали с помощью индикаторных трубок ТИ-[O_3-0,003], она не должна превышать 0,0001 мг/дм^3. После 5–40 минут перемешивания в присутствии озона сточную воду отделяли от катализатора. Через определенные интервалы времени проводили отбор проб и анализ остаточной концентрации фенола (ЦВ 1.04.04-91 «А») и ХПК фотометрическим методом (ПНД Ф 14.1:2:4.210-2005). РН измеряли на pH-метре АНИОН 4100. Концентрацию ионов никеля и молибдена в сточной воде контролировали на спектрофотометре РВ2201 (ПНД Ф 14.1.46-96, ПНД Ф 14.1:2.47-96).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На первом этапе для оценки активности катализатора изучена эффективность процесса окисления по изменению ХПК во времени реакции в присутствии свежего катализатора (1), отработанного катализатора (2) и без него. (рис. 1). Результаты свидетельствуют о наибольшей эффективности катализатора (1). Уже после 10 минут процесса разложения в его присутствии ХПК снизилось на 25%, чем при окислении с катализатором (2), и на 40% меньше по сравнению с классическим озонолизом.

На втором этапе подобраны оптимальные условия озонирования с катализатором (1) по методу «опыт-точка». Хорошие результаты разложения фенола достигнуты при pH = 8,5–11,0 (рис. 2). Поэтому перед окислением модельный раствор подщелачивали до pH = 8,5. Также исследовано влияние

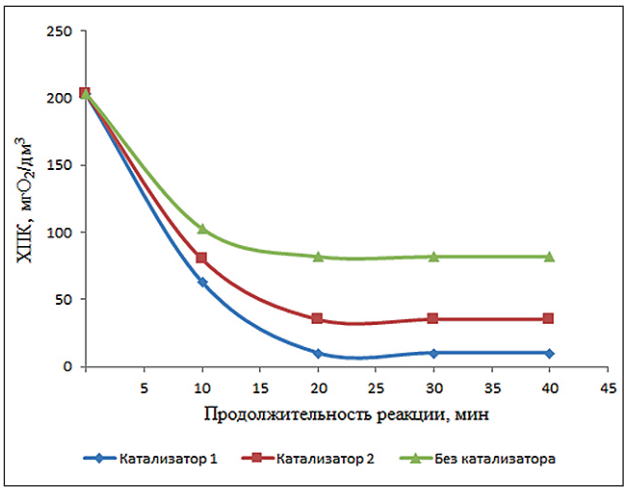


Рис. 1. **Зависимость ХПК от продолжительности озонирования**

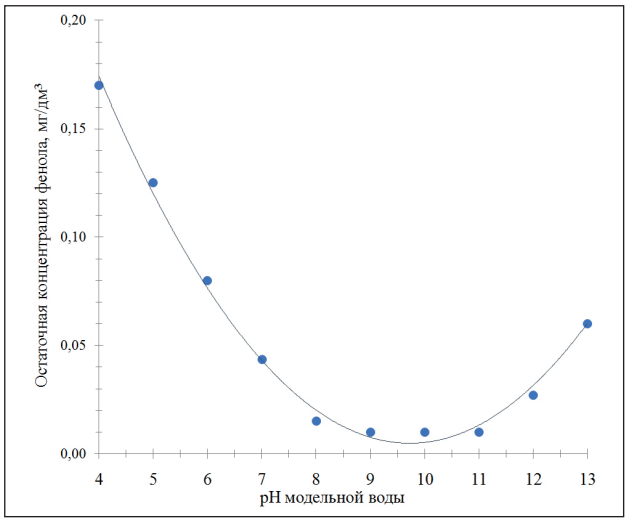


Рис. 2. **Влияние pH на остаточную концентрацию фенола в водном растворе при каталитическом (катализатор № 1) озонировании** (продолжительность – 35 мин, температура 22°С, доза озона – 5 г/дм³)

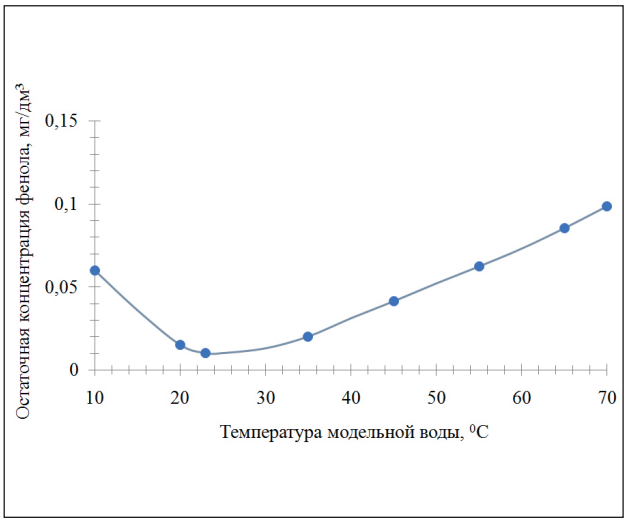


Рис. 3. **Влияние температуры модельного раствора на остаточную концентрацию фенола при каталитическом (катализатор № 1) озонировании** (продолжительность – 35 мин, pH=8,5, доза озона – 5 г/дм³)

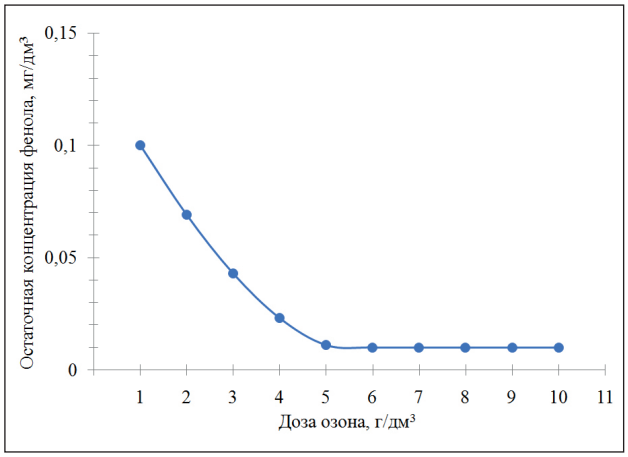


Рис. 4. **Влияние дозы озона на остаточную концентрацию фенола при каталитическом (катализатор № 1) озонировании** (продолжительность – 35 мин, pH = 8,5, температура – 22°С)

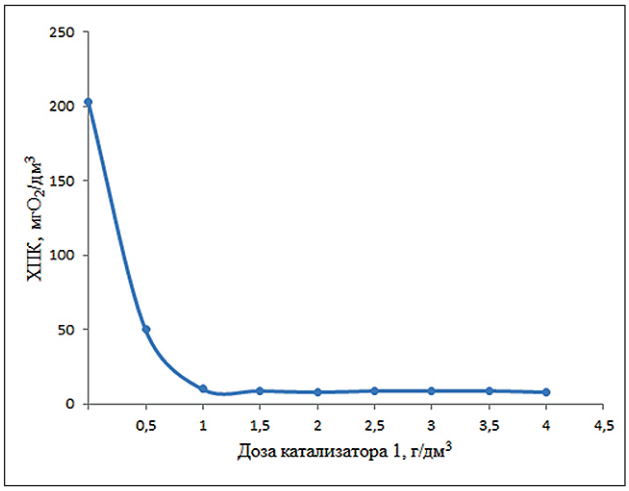


Рис. 5. **Зависимость ХПК от дозы катализатора (1)**

температуры водного раствора (рис. 3) и дозы озона (рис. 4) на эффект озонирования. Самая низкая остаточная концентрация фенола была достигнута при 22–30°С, а оптимальная доза озона составила 5 г/дм³.

Для достижения максимальной эффективности окисления органических веществ на следующем этапе подобрана оптимальная загрузка катализатора (1) при соблюдении наилучших условий процесса: продолжительность – 35 мин, pH = 8,5, температура – 22–30°С, доза озона – 5 г/дм³. Зависимость ХПК от дозы катализатора приведена на рис. 5.

Из полученных данных (рис. 5) видно, что оптимальной дозой катализатора является 1 г/дм³. При дозировках катализатора меньше 1 г/дм³ низкая эффективность удаления фенола и углеводородов, вероятно, связана с недостатком адсорбционной поверхности катализатора. Согласно имеющимся литературным данным, во многих случаях считается, что растворенный озон и органические соединения адсорбируются на поверхности катализатора. После этого адсорбированные молекулы озона участвуют в инициировании радикальных реакций на поверхностно-активных участках катализатора. Образую-

щиеся активные радикалы ·OH и HO_3· впоследствии вступают в реакцию с озоном с образованием большего количества ·OH или атакуют органические загрязняющие вещества напрямую. Способность переноса электронов между ионами металлов различных валентностей Ni (II) и Mo (VI) используемого нами катализатора облегчает разложение O_3 до свободных активных радикалов, повышая эффективность окисления [25].

Результаты очистки модельного раствора приведены в таблице. Содержание фенола и показатель ХПК соответствуют стандартным значениям для воды хозяйственно-питьевого и культурно-бытового назначения.

ВЫВОДЫ

Проведенные исследования показали, что озонирование необходимо проводить в присутствии свежего гетерогенного катализатора $NiO\text{-}MoO_3/Al_2O_3$, который используется в небольшом количестве (1 г/дм^3). Исследованный способ очистки позволяет снизить содержание фенола и нефтепродуктов в сточных водах производства древесно-стружечных строительных материалов до нормативного показателя качества питьевой воды (0,001 и 0,05 мг/дм^3, соответственно), ХПК на 96% и решить проблему губительного воздействия этих токсикантов на экосистемы.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Акатьева Т.Г. Экологическая токсикология. Тюмень: ГАУ Северного Зауралья, 2021.

2. Malvestiti A.J., Fagnani E., Simao D., Dantas R.F. Optimization of UV/H_2O_2 and ozone wastewater treatment by the experimental design methodology. *Environmental Technology*. 2019; 40(15): 1910–1922. https://doi.org/10.1080/09593330.2018.1432698

3. Mohammad M., Siegfried M., Detlev M. A review on photocatalytic ozonation used for the treatment of water and wastewater. *Chemical Engineering Journal*. 2015; 263: 209–219.

4. Ding P., Chu L., Wang J. Advanced treatment of petrochemical wastewater by combined ozonation and biological aerated filter. *Environmental Science and Pollution Research*. 2018; 25: 9673–9682.

5. Ameta R. *Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment. Emerging Green Chemical Technology*. Academic Press; 2018.

6. Fang F., Han H. Effect of Catalytic Ozonation Coupling with Activated Carbon Adsorption on Organic Compounds Removal Treating RO Concentrate from Coal Gasification Wastewater. *Science & Engineering*. 2018; 40: 275–283.

7. Katsoyiannis I.A., Canonisa S., Gunten U. Efficiency and energy requirements for the transformation of organic micropollutants by ozone, O_3/H_2O_2 and UV/H_2O_2. *Water Research*. 2011; 45: 3811–3822.

8. Buyukada M. Modeling of decolorization of synthetic reactive dyestuff solutions with response surface methodology by a rapid and efficient process of ultrasound – assisted ozone oxidation. *Desalination and water treatment*. 2016; 57: 14973–14985.

9. Barry L.L. Forty Years of Advances in Ozone Technology. *Science & Engineering*. 2018; 40: 3–20.

10. Sukmilin A., Boonchom B., Jarusutthirak C. Catalytic Ozonation using Iron-Doped Water Treatment Sludge as a Catalyst for Treatment of Phenol in Synthetic Wastewater. *Environ. Nat. Resour*. 2019; 17(2): 87–95.

11. Mazitova A.K., Aminova A.F., Sukhareva I.A. Purification of wastewater of some construction materials production. IOP Conference Series: Materials *Science and Engineering: international Conference on Construction, Architecture and Technosphere Safety*. 25–27nd of September 2019; 687: 066073.

12. Мазитова А.К., Сухарева И.А., Сидоров Г.М., Абдрахманова Л.К., Кузнецова Е.В. Исследование флокулирующего действия озона на сточные воды деревообрабатывающих предприятий // Нанотехнологии в строительстве. 2020. Т. 12. № 4. С. 204–210. https://doi.org/10.15828/2075-8545-2020-12-4-204-210

13. Гриневич В.И., Гущин А.А., Пластинина Н.А. Деструкция фенола и синтетических поверхностно-активных веществ, растворенных в воде, при электрохимическом воздействии совместно с озонированием // Известия вузов. Серия Химия и химическая технология. 2009. Т. 52. № 2. С. 130–134.

14. Wang W., Yue L. Supported-catalyst CuO/AC with reduced cost and enhanced activity for the degradation of heavy oil refinery wastewater by catalytic ozonation process. *Environmental Science and Pollution*. 2020; 27: 7199–7210.

15. Chang C.C., Chiu C.Y., Chang C.Y., Ji D.R. Pt-catalyzed Ozonation of Aqueous Phenol Solution Using Highgravity Rotating Packed Bed. *Hazardous Materials*. 2009; 26 (3): 247–255.

16. Мазитова А.К., Сухарева И.А., Аминова А.Ф., Ягафарова Г.Г., Савичева Ю.Н. Озонирование сточных вод предприятий деревообрабатывающей промышленности с применением гетерогенного катализатора с наносвойствами // Нанотехнологии в строительстве. 2019. Т. 11, № 4. С. 394–404.

17. Мазитова А.К., Сухарева И.А., Аминова А.Ф., Ягафарова Г.Г., Хангильдин Р.И., Мухаметзянова Э.Г. Окислительный метод очистки сточных вод предприятий деревообрабатывающей промышленности // Теоретическая и прикладная экология. 2020. № 4. С. 75–80.

18. Dang T.T., Do V.M., Trinh V.T. Nano-Catalysts in Ozone-Based Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment. *Current Pollution Reports.* 2020; 6: 217–229.

19. Применение озона для регенерации щелочи и очистки промывных вод в производстве печатных плат / С.И. Егоренкова, Т.С. Житкова, А.М. Степанов и др. // Применение озона для интенсификации технологических процессов и охраны окружающей среды в химической и смежных отраслях промышленности. Дзержинск. 1982. С. 33–34.

20. Фазуллина Э.П. О повышении использования озона при обесцвечивании сточных вод / Э.П. Фазуллина, Б.Г. Назаров, А.Ю. Гриценко и др. // Труды МХТИ им. Д.И. Менделеева. М. 1979. Вып.109. С. 82–87.

21. Левченко Т.М. Каталитическая очистка сточных вод от фенола и формальдегида / Т.М. Левченко, Л.Н. Гора // Химическая технология: науч.-произв. сб. 1971. № 256. С. 42–44.

22. Патент США № 4040982, 1976.

23. Chen J.W. et al. Catalytic ozonation in aqueous system. *AIChE Symposium series*. 1977; 73 (166): 205–212.

24. Кочетков А.Ю. Новые гетерогенные катализаторы на полимерных носителях. НПО «Катализ» / А.Ю. Кочетков, И.В. Панфилова, Н.А. Коваленко, Р.П. Кочеткова // Экология и промышленность России. 2002. № 5. С. 34–36.

25. Centuriao A.P.S.L., Baldissarelli V.Z., Scaratti G., Amorim S.M. Enhanced ozonation degradation of petroleum refinery wastewater in the presence of oxide nanocatalysts. *Environmental Technology.* 2019; 40: 1239–1249.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Мазитова Алия Карамовна – доктор химических наук, профессор, зав. кафедрой «Прикладные и естественнонаучные дисциплины», Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа, Республика Башкортостан, Россия, elenaasf@yandex.ru, https://orcid.org/0000-0003-3853-4617

Сухарева Ирина Александровна – кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры «Прикладные и естественнонаучные дисциплины», Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа, Республика Башкортостан, Россия, suxareva-ira@yandex.ru, https://orcid.org/0000-0001-9669-7460

Сидоров Георгий Маркелович – доктор технических наук, доцент, профессор кафедры «Технология нефти и газа», Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа, Республика Башкортостан, Россия, kaskad@ufanet.ru, https://orcid.org/0000-0001-6584-6064

Талипов Рустем Альфирович – кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры «Водоснабжение и водоотведение», Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа, Республика Башкортостан, Россия, talip2@yandex.ru, https://orcid.org/0000-0001-7085-1976

Аминова Альфия Фатыховна – кандидат технических наук, ассистент кафедры «Прикладные и естественнонаучные дисциплины», Уфимский государственный нефтяной технический университет, ул. Космонавтов, Уфа, Республика Башкортостан, Россия, alfiya.ami@gmail.com, https://orcid.org/0000-0002-0460-1693

ВКЛАД АВТОРОВ

Мазитова А.К. – научное руководство, концепция исследования.

Сухарева И.А. – выполнение экспериментов, написание текста статьи, итоговые выводы.

Сидоров Г.М. – итоговые выводы.

Талипов Р.А. – выполнение экспериментов, написание текста статьи.

Аминова А.Ф. – выполнение экспериментов.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Статья поступила в редакцию 07.02.2023; одобрена после рецензирования 10.03.2023; принята к публикации 16.03.2023.

THE RESULTS OF THE SPECIALISTS' AND SCIENTISTS' RESEARCHES

Original article
https://doi.org/10.15828/2075-8545-2023-15-2-171-186

CC BY 4.0

Compressive strength prediction and composition design of structural lightweight concretes using machine learning methods

Artemy S. Balykov*, **Elena A. Kaledina**, **Sergey V. Volodin**
National Research Mordovia State University, Saransk, Russia
* Corresponding author: e-mail: artbalrun@yandex.ru

ABSTRACT: Introduction. Reducing the density, increasing the strength and other physical-technical characteristics of lightweight concretes are urgent tasks of modern building materials science. To solve them, it is necessary to consider new approaches to the development of compositions of cement systems using effective porous aggregates, binders, chemical and mineral additives, including different nanomodifiers (carbon nanotubes, fullerenes, nanoparticles of SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3, etc.). The complexity of designing modified cement concretes is largely due to their multicomponent nature and a large number of parameters affecting the key characteristics of material. The qualitative solution of such multicriteria problems is possible with the complex implementation of rational physical and computational experiments using mathematical modeling and computer technology. New opportunities for modeling of structure formation processes and predicting properties of multicomponent building materials are emerging with the development of machine learning methods. The purpose of this study is to develop machine learning algorithms that can efficiently establish quantitative dependences for the compressive strength of modified lightweight concretes on their composition, as well as to identify the optimal variation ranges of prescription parameters based on the obtained multifactor models to achieve the required level of controlled mechanical characteristic. **Methods and materials.** The processing and analysis of experimental research results were carried out using modern methods of machine learning with a teacher used in the problems of regression recovery, knowledge extraction and forecasting. To implement the developed machine learning algorithms, libraries in the Python programming language, in particular NumPy, Pandas, Scikit-learn, Matplotlib, Seaborn, were used. **Results and discussion.** It is established that the gradient boosting model is the most accurate type among the obtained machine learning models. It is characterized by the following quality metrics: R^2 = 0.9557; MAE = 2.4847; MSE = 12.7704; RMSE=3.5736; MAPE = 11.1813%. According to the analysis of this multifactor model, the optimal dosages of pozzolanic and expanding modifiers amounted to 4.5–6.0% and 6.0–7.5% of the binder weight (Portland cement + modifier), respectively, which ensured achievement of the required level of compressive strength (40–70 MPa) of lightweight concretes at the age of 28 days at material density reduced by 3–10% (the range under consideration is 1200–1900 kg/m^3). **Conclusions.** Thus, the study results show the prospects of using machine learning methods for design compositions and predicting properties of multicomponent cement systems.

KEYWORDS: lightweight concrete, nanomodifier, complex additive, nanoparticle, hollow microsphere, compressive strength, design, prediction, optimization, machine learning, algorithm, model, quality metric.

ACKNOWLEDGMENTS: The research was supported by grant from the Russian Science Foundation (project No. 21-73-00228), https://rscf.ru/en/project/21-73-00228/.

FOR CITATION: Balykov A.S., Kaledina E.A., Volodin S.V. Compressive strength prediction and composition design of structural lightweight concretes using machine learning methods. *Nanotechnologies in Construction.* 2023; 15(2): 171–186. https://doi.org/10.15828/2075-8545-2023-15-2-171-186. – EDN: CCPGIF.

INTRODUCTION

The development of physico-chemical and technological bases for the obtaining of modified cement systems characterized by complex of high performance characteristics is actual direction of modern building materials science [1–7]. It is known that the display properties of such concretes during operation depends on their composition, structure and state [8].

The work [9] summarizes the main generalized principles of forming the structure of high performance cement concretes: providing increased density at each of the

© Balykov A.S., Kaledina E.A., Volodin S.V., 2023

scale levels of material structure (macro-, meso-, micro-, nano-) along with a maximally increased area of intercomponent interface; increasing the strength of structural bonds; achieving optimal uniformity – non-uniformity of structure; optimizing content of structural components to ensure the required level of material performance properties (strength, elasticity, impact toughness, permeability, corrosion resistance, etc.) under mechanical loading and exposure to the environment.

High-strength lightweight concretes, which have increased strength characteristics at reduced material density, are one of the promising types of modified cement systems. Global experience shows that it is possible to achieve high specific strength of lightweight concretes by using specially selected porous aggregates, by optimization of the binder and frame-forming components, and by using nanomodifiers [10–14]. At the same time, among porous aggregates, expanded clay, glass and aluminosilicate hollow microspheres, porous rocks of volcanic origin, processing products of multi-tonnage technogenic wastes from metallurgy and thermal power engineering, etc. have shown their efficiency in the formulation of structural lightweight concretes [14–16].

Separately, it is worth dwelling on the importance of using various kinds of modifiers in the compositions of high perfomance cement systems, namely chemical and mineral additives used individually or combined into complexes according to the principles of additivity and synergy. In particular, the following modifiers are most effective for the formulation of high-strength concretes:

- plasticizing additives to significantly improve the technological characteristics of concrete mixtures and the physical-mechanical properties of concretes due to the ability to exert a water-reducing and plasticizing effects on cement systems [17–19];
- finely dispersed pozzolanic additives of natural and technogenic origin, characterized mainly by silicate and aluminosilicate composition with an increased content of amorphous silica and alumina, as well as other reactive phases: opal-cristobalite rocks [20–22], metakaolin and calcined polymineral clays [23–26], silica fume [27, 28], fly ash [29, 30], blast furnace slag [30], etc.;
- expanding additives of the sulfoaluminate type [31–33], which have the ability to control deformations of cement stone by stimulating and intensifying the formation of crystalline hydrates with increased volume (ettringite, etc.);
- promising nanomodifiers (carbon nanotubes, fullerenes, nanoparticles of SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3, etc.) that improve the elastic-strength characteristics of cement stone, reduce shrinkage deformations of concretes and their permeability to aggressive environments due to the possibility of controlling the structural and energy state of interphase boundaries, directional change in the quality of solid phase and pore space geometry [4, 34–36].

Currently, despite the unremitting interest in high performance concretes, relatively simple and universal methods for designing compositions and predicting their properties have not yet been found. This is largely due to the multicomponent nature of modified cement systems, as well as a large number of parameters affecting the key characteristics of material.

At the moment, one of the most popular methods used to optimize the prescription-technological parameters for obtaining multicomponent building materials is experimental and statistical modeling [36–39]. However, this method not only requires the correct formulation of a relatively complex multicriteria problem, but is often characterized by relatively low accuracy of ES-models obtained as a result of processing small amounts of data in the presence of numerous assumptions about them.

With the development of artificial intelligence technologies, new opportunities appear in the design of multicomponent building materials, including modified cement systems. The research results obtained by some foreign authors concerning the application of machine learning methods for predicting the properties of high performance concretes [40–43] testify to this. It is worth noting that the increasing number of publications on the subjects under consideration confirms the intensive development of this scientific direction.

The purpose of this study was to develop machine learning algorithms that can efficiently establish quantitative dependences for the compressive strength of modified lightweight concretes on their composition, as well as to identify the optimal variation ranges of prescription parameters based on the obtained multifactor models to achieve the required level of controlled mechanical characteristic.

The following tasks were solved during the research:

1) the required amount of experimental data was obtained;

2) the machine learning task by precedents was formulated;

3) the experimental data preprocessing and extraction of signs from them were performed;

4) the choice of types of multiparameter models and development of machine learning algorithms for their obtaining were carried out;

5) the data preparation for training and evaluation (training and test samples) was performed; training, as well as solving the problems of optimization and retraining of models were carried out;

6) the quality of machine learning models was evaluated;

7) based on the analysis of the most effective model the optimization of the content of complex mineral ad-

ditives (pozzolanic and expanding modifiers) to achieve the required level of compressive strength of lightweight concretes at the age of 28 days was carried out.

METHODS AND MATERIALS

Materials

The following main components were used to obtain the high-strength lightweight concretes:

- Portland cement CEM I 42.5R (PC) produced by Mordovcement PJSC;
- medium natural quartz sand (QS) of the Khromtsovsky deposit (Ivanovo region) with fineness modulus (module size) $M_{fm} = 2.1$;
- hollow glass microspheres (HGM) grade ForeSphere 3000 with predominant particle size of 30–160 microns, hydrostatic compressive strength of at least 20 atm (3000 psi), true and bulk density of 0.53 g/cm^3 and 0.3 g/cm^3, respectively, produced by Russian company Fores LLC;
- polycarboxylate superplasticizer (PS) grade Melflux 1641 F produced by BASF Construction Additives;
- two types of complex mineral additives (MA) with particle size distribution in the micrometer and upper nanometer ranges:

1) silicon pozzolanic modifier (SPM) is two-component powder material with specific surface area of S_{ss} = 1.85 m^2/g obtained by grinding the mixture of opal-cristobalite rocks from deposits of the Republic of Mordovia (diatomite + opoka);

2) sulfoaluminosilicate expanding modifier (SEM) is two-component powder material with specific surface area of S_{ss} = 0.6 m^2/g obtained by grinding and calcination the mixture of polymineral clay rock from deposit of the Republic of Mordovia and semi-aquatic molding gypsum grade G-6 B III (the Russian State Standard GOST 125-2018) produced by Magma LLC.

Methods

The processing and analysis of experimental research results were carried out using modern methods of machine learning with a teacher used in the problems of regression recovery, knowledge extraction and forecasting. To implement the developed machine learning algorithms, libraries in the Python programming language, in particular NumPy, Pandas, Scikit-learn, Matplotlib, Seaborn, were used.

The process of solving machine learning tasks included the following main stages: problem statement; preprocessing experimental data and extracting features from them; selection of types of multiparameter models; preparation of data for training and evaluation (training and test samples); training, solving problems of optimization and retraining, evaluating the quality of models; selection of the most effective model; the final presentation of results.

Data preprocessing

We used the correlation matrix and the *variance inflation factor (VIF)* to test the data for multicollinearity. The formula for calculating VIF looks like:

$$VIF_j = \frac{1}{1 - R_j^2}, \quad (1)$$

where R^2_j is the determination coefficient of the j-th attribute.

When the value of $VIF_j > 10$ it is considered that the j-th factor has multicollinearity.

The principal component analysis (PCA) was used to eliminate the multicollinearity of attributes.

Since the input parameters were characterized by different scales and ranges of variation, their normalization was performed at the final stage of data preprocessing. The following data normalization formula was used in the paper to prevent an imbalance between the influence of the input variables, and hence to avoid obtaining incorrect dependencies:

$$x_{norm} = \frac{x - x_{min}}{x_{max} - x_{min}}, \quad (2)$$

where x_{norm} and x are the normalized and current values of each input variable;

x_{min} and x_{max} are the minimum and maximum values of each input variable.

Machine learning models used

The study used following machine learning models:

1. Linear regression is model of type:

$$a(x) = \langle w, x \rangle. \quad (3)$$

The model parameters are the weights coefficients w, which are found through gradient learning methods.

2. Automatic relevance determination (ARD regression) is type of Bayesian regression in which posteriori variance estimate is derived for each coefficient. In the next step, the coefficients characterized by low value of variance are zeroed.

3. Decision tree with hyperparameter search is nonparametric supervised machine learning algorithm. This model is characterized by its ability to predict the value of the target variable based on the study of simple decision rules derived from the characteristics of the data. The decision tree can be viewed as piecewise constant approximation. The functional of quality $Q(R_m, j, s)$ in this case has the following form:

$$Q(R_m, j, s) = H(R_m) - \frac{|R_l|}{|R_m|}H(R_l) - \frac{|R_r|}{|R_m|}H(R_r), \quad (4)$$

where R_l and R_r are objects falling, respectively, into the left and right subtree at given predicate;

R_m is set of objects that fell into the vertex being split at the given step;

j is the input parameter number, according to which the partition is carried out in this predicate;

s is the classifier threshold dividing the set R_m into the right and left subtree;

$H(R_l)$, $H(R_r)$ and $H(R_m)$ are the informativity criterions evaluating the quality of the distribution of the target variable among the objects of the sets R_l, R_r и R_m, respectively.

For regression problems, the informativeness criterion $H(R_m)$ looks as follows:

$$H(R_m) = \frac{1}{|R_m|}\sum_{(x_i, y_i)\in R_m}(y_i - \frac{1}{|R_m|}\sum_{(x_j, y_j)\in R_m} y_j)^2, \quad (5)$$

where y_i and x_i are the values of the output and input parameters for the i-th sample object belonging to the set R_m, respectively;

y_j and x_j are the values of the output and input parameters for the j-th sample object belonging to the set R_m, respectively.

To improve the quality of this machine learning model, its hyperparameters were configured, i.e., the parameters defined before the start of the learning process. The search for the optimal set of hyperparameters was performed using the *GridSearch* method.

4. Bagging regressor is ensemble algorithm that selects baseline regressors for each of the random subsets of the original data set and then combines and averages their individual predictions to obtain the final predicted result.

5. Random forest is ensemble of independent decision trees, in the training of which for each partition the attributes are selected from some random subset of features. The final classifier $a(x)$ for the regression problem is the average of trees $b_i(x)$:

$$a(x) = \frac{1}{K}\sum_{i=1}^{K} b_i(x), \quad (6)$$

where K is the total number of decision trees $b_i(x)$ in the ensemble, it is the matched parameter.

6. Gradient boosting is machine learning method that creates decisive prediction model $a_K(x)$ as ensemble of K basic algorithms $b_1, \ldots, b_K$:

$$a_K(x) = \sum_{i=1}^{K} \gamma_i b_i(x), \quad (7)$$

where K is the total number of basic prediction algorithms $b_i(x)$. Decision trees of fixed length were used as the basic algorithm in this model.

γ_i are numerical coefficients for the basic algorithms $b_i(x)$, $i = \overline{1, K}$.

The use of this method allows building the model step by step with the possibility of optimizing an arbitrary differentiable loss function. At the stage when the composition from the $K-1$ algorithm is obtained, the next basic algorithm $b_K(x)$ is formed based on minimizing the construction error and approximating the gradient of loss function s_{iK} on the training sample:

$$\sum_{i=1}^{N} L(y_i, a_{K-1}(x_i) + \gamma b_K(x_i)) \to \min_{b_K, \gamma_K}, \quad (8)$$

$$b_K(x) = \arg\min_b \sum_{i=1}^{N} (b(x_i) - s_{iK})^2 \quad (9)$$

where L is the selected loss function, most often it is quadratic;

N is the training sample size;

y_i and x_i are the current values of the output and input parameters for the i-th sample object, respectively;

$a_{K-1}(x)$ is the regression model at step $K-1$.

After finding the base algorithm $b_K(x)$, the coefficient for it γ_K is determined:

$$\gamma_K = \arg\min_{\gamma\in R} \sum_{i=1}^{N} L(y_i, a_{K-1}(x_i) + \gamma b_K(x_i)). \quad (10)$$

7. Gradient boosting with the search for optimal hyperparameters by using the GridSearch method.

Model quality metrics

We used the *coefficient of determination* R^2 to assess the quality of machine learning models. The formula for calculating this metric looks like:

$$R^2(y, \hat{y}) = 1 - \left(\sum_{i=1}^{l}(y_i - \hat{y}_i)^2 \Big/ \sum_{i=1}^{l}(y_i - \bar{y})^2\right), \quad (11)$$

where y_i and $\hat{y}_i$ are the actual and predicted values of the target variable for the i-th object of the test sample, respectively;

$\bar{y}$ is average of the actual values;

l is the total number of test sample objects.

The following regression error metrics were used to estimate the deviation of model predictions from true values:

1. The mean absolute error (MAE), which is calculated by the formula:

$$MAE(y,\hat{y}) = \frac{1}{l}\sum_{i=1}^{l}|y_i - \hat{y}_i|. \quad (12)$$

When using this metric, model error is calculated as the average of absolute differences between targets and predictions. MAE is linear estimate in which the distinctions for each object are weighted equally on average.

2. The mean squared error (MSE). For each point, the square of the difference between the predicted and target values of the model is calculated, and then these values are averaged. The calculation formula for this metric is the following:

$$MSE(y,\hat{y}) = \frac{1}{l}\sum_{i=1}^{l}(y_i - \hat{y}_i)^2. \quad (13)$$

3. The root mean squared error (RMSE), which is the square root of the MSE:

$$RMSE(y,\hat{y}) = \sqrt{\frac{1}{l}\sum_{i=1}^{l}(y_i - \hat{y}_i)^2}. \quad (14)$$

4. The mean absolute percentage error (MAPE), which is calculated by the formula:

$$MAPE(y,\hat{y}) = \frac{1}{l}\sum_{i=1}^{l}\left|\frac{y_i - \hat{y}_i}{y_i}\right| \times 100\%, \quad (15)$$

where y_i and $\hat{y}_i$ in l formulas (12), (13), (14), and (15) are the same as in formula (11).

The MAPE indicator is relative error calculated for the analyzed object from the training data set by dividing the absolute error by the target value. Thus, MAPE can also be considered as weighted version of MAE. This metric can be used to compare the efficiency of models on different training samples.

In conditions of small data set, *cross-validation (CV)* was used to accurately calculate the metrics of the analyzed models. In the *k-fold CV* approach, the training sample is split into k parts, and k iterations is performed. At each iteration, the model is trained on the $k-1$ group and tested on the remainder of the data not used in training. The performance measure $CV\,(a, X^L)$ reported by k-fold cross-validation is the average of the parameters computed in the loop:

$$CV\,(a,X^L) = \frac{1}{k}\sum_{i=1}^{k} Q(a(X^L \backslash X^{k_i}), X^{k_i}). \quad (16)$$

where $a(x)$ is the machine learning model;
Q is metric;
X^L is the entire training sample;
X^{k_i} is part of the training sample with the number k_i.

Additional validation tests

In addition to the quality metric R^2 and the above-mentioned error metrics, the following tests to evaluate their quality used for additional comparison of the most effective models:

1. The REC curve analysis of the model. To compare the regression models with each other, as well as with the baseline forecast, we built REC-curves, the graph of which shows the accuracy of the model depending on the acceptable error size. Next, we calculated the Area Over Curve (AOC) for the model under study (AOC_{model}) and the baseline forecast ($AOC_{baseline}$), followed by an assessment of its quality based on the ratio $AOC_{model}/AOC_{baseline}$.

The area over the REC-curve is asymptotically equal to the error mathematical expectation, which allows using this metric for model comparison.

2. Spearman correlation coefficient, which is estimate of the measure of the linear relationship between random variables and calculated by the formula:

$$\rho(y,\hat{y}) = \frac{cov(rg_y, rg_{\hat{y}})}{\sigma_{rg_y}\sigma_{rg_{\hat{y}}}}, \quad (17)$$

where rg_y, $rg_{\hat{y}}$ are the ranks of actual and predicted values;

σ_{rg_y}, $\sigma_{rg_{\hat{y}}}$ are the variance of actual and predicted values, respectively.

Calculation of this coefficient allows for assessing the degree of consistency between the predicted and actual values of the studied parameter.

3. Building the learning curve, which is graph of changes in the learning rate of the model. This test makes allows to establish the degree of initial learning difficulty and determine the level of accuracy of the model fitting, its retraining, as well as the data representativeness.

RESULTS AND DISCUSSION

Description of the analyzed dataset

Experimental data set of 407 records (points) was used to build machine learning models. The inputs were 8 varying parameters: the age of lightweight concrete (days) and the consumption of the main prescription components (kg/m^3), in particular, Portland cement (PC); silicon pozzolanic (SPM) and sulfoaluminosilicate expanding (SEM) modifiers; polycarboxylate superplasticizer (PS), natural quartz sand (QS), hollow glass microspheres

Table 1
Statistical characteristics of the dataset

Statistical indicators	Target parameter	Input parameters							
	Compressive strength, MPa	Age of concrete, days	Consumption of prescription components, kg/m³						
			PC	SPM	SEM	PS	QS	HGM	W
count	407.00								
mean	45.41	21.64	675.85	26.56	31.17	7.33	420.58	163.12	285.08
std	16.40	10.71	44.91	38.27	41.57	0.19	261.78	45.62	19.05
min	3.70	1.00	595.00	0.00	0.00	7.00	56.00	97.60	255.20
25%	37.85	7.00	641.20	0.00	0.00	7.20	194.45	124.40	266.60
50%	47.80	28.00	675.90	0.00	0.00	7.30	410.80	165.00	285.90
75%	57.50	28.00	711.80	54.80	57.20	7.50	638.60	203.20	302.60
max	72.10	28.00	764.10	112.60	114.00	7.60	794.70	227.80	313.20

(HGM), and water (W). The target variable under study was compressive strength (MPa).

Table 1 shows the statistical characteristics of the experimental data under study. Analysis of the values of the target and input parameters showed that none of the variables had outliers.

Figure 1 shows plots of pairwise dependences of the compressive strength of lightweight concrete on the consumption of prescription components and the age of the material. According to the study results, it was found that there was no linear correlation between the target indicator and each input parameter, which indicated the presence of complex nonlinear relationships in the binary system "Compressive strength – flow rate of the prescription component / age of concrete".

The next step was to check the input parameters for collinearity by using the results of data correlation analysis and calculating the variance inflation factor (VIF). Figure 2 shows the correlation matrix in the form of a so-called "heat map".

The correlation matrix shows linear relationship between the parameters "Superplasticizer", "Sand", "Microspheres" and "Water". In turn, the results of the VIF calculation indicate the presence of multicollinearity in these input parameters, which can reduce efficiency of the developed machine learning algorithms. The study used the principal component analysis method to overcome multicollinearity in data preprocessing.

Model training

The training dataset was divided into training and test samples in a ratio of 65/35 (265 objects (data points) were used for training models, and 142 were used for testing).

Figures 3, 4, and 5 show changes in the actual values of the investigated output parameter over the entire set of experimental data compared to the values predicted by each developed machine learning algorithm. It was found that the models "Linear Regression", "ARD", "Bagging Regressor" and "Random Forest" were prone to some overestimation of the values of compressive strength of lightweight concrete.

Table 2 shows the quality metrics of the developed machine learning models (values of the determination coefficient R^2 and regression errors MAE, MSE, RMSE, MAPE).

The following machine learning models were found to have the highest values of the determination coefficient: gradient boosting ($R^2 = 0.9557$), gradient boosting with the search for optimal hyperparameters ($R^2 = 0.9465$), bagging regressor ($R^2 = 0.9411$), and random forest ($R^2 = 0.9401$). The other algorithms, despite sufficiently high values of the analyzed parameter of model quality, showed reduced efficiency, especially on test data. In particular, it is worth noting the significant deviation of the test and training data from the model straight line for linear regression and ARD (Fig. 6, a, b, c, d).

In addition, based on the results of the analysis of the training graphs, we can conclude the overfitting of the obtained decision tree model. This is confirmed by the crowding of the training data around the model line with minimum number of outliers (Fig. 6, e), as well as a noticeable decrease in the determination coefficient as a result of algorithm processing of the test data (Fig. 6, f).

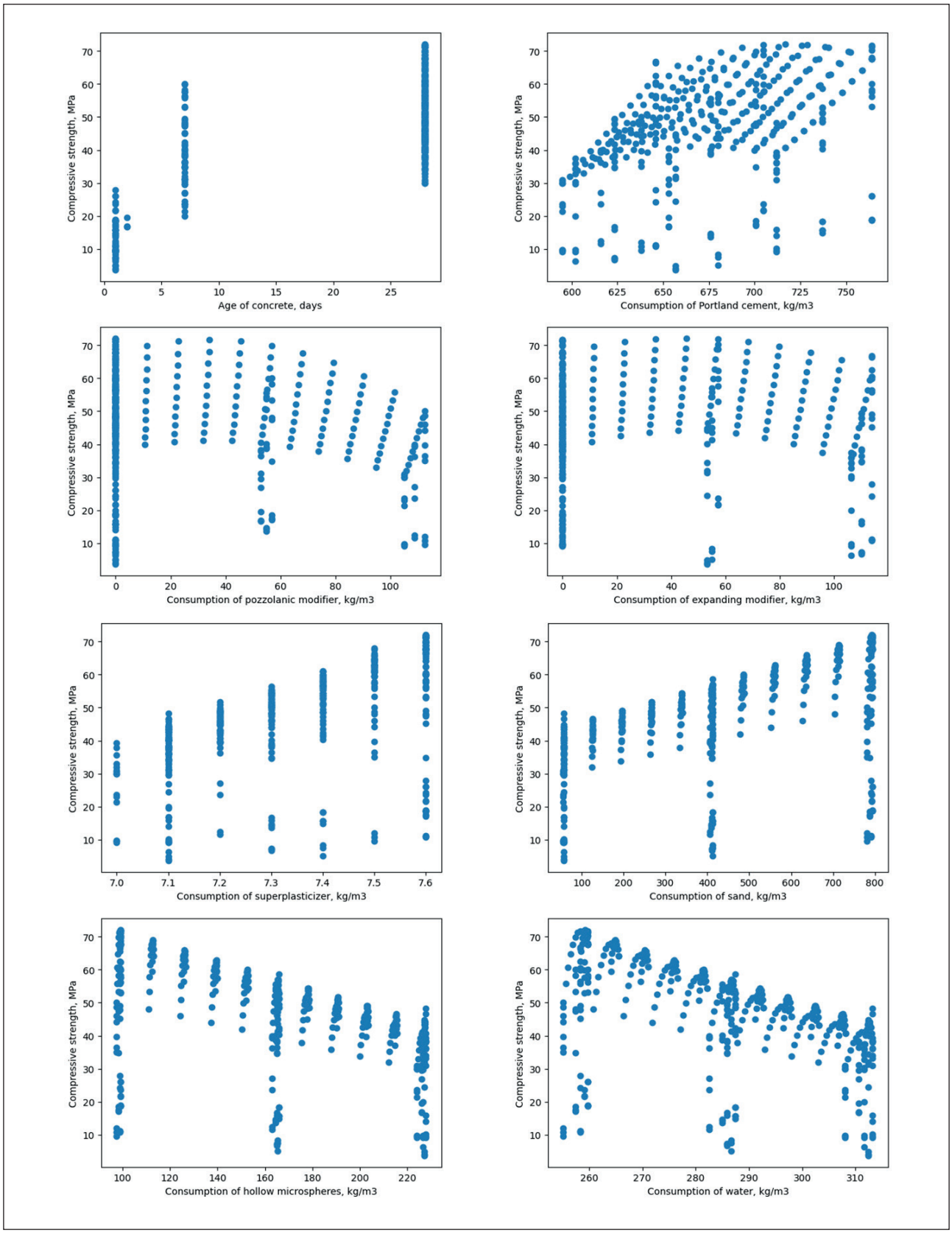


Fig. 1. **Graphs of pairwise dependencies of the target indicator "Compressive strength of lightweight concrete" on separate input parameters (consumption of prescription components and age of the material)**

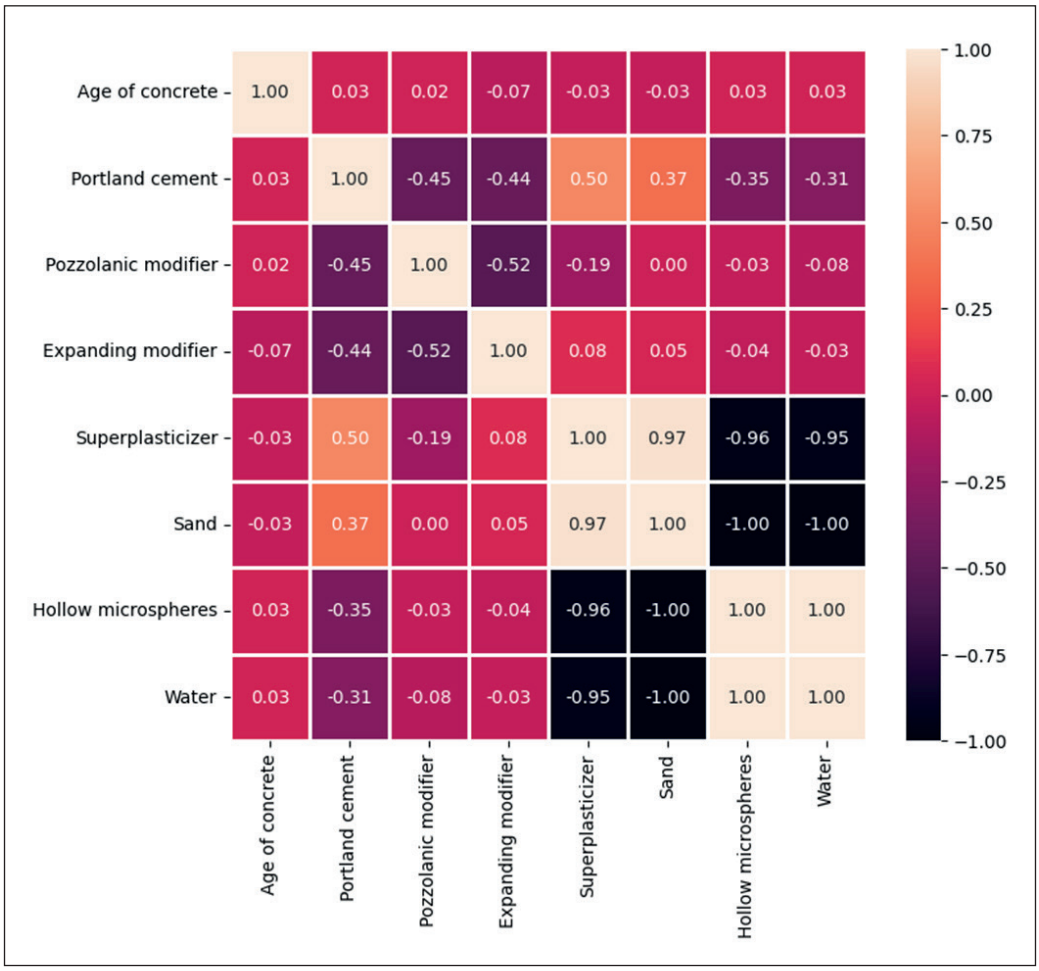


Fig. 2. **Correlation matrix of input parameters**

It is worth noting that, according to Table 2, the lowest regression error values have the "Gradient Boosting" and "Gradient Boosting with the Search for Optimal Hyperparameters" models: MAE = 2.4847–2.4917; MSE = 12.7704–15.4094; RMSE = 3.5736–3.9255; MAPE = 11.1813–11.6773%. In this case, among the developed machine learning models, the most accurate is the gradient boosting model characterized by the following parameters :Huber loss function; maximum tree depth is 10; minimum number of samples required for a finite node is 6; minimum number of samples required to divide an internal node is 10; the number of trees is 1100. Figure 7 shows the results of evaluating the efficiency of the gradient boosting algorithm on the training and test parts of the experimental data.

Optimization of the content of complex mineral modifiers in the compositions of high-strength lightweight concretes

At the final stage, based on the analysis of the developed multifactorial model of gradient boosting, optimization of the content of complex mineral additives (silicon pozzolanic (SPM) and sulfoaluminosilicate expanding (SEM) modifiers) was conducted to achieve the required level of the studied strength characteristics of concretes at the age of 28 days. To effectively solve the task, graphs were plotted in the form of isolines of changes in the compressive strength of lightweight concretes depending on the content of hollow glass microspheres, as well as dosages of pozzolanic and expanding additives (Figure 8).

According to the results of the analysis of obtained graphic dependencies, it was found that the optimum dosages of silicon pozzolanic and sulfoaluminosilicate expanding modifiers amounted to 4.5–6.0 and 6.0–7.5% of the binder weight (Portland cement (PC) + mineral additive (MA)), respectively. The use of additives SPM and SEM in the indicated concentrations ensured the achievement of the required level of strength indicator (40–70 MPa) at reduced by 3–10% (the range under consideration is 1200–1900 kg/m^3) due to the possibility of increasing the content of microspheres (by 2–4% of the binder weight) without compromising the mechanical characteristic. In this case, according to Figure 8, the

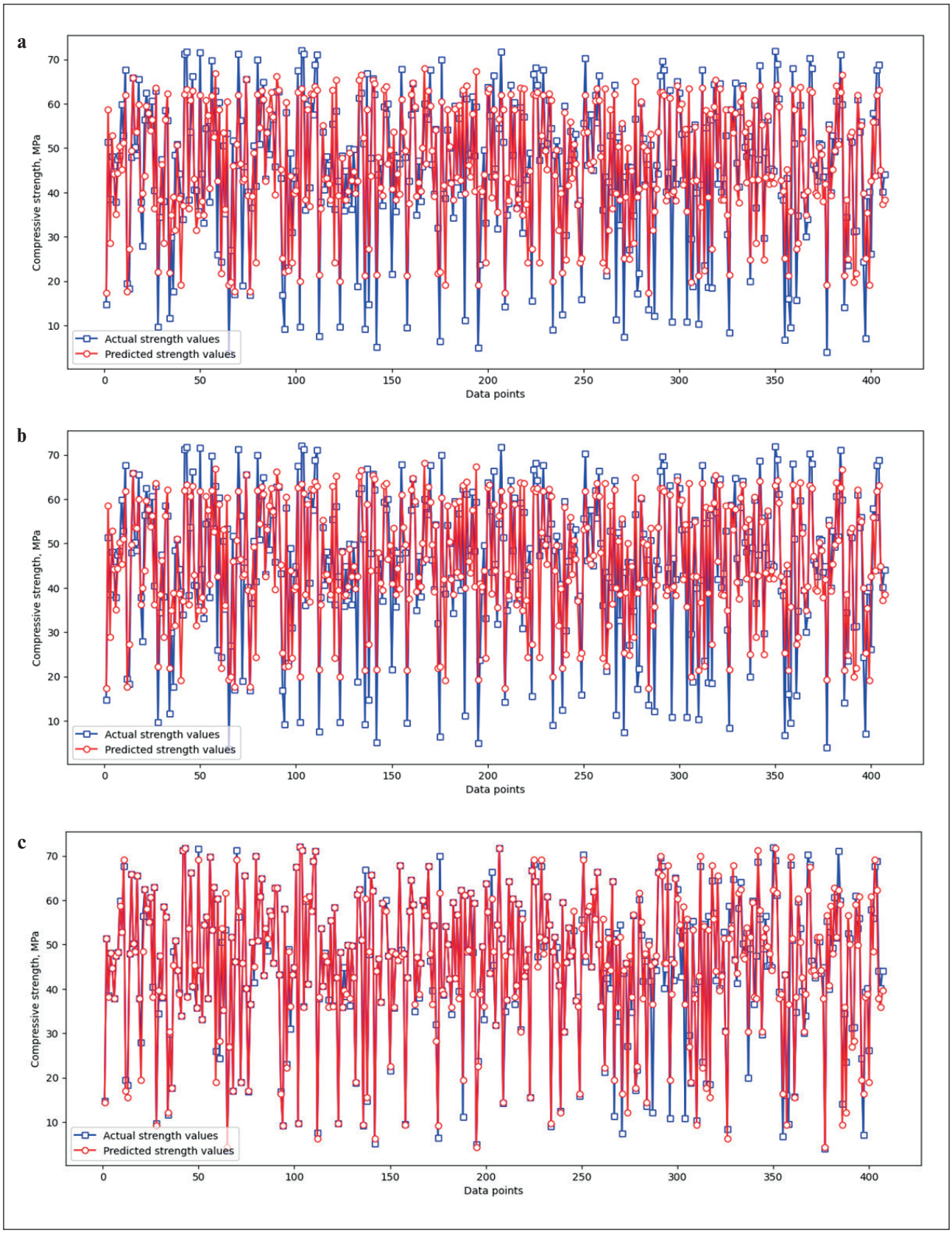


Fig. 3. **Comparison of actual and predicted values of compressive strength of lightweight concrete on the entire dataset using the following machine learning models:** (a) linear regression; (b) ARD; (c) decision tree

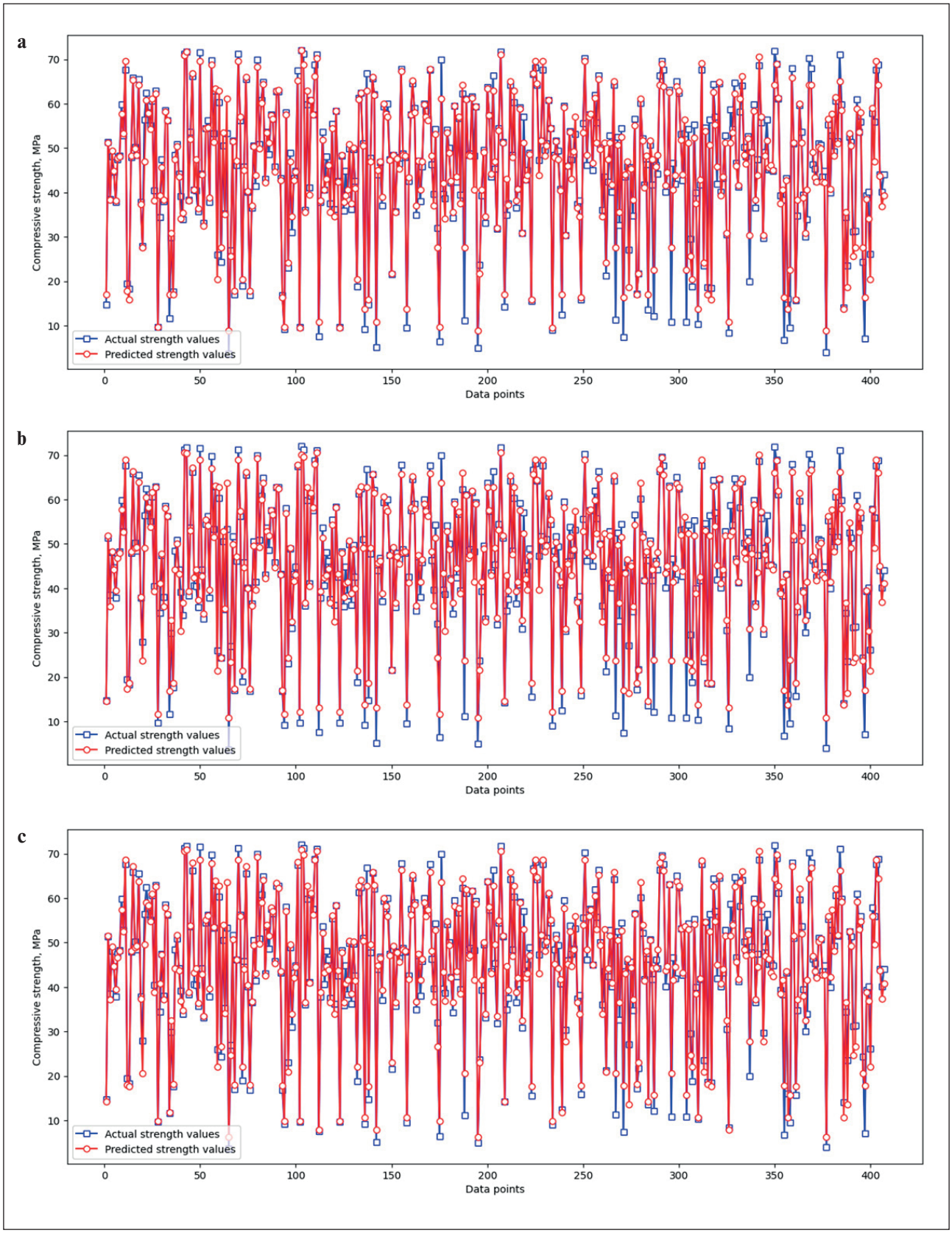


Fig. 4. **Comparison of actual and predicted values of compressive strength of lightweight concrete on the entire dataset using the following machine learning models:** (a) bagging regressor; (b) random forest; (c) gradient boosting

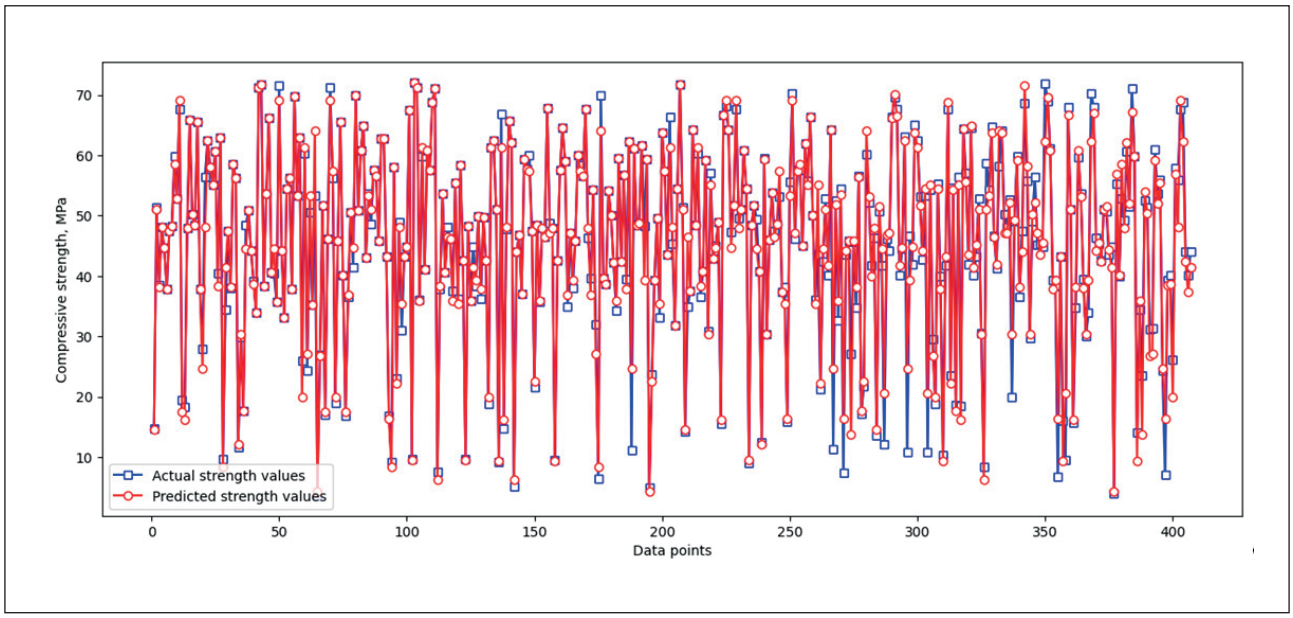


Fig. 5. **Comparison of actual and predicted values of compressive strength of lightweight concrete on the entire dataset using the machine learning model "Gradient boosting with the search for optimal hyperparameters"**

Table 2
Quality metrics of the developed machine learning models (values of determination coefficient and regression errors)

Machine learning models	Quality metrics of models				
	R^2	*MAE*	*MSE*	*RMSE*	*MAPE* (%)
Linear regression	0.7374	6.0752	75.6671	8.6987	31.5038
ARD	0.7361	6.0861	76.0399	8.7201	31.6589
Decision tree	0.8953	3.4091	30.1583	5.4917	15.5677
Bagging regressor	0.9411	2.7292	16.9749	4.1201	13.3829
Random forest	0.9401	2.7790	17.2584	4.1543	14.0700
Gradient boosting	0.9557	2.4847	12.7704	3.5736	11.1813
Gradient boosting with the search for optimal hyperparameters	0.9465	2.4917	15.4094	3.9255	11.6773

increase in compressive strength of lightweight concretes up to the level of 70–73 MPa can be achieved at the dosages of hollow microspheres, pozzolanic and expanding modifiers 13%; 2–7% and 2–10% of binder weight (PC + MA), respectively.

CONCLUSIONS

The conducted scientific studies allowed to develop machine learning algorithms that can effectively establish quantitative dependences for the compressive strength of modified lightweight concretes on their composition. Based on the results of the analysis of the obtained multifactor models, the optimal variation ranges of dosages of the pozzolanic and expanding modifiers were identified, which ensured the achievement of the required level of controlled mechanical characteristic at reduced material density.

The study results showed the prospects of using machine learning methods for design compositions and predicting properties of multicomponent lightweight concretes.

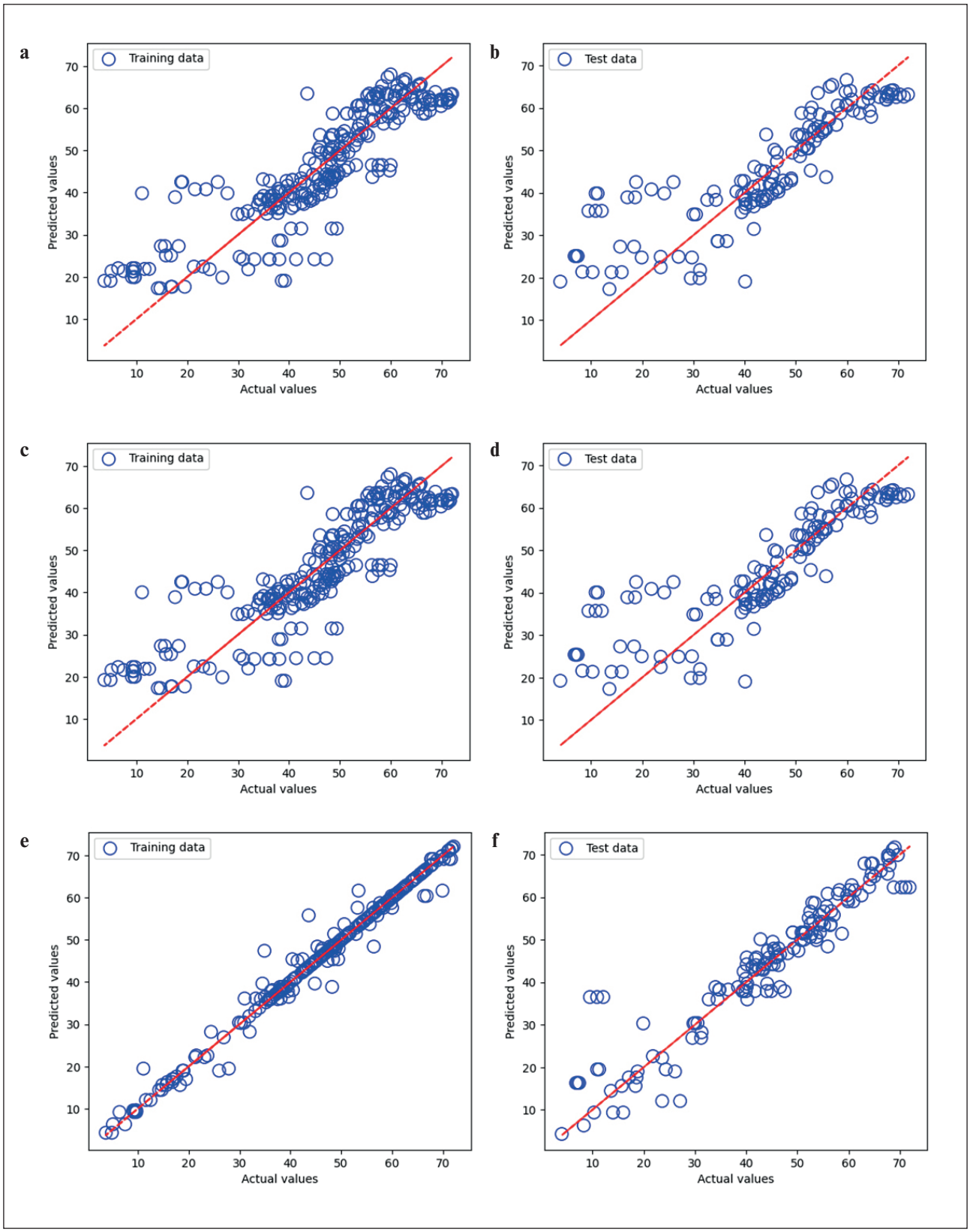


Fig. 6. **Efficiency of the linear regression (a, b), ARD (c, d), and decision tree (e, f) algorithms on the training (a, c, e) and test (b, d, f) parts of the experimental data** (the red line indicates the model line)

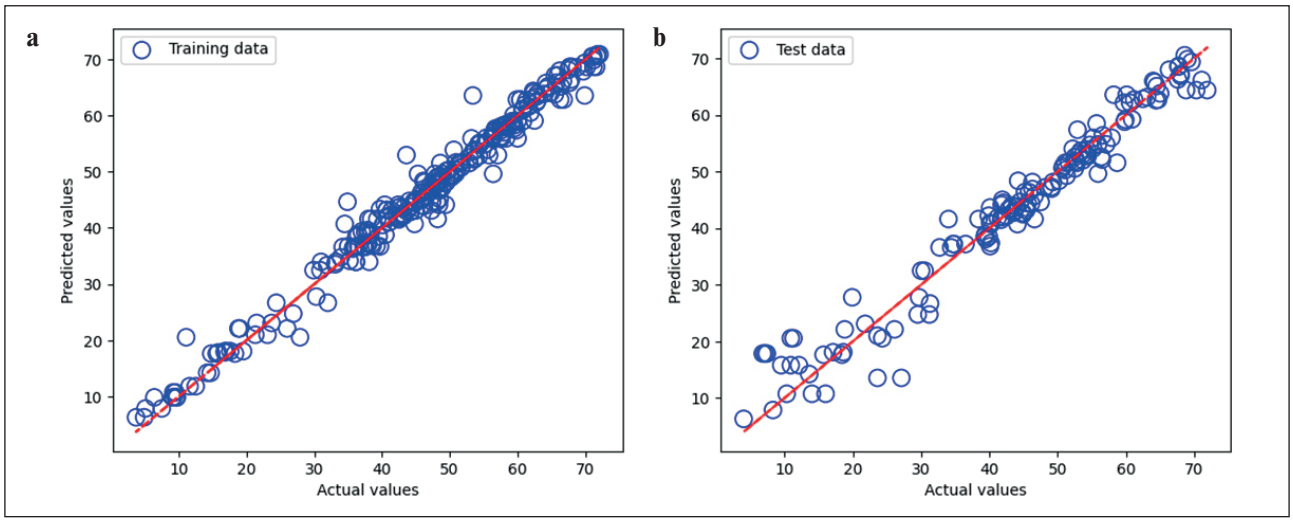


Fig. 7. **Efficiency of the gradient boosting algorithm on the training (a) and test (b) parts of the experimental data** (the red line indicates the model line)

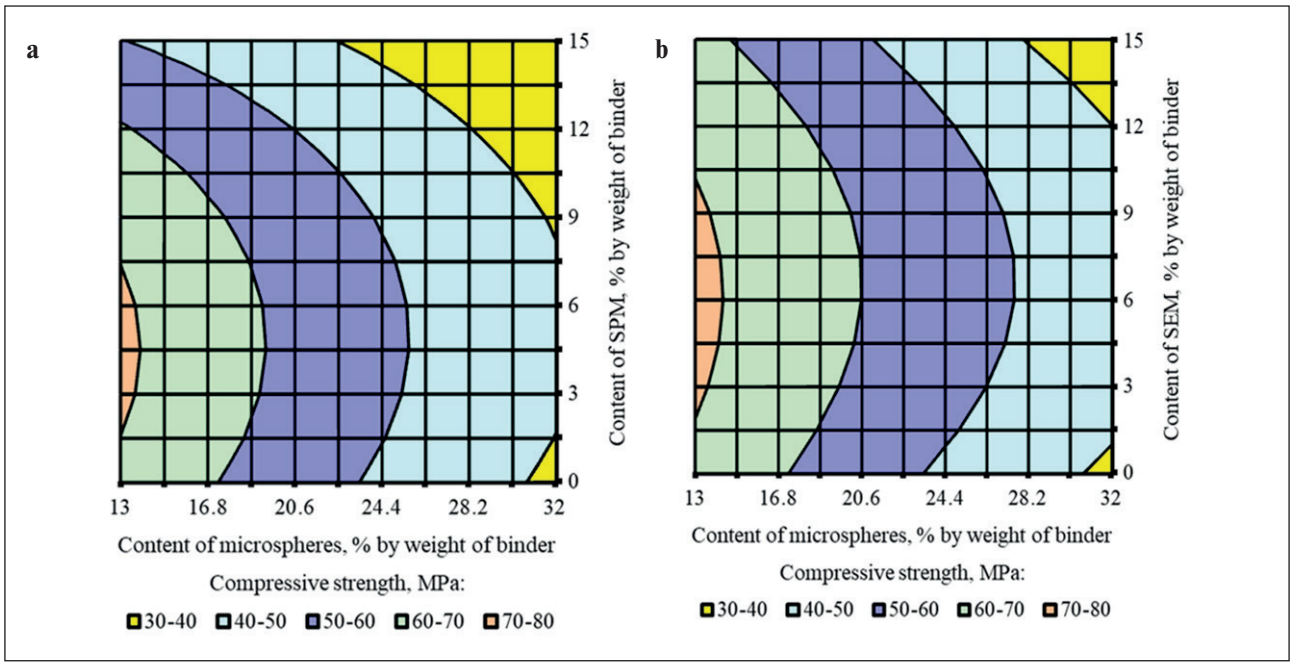


Fig. 8. **Isolines of changes in the compressive strength of lightweight concretes at the age of 28 days depending on the content of hollow glass microspheres, dosages of pozzolanic (a) and expanding (b) additives**

REFERENCES

1. Tayeh B.A., Akeed M.H., Qaidi S., Bakar B.H.A. Ultra-high-performance concrete: Impacts of steel fibre shape and content on flowability, compressive strength and modulus of rupture. *Case Studies in Construction Materials.* 2022; 17: e01615. https://doi.org/10.1016/j.cscm.2022.e01615

2. O'Hegarty R., Kinnane O., Newell J., West R. High performance, low carbon concrete for building cladding applications. *Journal of Building Engineering.* 2021; 43: 102566. https://doi.org/10.1016/j.jobe.2021.102566

3. Shin H.O., Yoo D.Y., Lee J.H., Lee S.H., Yoon Y.S. Optimized mix design for 180 MPa ultra-high-strength concrete. *Journal of Materials Research and Technology*. 2019; 8: 4182–4197. https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2019.07.027

4. Nizina T.A., Balykov A.S., Korovkin D.I., Volodin V.V. Physical and mechanical properties of modified fine-grained fibre-reinforced concretes containing carbon nanostructures. *International Journal of Nanotechnology*. 2019; 16: 496–509. https://doi.org/10.1504/IJNT.2019.106621

5. Tolstoy A.D., Lesovik V.S., Zagorodnyuk L.Kh., Kovaleva I.A. Powder concretes with technogenic materials. *Proceedings of Moscow State University of Civil Engineering*. 2015; 11: 101–109.

6. Kaprielov S.S., Sheinfeld A.V., Kardumyan G.S., Chilin I.A. About selection of compositions of high-quality concretes with organic-mineral modifiers. *Construction Materials*. 2017; 12: 58–63.

7. Kalashnikov V.I. Evolution of Development of Concretes Compositions and Change in Concrete Strength. Concretes of Present and Future. Part 1. Change in Compositions and Strength of Concretes. *Construction Materials*. 2016; 1-2: 96–103.

8. Chernyshov E.M., Makeev A.I. On the Problem of Control of Prescription-Technological Factors of Concrete Production in the Course of Design and Synthesis of its Optimal Structure. *Academia. Architecture and Construction*. 2018; 3: 135–143. https://doi.org/10.22337/2077-9038-2018-3-135-143

9. 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.

10. Sifan M., Nagaratnam B., Thamboo J., Poologanathan K., Corradi M. Development and prospectives of lightweight high strength concrete using lightweight aggregates. *Construction and Building Materials*. 2023; 362: 129628. https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.129628

11. Zhou Y., Gong G., Huang Y., Chen C., Huang D., Chen Z., Guo M. Feasibility of incorporating recycled fine aggregate in high performance green lightweight engineered cementitious composites. *Journal of Cleaner Production*. 2021; 280: 124445. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.124445

12. Wei H., Liu Y., Wu T., Liu X. Effect of Aggregate Size on Strength Characteristics of High Strength Lightweight Concrete. *Materials*. 2020; 13: 1314. https://doi.org/10.3390/ma13061314

13. Ye Y., Liu J., Zhang Z., Wang Z., Peng Q. Experimental study of high-strength steel fiber lightweight aggregate concrete on mechanical properties and toughness index. *Advances in Materials Science and Engineering*. 2020; 2020: 1–10. https://doi.org/10.1155/2020/5915034

14. 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: 67–74. https://doi.org/10.1002/suco.201500048

15. Yarmakovsky V.N. Multifunctional lightweight concretes for energy-saving industrial housing construction. *Construction materials*. 2012; 4: 4–12.

16. Inozemtsev A.S., Korolev E.V. Comparative analysis of the effect of nanomodification and microdisperse reinforcement on the process and parameters of destruction of high-strength lightweight concretes. *Construction materials*. 2017; 7: 11–15.

17. Kapeluszna E., Chrabąszcz K. Mutual compatibility of superplasticizers (PC, SNF), grinding aids (TEA, glycol) and C_3A in Portland cement systems – Hydration, rheology, physical properties and air void characteristics. *Construction and Building Materials*. 2023; 373: 130877. https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2023.130877

18. Lin X., Pang H., Wei D., Lu M., Liao B. Effect of superplasticizers with different anchor groups on the properties of cementitious systems. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2021; 630: 127207. https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2021.127207

19. Smirnova O.M. 2016 Compatibility of portland cement and polycarboxylate-based superplasticizers in high-strength concrete for precast constructions *Magazine of Civil Engineering*. 2016; 6: 12–22. https://doi.org/10.5862/MCE.66.2

20. Mota dos Santos A.A., Cordeiro G.C. Investigation of particle characteristics and enhancing the pozzolanic activity of diatomite by grinding. *Materials Chemistry and Physics*. 2021; 270: 124799. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2021.124799

21. 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

22. 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

23. 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

24. Gaifullin A.R., Rakhimov R.Z., Rakhimova N.R. The influence of clay additives in Portland cement on the compressive strength of the cement stone. *Magazine of Civil Engineering*. 2015; 7(59): 66–73. https://doi.org/10.5862/MCE.59.7

25. 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

26. 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

27. 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

28. 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

29. Ribeiro R.P., Jaramillo Nieves L.J., Bernardin A.M. Effect of fiberglass waste and fly ash addition on the mechanical performance of Portland cement paste. *Cleaner Materials*. 2023; 7: 100176. https://doi.org/10.1016/j.clema.2023.100176

30. 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

31. Nontikansak M., Chaiyapoom P., Siriwatwechakul W., Jongvisuttisun P., Snguanyat C. Control the early-stage hydration of expansive additive from calcium sulfoaluminate clinker by polymer encapsulation. *Cement*. 2022; 8: 100021. https://doi.org/10.1016/j.cement.2022.100021

32. 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

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. Bazhenov Yu.M., Falikman V.R., Bulgakov B.I. Nanomaterials and Nanotechnologies in the Present-day Concrete Technology. *Proceedings of Moscow State University of Civil Engineering*. 2012; 12: 125–133.

35. Falikman V.R., Sobolev K.G. «There's plenty of room at the bottom», or how nanotechnologies can change the world of concrete. Part 1. *Nanotechnologies in Construction*. 2010; 2(6): 17–31.

36. Nizina T.A., Ponomarev A.N., Balykov A.S., Korovkin D.I. Multicriteria optimization of the formulation of modified fine-grained fibre concretes containing carbon nanostructures. *International Journal of Nanotechnology*. 2018; 15: 333–346. https://doi.org/10.1504/IJNT.2018.094790

37. Lyashenko T.V. On neural networks and experimental and statistical modeling. In: *Modeling and optimization of building composites*. Odessa: Astroprint; 2016. p. 86–90.

38. Radchenko S.G. Analysis of methods for modeling complex systems. *Mathematical machines and systems*. 2015; 4: 123–127.

39. Shinkevich E.S., Chernyshov E.M., Lutskin E.S., Tymnyak A.B. Multicriterian optimization of composition and properties of activated lime-silica composites. *Dry building mixes*. 2013; 2: 33–37.

40. Jiang Y., Li H., Zhou Y. Compressive Strength Prediction of Fly Ash Concrete Using Machine Learning Techniques. *Buildings*. 2022; 12: 690. https://doi.org/10.3390/buildings12050690

41. Feng D.-C., Liu Z.-T., Wang X.-D., Chen Y., Chang J.-Q., Wei D.-F., Jiang Z.-M. Machine learning-based compressive strength prediction for concrete: An adaptive boosting approach. *Construction and Building Materials*. 2020; 230: 117000. https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.117000

42. Ziolkowski P., Niedostatkiewicz M. Machine Learning Techniques in Concrete Mix Design. *Materials*. 2019; 12: 1256. https://doi.org/10.3390/ma12081256

43. Naderpour H., Rafiean A.H., Fakharian P. Compressive strength prediction of environmentally friendly concrete using artificial neural networks. Journal of Building Engineering. 2018; 16: 213–219. https://doi.org/10.1016/j.jobe.2018.01.007

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Artemy S. Balykov – Cand. Sci. (Eng.), Senior Researcher, 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

Elena A. Kaledina – Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor, Department of Applied Mathematics, Differential Equations and Theoretical Mechanics, National Research Mordovia State University, Saransk, Russia, elena.lizina@gmail.com, https://orcid.org/0000-0002-0992-9540

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

Artemy S. Balykov – scientific leadership; development of the concept and development of study methodology; analysis of research results; writing the original text of the article; drawing up final conclusions.

Elena A. Kaledina – processing and analysis of experimental data using machine learning methods; graphical and tabular presentation of research results; writing the original text of the article; drawing up final conclusions.

Sergey V. Volodin – literature review; conducting experimental work; collection and systematization of experimental data.

The authors declare no conflicts of interests.

The article was submitted 03.03.2023; approved after reviewing 31.03.2023; accepted for publication 05.04.2023.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ УЧЕНЫХ И СПЕЦИАЛИСТОВ

Научная статья
УДК 691.32; 004.85
https://doi.org/10.15828/2075-8545-2023-15-2-171-186

CC BY 4.0

Прогнозирование прочности при сжатии и проектирование составов конструкционных легких бетонов с применением методов машинного обучения

Артемий Сергеевич Балыков*, Елена Александровна Каледина, Сергей Валерьевич Володин
Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарёва, Саранск, Россия
* Автор, ответственный за переписку: e-mail: artbalrun@yandex.ru

АННОТАЦИЯ: Введение. Снижение плотности, повышение прочности и других физико-технических характеристик легких бетонов являются актуальными задачами современного строительного материаловедения. Для их решения необходимо рассмотреть новые подходы к разработке составов цементных систем с использованием эффективных пористых заполнителей, вяжущих веществ, химических и минеральных добавок, в том числе наномодификаторов различной природы (углеродные нанотрубки, фуллерены, наночастицы SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3 и др.). Сложность проектирования модифицированных цементных бетонов во многом обусловлена их многокомпонентностью и большим количеством параметров, влияющих на ключевые характеристики материала. Качественное решение подобных многокритериальных задач возможно при комплексной реализации рациональных физических и вычислительных экспериментов с использованием математического моделирования и компьютерных технологий. С развитием методов машинного обучения появляются новые возможности в моделировании процессов структурообразования и прогнозировании свойств многокомпонентных строительных материалов. Целью данного исследования являлась разработка алгоритмов машинного обучения, способных эффективно устанавливать количественные зависимости прочности при сжатии модифицированных легких бетонов от их состава, а также выявление на основе полученных многофакторных моделей оптимальных диапазонов варьирования рецептурных параметров для достижения требуемого уровня контролируемой механической характеристики. **Методы и материалы.** Обработка и анализ результатов экспериментальных исследований проводились с применением современных методов машинного обучения с учителем, используемых в задачах восстановления регрессии, извлечения знаний и прогнозирования. Реализация разработанных алгоритмов осуществлялась на языке программирования Python с применением библиотек NumPy, Pandas, Scikit-learn, Matplotlib, Seaborn. **Результаты и обсуждение.** Установлено, что среди полученных моделей машинного обучения наиболее точной является модель градиентного бустинга, характеризуемая следующими метриками качества: R^2 = 0,9557; MAE = 2,4847; MSE = 12,7704; RMSE = 3,5736; MAPE = 11,1813%. По результатам анализа данной многофакторной модели выявлены оптимальные дозировки пуццоланового и расширяющего модификаторов, составляющие 4,5÷6,0 и 6,0÷7,5% от массы вяжущего (портландцемент + модификатор) соответственно, обеспечивающие достижение требуемого уровня прочности при сжатии (40÷70 МПа) легких бетонов в возрасте 28 суток при сниженной на 3÷10% плотности материала (рассматриваемый диапазон 1200÷1900 кг/м^3). **Заключение.** Таким образом, итоги выполненных исследований показали перспективность применения методов машинного обучения для проектирования составов и прогнозирования свойств многокомпонентных цементных систем.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: легкий бетон, наномодификатор, комплексная добавка, наночастица, полая микросфера, прочность при сжатии, проектирование, прогнозирование, оптимизация, машинное обучение, алгоритм, модель, метрика качества.

БЛАГОДАРНОСТИ: исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 21-73-00228), https://rscf.ru/project/21-73-00228/.

ДЛЯ ЦИТИРОВАНИЯ: Балыков А.С., Каледина Е.А., Володин С.В. Прогнозирование прочности при сжатии и проектирование составов конструкционных легких бетонов с применением методов машинного обучения // Нанотехнологии в строительстве. 2023. Т. 15, № 2. С. 171–186. https://doi.org/10.15828/2075-8545-2023-15-2-171-186. – EDN: CCPGIF.

ВВЕДЕНИЕ

Актуальным направлением современного строительного материаловедения является разработка физико-химических и технологических основ получения модифицированных цементных систем, характеризуемых комплексом высоких эксплуатационных характеристик [1–7]. Известно, что проявление

© Балыков А.С., Каледина Е.А., Володин С.В., 2023

свойств такого рода бетонов в процессе эксплуатации зависит от их состава, структуры и состояния [8].

В работе [9] приведены основные обобщенные принципы формирования структуры высокофункциональных цементных бетонов: обеспечение повышенной плотности на каждом из масштабных уровней строения материала (макро-, мезо-, микро-, нано-) наряду с максимально увеличенной площадью межкомпонентной поверхности раздела; повышение прочности структурных связей; достижение оптимальной однородности-неоднородности строения; оптимизация содержания структурных компонентов для обеспечения требуемого уровня эксплуатационных свойств материала (прочность, упругость, ударная вязкость, проницаемость, коррозионная стойкость и др.) при механическом нагружении и воздействии окружающей среды.

Одним из перспективных видов модифицированных цементных систем являются высокопрочные легкие бетоны, обладающие повышенными прочностными показателями при сниженной плотности материала. Мировой опыт показывает, что добиться высокой удельной прочности легких бетонов можно за счет использования специально подобранных пористых заполнителей, оптимизации компонентов вяжущего и каркасообразующей составляющей, а также путем применения наномодификаторов [10–14]. При этом среди пористых заполнителей свою эффективность в рецептуре конструкционных легких бетонов показали керамзит, полые стеклянные и алюмосиликатные микросферы, пористые породы вулканического происхождения, продукты переработки многотоннажных техногенных отходов металлургии и тепловой энергетики и др. [14–16].

Отдельно стоит остановиться на важности применения в составах высокофункциональных цементных систем различного рода модификаторов – химических и минеральных добавок, используемых индивидуально или объединяемых в комплексы согласно принципам аддитивности и синергизма. В частности, для рецептуры высокопрочных бетонов наибольшую эффективность имеют:

- пластифицирующие добавки, позволяющие значительно повысить технологические характеристики бетонных смесей и физико-механические показатели бетонов за счет способности оказывать водоредуцирующее и пластифицирующее действие на цементные системы [17–19];
- тонкодисперсные пуццолановые добавки природного и техногенного происхождения, характеризуемые преимущественно силикатным и алюмосиликатным составом с повышенным содержанием аморфного кремнезема и глинозема, а также других реакционноспособных фаз: опал-кристобалитовые породы [20–22], метакаолин и прокаленные полиминеральные глины [23–26], микрокремнезем [27, 28], зола уноса [29, 30], доменный шлак [30] и др.;
- расширяющие добавки сульфоалюминатного типа [31–33], обладающие способностью управлять деформациями цементного камня путем стимуляции и интенсификации процессов образования кристаллогидратов с увеличенным объемом (эттрингит и др.);
- перспективные наномодификаторы (углеродные нанотрубки, фуллерены, наночастицы SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3 и др.), способствующие повышению упруго-прочностных характеристик цементного камня, снижению усадочных деформаций бетонов и их проницаемости для агрессивных сред за счет возможности управления структурно-энергетическим состоянием межфазных границ, направленного изменения качества твердой фазы и геометрии порового пространства [4, 34–36].

В настоящее время, несмотря на неослабевающий интерес к высокофункциональным бетонам, до сих пор не найдено относительно простых и универсальных методов проектирования составов и прогнозирования их свойств. Во многом это обусловлено многокомпонентностью модифицированных цементных систем, а также большим количеством параметров, влияющих на ключевые характеристики материала.

На данный момент одним из наиболее востребованных методов, используемых при оптимизации рецептурно-технологических параметров получения многокомпонентных строительных материалов, является экспериментально-статистическое моделирование [36–39]. Однако данный метод не только требует корректной формулировки относительно сложной многокритериальной задачи, но зачастую характеризуется невысокой точностью ЭС-моделей, получаемых в результате обработки небольших объемов данных при наличии в их отношении многочисленных допущений.

С развитием технологий искусственного интеллекта появляются новые возможности в проектировании многокомпонентных строительных материалов, в том числе и модифицированных цементных систем. Об этом свидетельствуют результаты исследований отдельных зарубежных авторов, касающиеся применения методов машинного обучения для прогнозирования свойств высокофункциональных бетонов [40–43]. Стоит отметить, что рост числа публикаций по рассматриваемой проблематике подтверждает интенсивное развитие данного научного направления.

Целью данного исследования являлась разработка алгоритмов машинного обучения, способных эффективно устанавливать количественные зависимости прочности при сжатии модифицированных легких

бетонов от их состава, а также выявление на основе полученных многофакторных моделей оптимальных диапазонов варьирования рецептурных параметров для достижения требуемого уровня контролируемой механической характеристики.

В процессе исследования были решены следующие задачи:

1) получен необходимый объем экспериментальных данных;

2) осуществлена постановка задачи машинного обучения по прецедентам;

3) выполнена предобработка экспериментальных данных и извлечение из них признаков;

4) осуществлен выбор типов многопараметрических моделей и разработаны алгоритмы машинного обучения для их получения;

5) проведена подготовка данных для обучения и оценки (обучающей и тестовой выборок), осуществлено обучение, а также решение проблем оптимизации и переобучения моделей;

6) выполнена оценка качества моделей машинного обучения;

7) на основе анализа наиболее эффективной модели проведена оптимизация содержания комплексных минеральных добавок (пуццоланового и расширяющего модификаторов) для достижения требуемого уровня прочности при сжатии легких бетонов в возрасте 28 суток.

МЕТОДЫ И МАТЕРИАЛЫ

Материалы

Для получения высокопрочных легких бетонов использовались следующие основные компоненты:

- портландцемент ЦЕМ I 42,5Б (ПЦ) производства ПАО «Мордовцемент»;
- песок кварцевый природный средний (КП) Хромцовского месторождения (Ивановская область) с модулем крупности $М_{кр} = 2,1$;
- микросферы полые стеклянные (ПСМ) марки ForeSphere 3000 российской компании ООО «Форэс» с преимущественном размером частиц 30÷160 мкм, прочностью на гидростатическое сжатие не менее 20 атм (3000 psi), истинной и насыпной плотностью 0,53 и 0,3 г/см^3 соответственно;
- суперпластификатор поликарбоксилатный (ПС) Melflux 5581 производства BASF Construction Additives;
- два вида комплексных минеральных добавок (МД) с распределением гранулометрического состава в микрометрическом и верхнем нанометрическом диапазонах:

1) кремниевый пуццолановый модификатор (КПМ) – двухкомпонентный порошкообразный материал с удельной поверхностью $S_{уд} = 1,85$ м^2/г, полученный путем помола смеси опал-кристобалитовых пород месторождений Республики Мордовия (диатомит + опока);

2) сульфоалюмосиликатный расширяющий модификатор (СРМ) – двухкомпонентный порошкообразный материал с удельной поверхностью $S_{уд} = 0,6$ м^2/г, полученный путем помола и прокаливания смеси полиминеральной глинистой породы месторождения Республики Мордовия и полуводного формовочного гипса марки Г-6 Б III (ГОСТ 125-2018) производства ООО «Магма».

Методы

Обработка и анализ результатов экспериментальных исследований проводились с применением современных методов машинного обучения с учителем, используемых в задачах восстановления регрессии, извлечения знаний и прогнозирования. Реализация разработанных алгоритмов осуществлялась на языке программирования Python с применением библиотек NumPy, Pandas, Scikit-learn, Matplotlib, Seaborn.

Процесс решения задач машинного обучения включал следующие основные этапы: постановку задачи; предобработку экспериментальных данных и извлечение из них признаков; выбор типов многопараметрических моделей; подготовку данных для обучения и оценки (обучающей и тестовой выборок); обучение, решение проблем оптимизации и переобучения, оценку качества моделей; выбор наиболее эффективной модели; итоговое представление результатов работы.

Предварительная обработка данных

Для проверки данных на мультиколлинеарность в работе использовались матрица корреляции, а также *коэффициент инфляции дисперсии (variance inflation factor, VIF)*, рассчитываемый по формуле:

$$VIF_j = \frac{1}{1 - R_j^2}, \quad (1)$$

где R_j^2 – коэффициент детерминации j-го атрибута.

При значении $VIF_j > 10$ считается, что j-й признак обладает мультиколлинеарностью.

С целью устранения мультиколлинеарности признаков применялся *метод главных компонент (principal component analysis, PCA)*.

Ввиду того, что входные параметры характеризовались различными масштабами и диапазонами варьирования, на заключительном этапе предобработки данных выполнялась их нормализация. Для предотвращения дисбаланса между влиянием

входных переменных, а следовательно, исключения получения некорректных зависимостей, в работе использована следующая формула нормализации данных:

$$x_{norm} = \frac{x - x_{min}}{x_{max} - x_{min}}, \quad (2)$$

где x_{norm} и x – нормализованное и текущее значения каждой входной переменной;

x_{min} и x_{max} – минимальное и максимальное значения каждой входной переменной.

Используемые модели машинного обучения

В работе применялись следующие модели машинного обучения:

1. Линейная регрессия (Linear regression) – модель вида:

$$a(x) = \langle w, x \rangle. \quad (3)$$

Параметрами модели являются коэффициенты весов w, которые находятся посредством градиентных методов обучения.

2. Automatic relevance determination (ARD regression) – разновидность байесовской регрессии, в которой для каждого коэффициента выводится апостериорная оценка дисперсии. На следующем этапе коэффициенты, характеризуемые низким значением дисперсии, обнуляются.

3. Дерево решений (Decision tree) с поиском гиперпараметров – непараметрический контролируемый алгоритм машинного обучения. Данная модель характеризуется способностью предсказывать значение целевой переменной на основе изучения простых правил принятия решений, выведенных из характеристик данных. Дерево решений может рассматриваться как кусочно-постоянное приближение. Функционал качества $Q(R_m, j, s)$ при этом имеет вид:

$$Q(R_m, j, s) = H(R_m) - \frac{|R_l|}{|R_m|} H(R_l) - \frac{|R_r|}{|R_m|} H(R_r), \quad (4)$$

где R_l и R_r – объекты, попадающие соответственно в левое и правое поддерево при заданном предикате;

R_m – множество объектов, попавших в вершину, разбиваемую на данном шаге;

j – номер входного параметра, по которому осуществляется разбиение в данном предикате;

s – порог классификатора, разделяющий множество Rm на правое и левое поддерево;

$H(R_l)$, $H(R_r)$ и $H(R_m)$ – критерии информативности, которые оценивают качество распределения целевой переменной среди объектов множеств R_l, R_r и R_m соответственно.

Для задач регрессии критерий информативности $H(R_m)$ выглядит следующим образом:

$$H(R_m) = \frac{1}{|R_m|} \sum_{(x_i, y_i) \in R_m} (y_i - \frac{1}{|R_m|} \sum_{(x_j, y_j) \in R_m} y_j)^2, \quad (5)$$

где y_i и x_i – значения соответственно выходного и входных параметров для i-го объекта выборки, принадлежащего множеству R_m;

y_j и x_j – значения соответственно выходного и входных параметров для j-го объекта выборки, принадлежащего множеству R_m.

Для повышения качества рассматриваемой модели машинного обучения выполнялась настройка ее гиперпараметров, т.е. параметров, определяемых до начала процесса обучения. Поиск оптимального набора гиперпараметров проводился с использованием метода *GridSearch*.

4. Бэггинг регрессор (Bagging regressor) – ансамблевый алгоритм, подбирающий базовые регрессоры для каждого из случайных подмножеств исходного набора данных с последующим объединением и усреднением их индивидуальных прогнозов для получения итогового прогнозируемого результата.

5. Случайный лес (Random forest) – ансамбль независимых решающих деревьев, при обучении которых для каждого разбиения признаки выбираются из некоторого случайного подмножества признаков. Итоговый классификатор $a(x)$ для задачи регрессии представляет собой усредненное значение деревьев $b_i(x)$:

$$a(x) = \frac{1}{K} \sum_{i=1}^{K} b_i(x), \quad (6)$$

где K – общее количество решающих деревьев $b_i(x)$ в ансамбле, является подбираемым параметром.

6. Градиентный бустинг (Gradient boosting) – метод машинного обучения, который создает решающую модель прогнозирования $a_K(x)$ в виде ансамбля K базовых алгоритмов $b_1, \ldots, b_K$:

$$a_K(x) = \sum_{i=1}^{K} \text{г}_i b_i(x), \quad (7)$$

где K – общее количество базовых алгоритмов прогнозирования $b_i(x)$. В качестве базового алгоритма в данной модели были использованы деревья решений фиксированной длины.

г$_i$ – числовые коэффициенты при базовых алгоритмах $b_i(x)$, $i = \overline{1, K}$.

Использование данного метода позволяет строить модель поэтапно с возможностью оптимизации

произвольной дифференцируемой функции потерь. На этапе, когда получена композиция из K–1 алгоритма, следующий базовый алгоритм $b_K(x)$ формируется исходя из минимизации ошибки построения и приближения градиента функции потерь s_{iK} на обучающей выборке:

$$\sum_{i=1}^{N} L(y_i, a_{K-1}(x_i) + \mathrm{r} b_K(x_i)) \to \min_{b_K, \mathrm{r}_K}, \quad (8)$$

$$b_K(x) = \arg\min_b \sum_{i=1}^{N} (b(x_i) - s_{iK})^2 \quad (9)$$

где L – выбранная функция потерь, чаще всего является квадратичной;

N – размер обучающей выборки;

y_i и x_i – текущие значения соответственно выходного и входных параметров для i-го объекта выборки;

$a_{K-1}(x)$ – регрессионная модель на шаге K–1.

После нахождения базового алгоритма $b_k(x)$ определяется коэффициент при нем γ_K:

$$\mathrm{r}_K = \arg\min_{\mathrm{r} \in R} \sum_{i=1}^{N} L(y_i, a_{K-1}(x_i) + \mathrm{r} b_K(x_i)). \quad (10)$$

7. Градиентный бустинг с поиском оптимальных гиперпараметров путем использования метода GridSearch.

Метрики качества моделей

Для оценки качества моделей машинного обучения в работе использован *коэффициент детерминации* R^2. Данная метрика вычислялась по формуле:

$$R^2(y,\hat{y}) = 1 - \left(\sum_{i=1}^{l} (y_i - \hat{y}_i)^2 \Big/ \sum_{i=1}^{l} (y_i - \bar{y})^2\right), \quad (11)$$

где y_i и $\hat{y}_i$ – соответственно фактические и прогнозируемые значения целевой переменной для i-го объекта тестовой выборки;

$\bar{y}$ – среднее из фактических значений;

l – общее число объектов тестовой выборки.

Для оценки отклонения предсказаний моделей от истинных значений использовались следующие метрики ошибок регрессии:

1. Средняя абсолютная ошибка (mean absolute error, MAE), вычисляемая по формуле:

$$MAE(y,\hat{y}) = \frac{1}{l}\sum_{i=1}^{l} |y_i - \hat{y}_i|. \quad (12)$$

При использовании данной метрики ошибка модели рассчитывается как среднее абсолютных разностей между целевыми значениями и прогнозами. MAE является линейной оценкой, в которой различия для каждого объекта взвешены в среднем одинаково.

2. Средний квадрат ошибки (mean squared error, MSE). Для каждой точки вычисляется квадрат разницы между прогнозным и целевым значениями модели, а затем эти показатели усредняются. Расчетная формула данной метрики:

$$MSE(y,\hat{y}) = \frac{1}{l}\sum_{i=1}^{l} (y_i - \hat{y}_i)^2. \quad (13)$$

3. Среднеквадратичная ошибка (root mean squared error, RMSE), представляющая собой квадратный корень из MSE:

$$RMSE(y,\hat{y}) = \sqrt{\frac{1}{l}\sum_{i=1}^{l} (y_i - \hat{y}_i)^2}. \quad (14)$$

4. Среднее процентное отклонение (mean absolute percentage error, MAPE), рассчитываемое по формуле:

$$MAPE(y,\hat{y}) = \frac{1}{l}\sum_{i=1}^{l} \left|\frac{y_i - \hat{y}_i}{y_i}\right| \times 100\%, \quad (15)$$

где y_i и $\hat{y}_i$ и l в в формулах (12), (13), (14) и (15) – то же, что и в формуле (11).

Показатель MAPE представляет собой относительную ошибку, рассчитываемую для анализируемого объекта из набора обучающих данных путем деления абсолютной ошибки на целевое значение. Таким образом, MAPE также можно рассматривать как взвешенную версию MAE. С помощью данной метрики возможно сравнивать эффективность моделей на разных обучающих выборках.

В условиях малого набора данных для более точного расчета метрик анализируемых моделей использовалась *перекрестная проверка (cross validation, CV)*. В подходе, называемом *k-fold CV*, обучающая выборка разбивается на k частей и выполняется k итераций. На каждой итерации модель обучается на k–1 группе и тестируется на оставшейся части данных, не использованной в обучении. Показатель производительности $CV(a, X^L)$, сообщаемый k-кратной перекрестной проверкой, представляет собой среднее значение параметров, вычисленных в цикле:

$$CV\ (a, X^L) = \frac{1}{k}\sum_{i=1}^{k} Q(a(X^L \backslash X^{k_i}), X^{k_i}). \quad (16)$$

где $a(x)$ – модель машинного обучения;
Q – метрика;
X^L – вся обучающая выборка;
X^{ki} – часть обучающей выборки с номером k_i.

Дополнительные валидационные тесты

Помимо метрики качества R^2 и указанных выше метрик ошибок для дополнительного сравнения наиболее эффективных моделей использованы следующие тесты оценки их качества:

1. Анализ REC-кривой модели. Для сравнения регрессионных моделей между собой, а также с базовым прогнозом производилось построение REC-кривых, график которых показывает точность модели в зависимости от допустимого размера ошибки. Далее выполнялся расчет площади над кривой (AOC – Area Over Curve) для исследуемой модели (AOC_{model}) и базового прогноза ($AOC_{baseline}$) с последующей оценкой ее качества на основании отношения $AOC_{model}/AOC_{baseline}$.

Площадь над REC-кривой асимптотически равна математическому ожиданию ошибки, что позволяет использовать данную метрику для сопоставления моделей.

2. Коэффициент корреляции Спирмена, являющийся оценкой меры линейной связи между случайными величинами и вычисляемый по формуле:

$$\rho(y,\hat{y}) = \frac{cov(rg_y, rg_{\hat{y}})}{\sigma_{rg_y}\sigma_{rg_{\hat{y}}}}, \quad (17)$$

где rg_y, $rg_{\hat{y}}$ – ранги фактических и прогнозируемых значений;

σ_{rg_y}, $\sigma_{rg_{\hat{y}}}$ – дисперсии фактических и прогнозируемых значений.

Расчет данного коэффициента позволяет оценить степень согласованности прогнозируемых и фактических значений исследуемой величины.

3. Построение кривой обучения (learning curve), являющейся графиком изменения скорости обучения модели. Данный тест дает возможность установить степень изначальной сложности обучения, позволяет определить уровень точности подгонки модели, ее переобучения, а также репрезентативность данных.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Описание анализируемого набора данных

Для построения моделей машинного обучения использовался набор экспериментальных данных, состоящий из 407 записей (точек). Входные данные представляли собой 8 варьируемых параметров: возраст легкого бетона (сут) и расход основных рецептурных компонентов (кг/м³): портландцемента (ПЦ), кремниевого пуццоланового (КПМ) и сульфоалюмосиликатного расширяющего (СРМ) модификаторов, поликарбоксилатного суперпластификатора (ПС), природного кварцевого песка (КП), полых стеклянных микросфер (ПСМ) и воды (В). Исследуемой целевой переменной являлся показатель прочности при сжатии (МПа).

Таблица 1
Статистические характеристики датасета

Статистические показатели	Целевой параметр	Входные параметры							
			Расход рецептурных компонентов, кг/м³						
	Прочность при сжатии, МПа	Возраст бетона, сут	ПЦ	КПМ	СРМ	ПС	КП	ПСМ	В
число точек	407,00								
среднее	45,41	21,64	675,85	26,56	31,17	7,33	420,58	163,12	285,08
станд. отклон.	16,40	10,71	44,91	38,27	41,57	0,19	261,78	45,62	19,05
минимум	3,70	1,00	595,00	0,00	0,00	7,00	56,00	97,60	255,20
25%	37,85	7,00	641,20	0,00	0,00	7,20	194,45	124,40	266,60
50%	47,80	28,00	675,90	0,00	0,00	7,30	410,80	165,00	285,90
75%	57,50	28,00	711,80	54,80	57,20	7,50	638,60	203,20	302,60
максимум	72,10	28,00	764,10	112,60	114,00	7,60	794,70	227,80	313,20

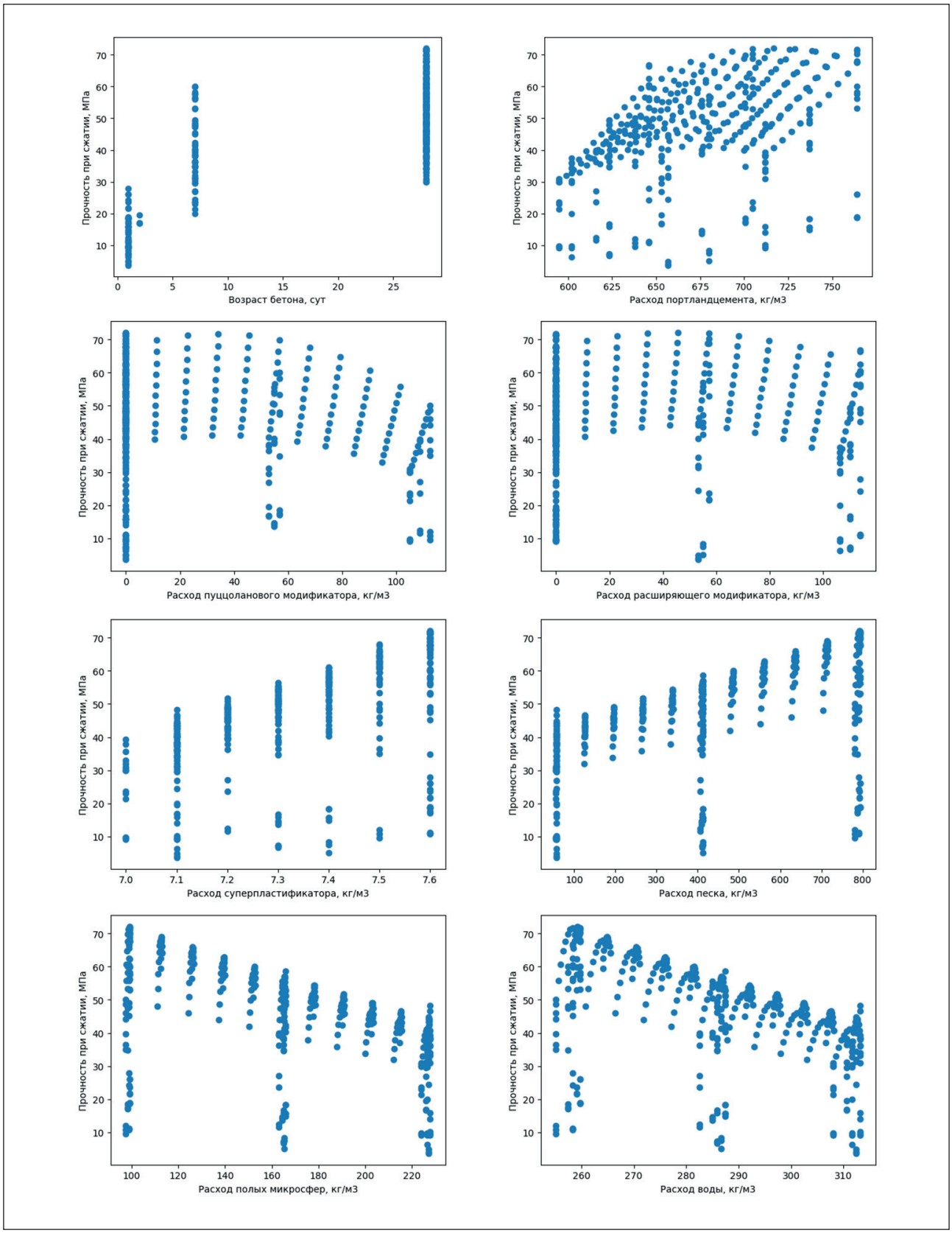


Рис. 1. **Графики попарных зависимостей целевого показателя «Прочность легкого бетона при сжатии» от отдельных входных параметров (расхода рецептурных компонентов и возраста материала)**

В табл. 1 показаны статистические характеристики исследуемых экспериментальных данных. Анализ значений целевого и входных параметров показал, что ни одна из переменных не имеет выбросов.

На рис. 1 представлены графики попарных зависимостей прочности легкого бетона при сжатии от расхода рецептурных компонентов и возраста материала. По результатам исследования установлено, что между целевым показателем и каждым входным параметром отсутствует линейная корреляция, что свидетельствует о наличии сложных нелинейных взаимосвязей в бинарных системах «Прочность при сжатии – расход рецептурного компонента / возраст бетона».

На следующем этапе выполнена проверка входных параметров на коллинеарность путем использования результатов корреляционного анализа данных и вычисления коэффициента инфляции дисперсии (variance inflation factor, VIF). Корреляционная матрица в виде так называемой «тепловой карты» представлена на рис. 2.

Матрица корреляций показывает линейную связь между параметрами «Суперпластификатор», «Песок», «Микросферы» и «Вода». В свою очередь, результаты вычисления VIF указывают на наличие мультиколлинеарности в указанных входных показателях, что может снизить эффективность работы разработанных алгоритмов машинного обучения. С целью преодоления мультиколлинеарности при предварительной обработке данных в исследовании был использован метод главных компонент.

Обучение моделей

Обучающий набор данных был разделен на тренировочную и тестовую выборки в соотношении

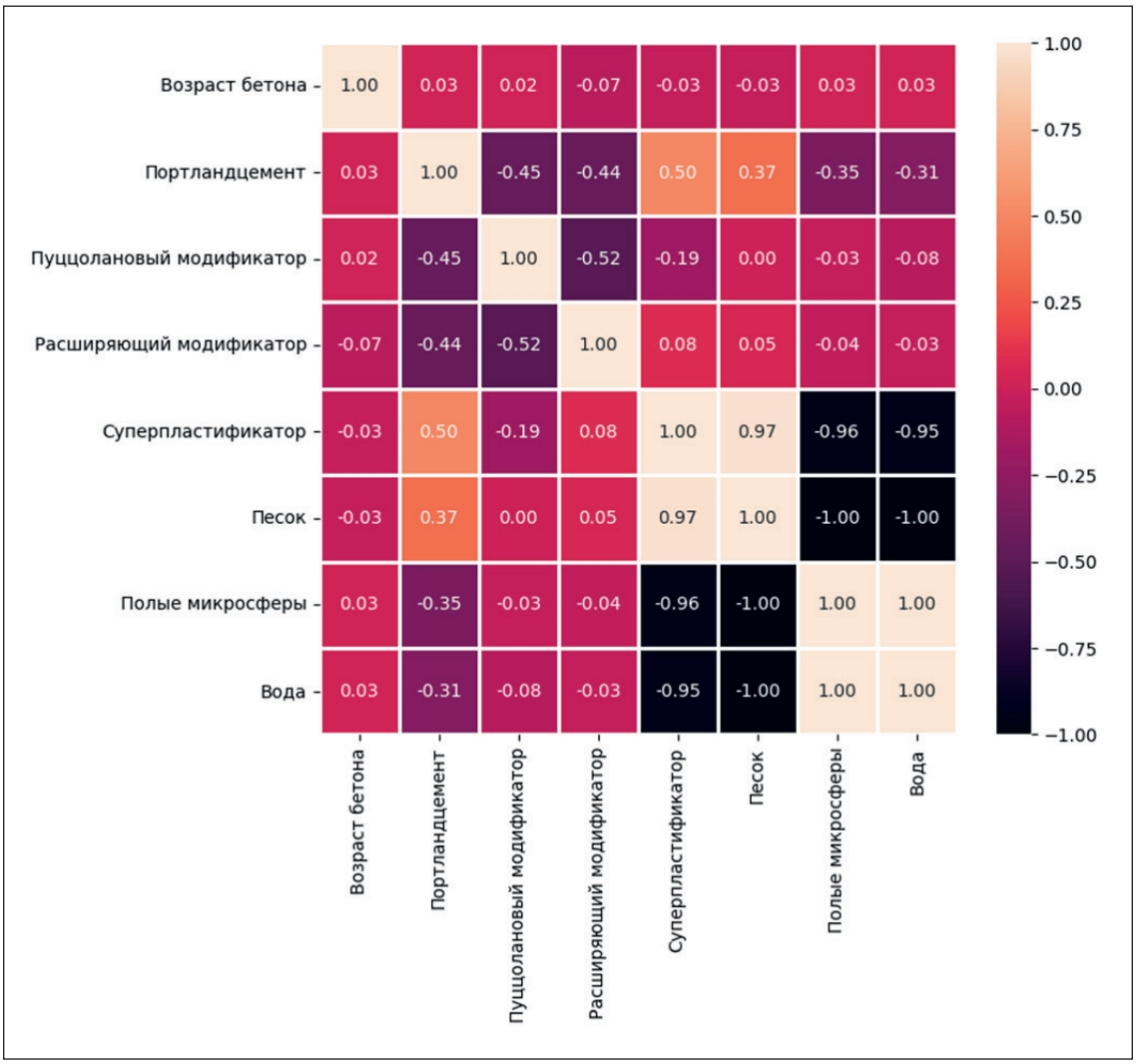


Рис. 2. **Корреляционная матрица входных параметров**

65/35 (для обучения моделей было использовано 265 объектов (точек данных), для тестирования – 142).

На рис. 3, 4 и 5 представлены изменения фактических значений исследуемого выходного параметра по всему набору экспериментальных данных в сравнении с прогнозируемыми значениями, предсказанными каждым разработанным алгоритмом машинного обучения. Установлено, что модели «Линейная регрессия», «ARD», «Бэггинг регрессор» и «Случайный лес» склонны к некоторому завышению значений прочности легкого бетона при сжатии.

В табл. 2 приведены метрики качества разработанных моделей машинного обучения (значения коэффициента детерминации R^2 и ошибок регрессии MAE, MSE, RMSE, MAPE).

Установлено, что наибольшие значения коэффициента детерминации имеют следующие модели машинного обучения: градиентный бустинг (R^2 = 0,9557), градиентный бустинг с поиском оптимальных гиперпараметров по сетке (R^2 = 0,9465), бэггинг регрессор (R^2 = 0,9411) и случайный лес (R^2 = 0,9401). Остальные алгоритмы, несмотря на достаточно высокие значения анализируемого параметра качества моделей, показали сниженную эффективность, особенно на тестовых данных. В частности, стоит отметить значительное отклонение тестовых и тренировочных данных от модельной прямой для линейной регрессии и ARD (рис. 6 а, б, в, г).

Кроме этого, по результатам анализа графиков обучения можно сделать вывод о переобученности полученной модели дерева решений. Подтверждением этому служит скученность тренировочных данных вокруг модельной прямой при минимальном количестве выбросов (рис. 6 д), а также заметное снижение коэффициента детерминации в результате обработки алгоритмом тестовых данных (рис. 6 е).

Стоит отметить, что согласно табл. 2 наименьшие значения ошибок регрессии имеют модели «Градиентный бустинг» и «Градиентный бустинг с поиском оптимальных гиперпараметров»: MAE = 2,4847÷2,4917; MSE = 12,7704÷15,4094; RMSE = 3,5736÷3,9255; MAPE = 11,1813÷11,6773%. При этом среди разработанных моделей машинного обучения наиболее точной является модель градиентного бустинга, характеризуемая следующими параметрами: функция потерь Хьюбера, максимальная глубина дерева – 10, минимальное количество выборок, необходимое для конечного узла – 6, минимальное количество выборок, требуемое для разделения внутреннего узла – 10, количество деревьев – 1100. На рис. 7 представлены результаты оценки эффективности работы алгоритма градиентного бустинга на обучающей и тестовой частях экспериментальных данных.

Оптимизация содержания комплексных минеральных модификаторов в составах высокопрочных легких бетонов

На заключительном этапе на основе анализа разработанной многофакторной модели градиентного бустинга проведена оптимизация содержания комплексных минеральных добавок (кремниевого пуццоланового (КПМ) и сульфоалюмосиликатного расширяющего (СРМ) модификаторов) для достижения требуемого уровня исследуемой прочностной характеристики бетонов в возрасте 28 суток. С целью эффективного решения поставленной задачи были построены графики в виде изолиний изменения прочности при сжатии легких бетонов в зависимости от содержания полых стеклянных микросфер, дозировок пуццолановой и расширяющей добавок (рис. 8).

По результатам анализа полученных графических зависимостей установлено, что оптимальная дозировка кремниевого пуццоланового и сульфоалюмосиликатного расширяющего модификаторов составляет 4,5÷6,0 и 6,0÷7,5% от массы вяжущего (портландцемент (ПЦ) + минеральная добавка (МД)) соответственно. Использование добавок КПМ и СРМ в указанных концентрациях обеспечивает достижение требуемого уровня прочностного показателя (40÷70 МПа) при сниженной на 3÷10% плотности материала (рассматриваемый диапазон 1200÷1900 кг/м^3) за счет возможности повышения содержания микросфер (на 2÷4% от массы вяжущего) без ущерба для механической характеристики. При этом согласно рис. 8 увеличение прочности при сжатии легких бетонов до уровня 70÷73 МПа может быть достигнуто при дозировках полых микросфер, пуццоланового и расширяющего модификаторов 13; 2÷7 и 2÷10% от массы вяжущего (ПЦ + МД) соответственно.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные научные исследования позволили разработать алгоритмы машинного обучения, способные эффективно устанавливать количественные зависимости прочности при сжатии модифицированных легких бетонов от их состава. По результатам анализа полученных многофакторных моделей выявлены оптимальные диапазоны варьирования дозировок пуццоланового и расширяющего модификаторов, обеспечивающие достижение требуемого уровня контролируемой механической характеристики при сниженной плотности материала.

Итоги выполненных исследований показали перспективность применения методов машинного обучения для проектирования составов и прогнозирования свойств многокомпонентных легких бетонов.

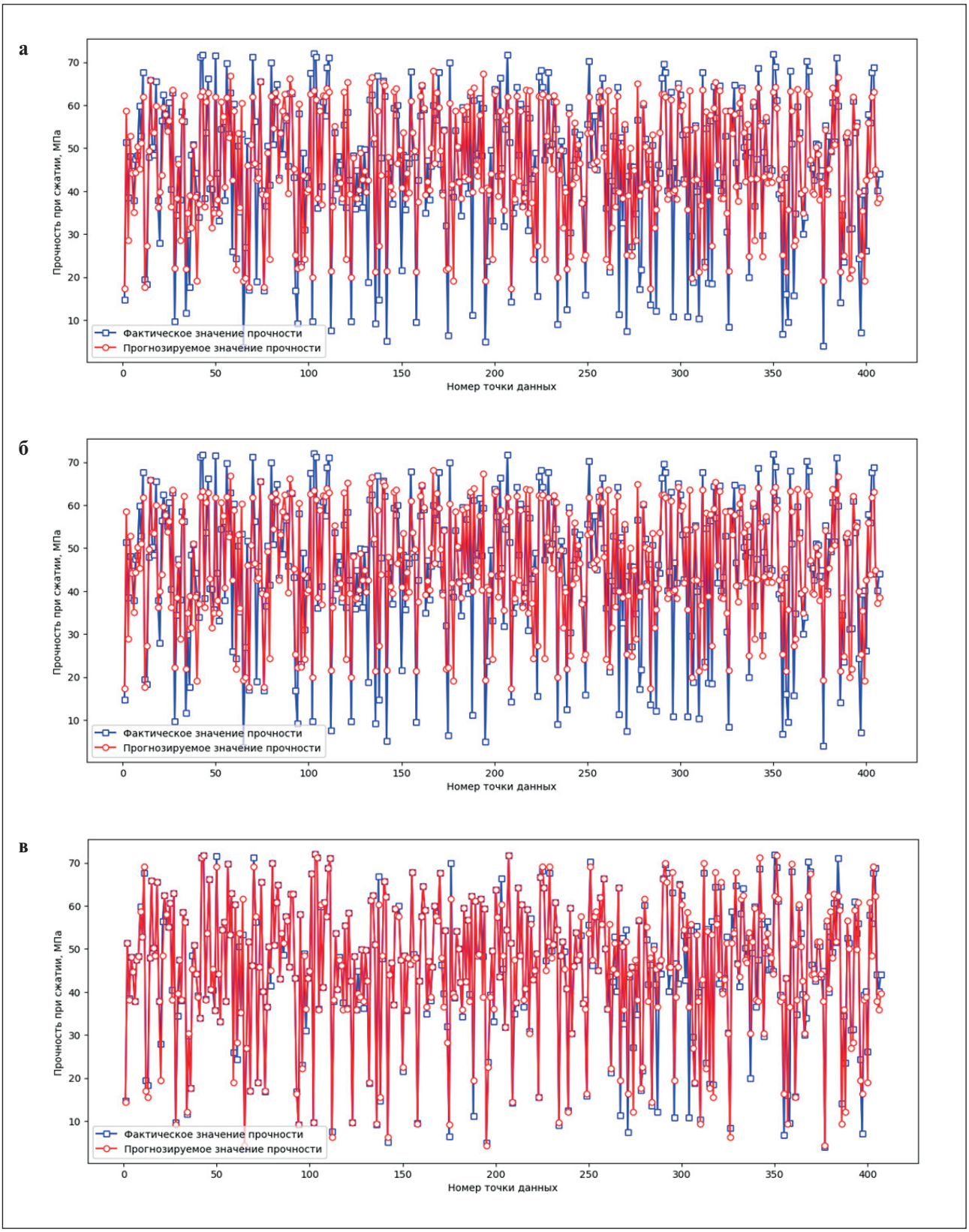


Рис. 3. **Сравнение фактических и прогнозируемых значений прочности легкого бетона при сжатии на всем наборе данных при использовании следующих моделей машинного обучения:** (а) линейная регрессия; (б) ARD; (в) дерево решений

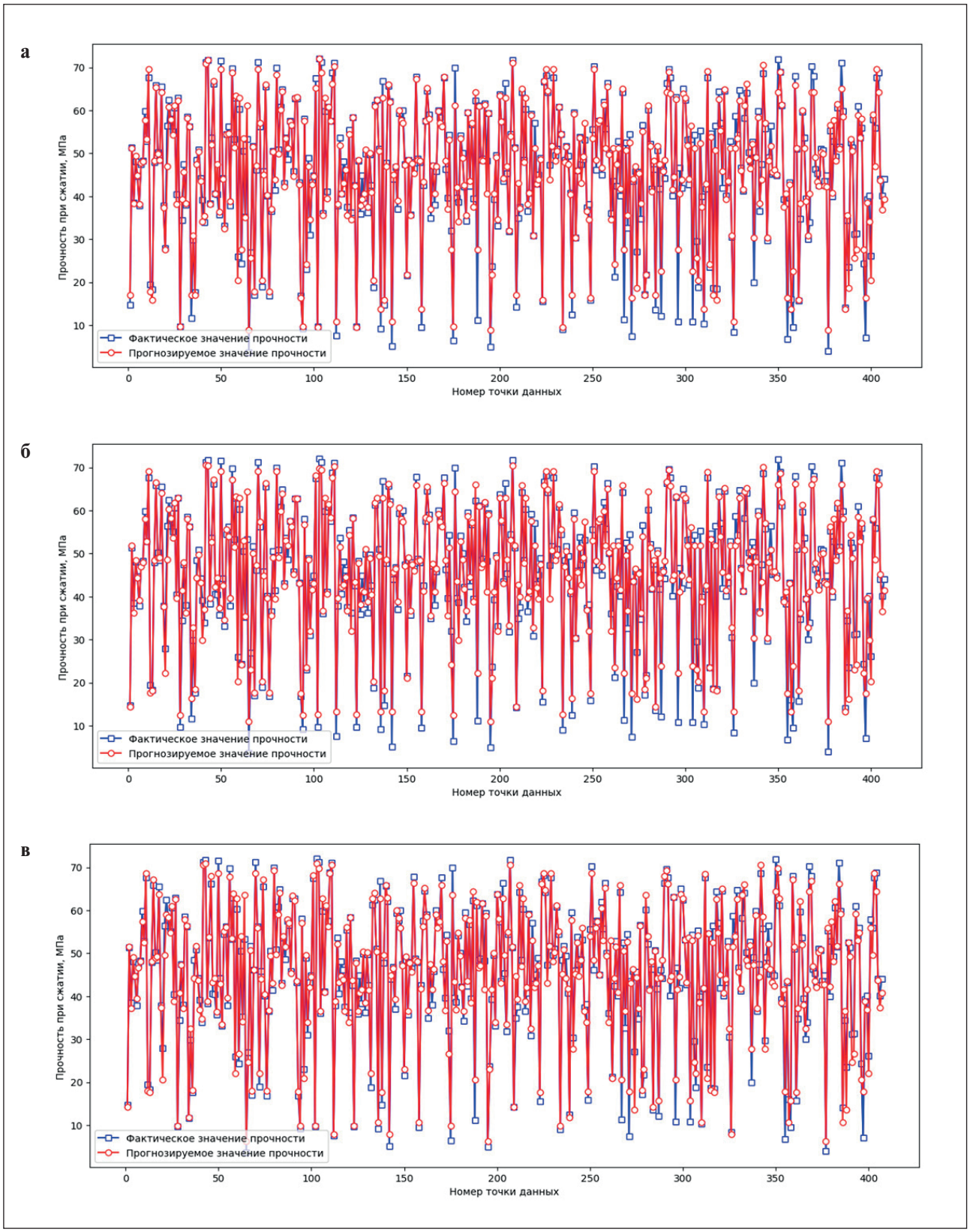


Рис. 4. **Сравнение фактических и прогнозируемых значений прочности легкого бетона при сжатии на всем наборе данных при использовании следующих моделей машинного обучения:** (а) бэггинг регрессор; (б) случайный лес; (в) градиентный бустинг

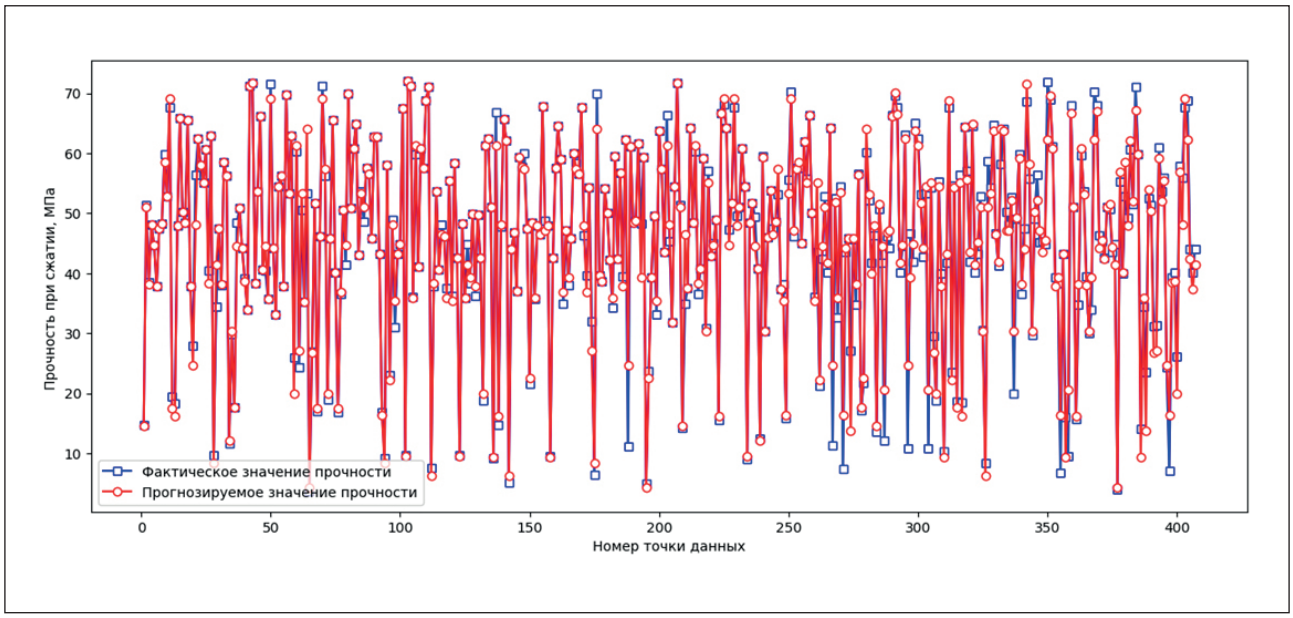


Рис. 5. **Сравнение фактических и прогнозируемых значений прочности легкого бетона при сжатии на всем наборе данных при использовании модели машинного обучения «Градиентный бустинг с поиском оптимальных гиперпараметров»**

Таблица 2
Метрики качества разработанных моделей машинного обучения (значения коэффициента детерминации и ошибок регрессии)

Модели машинного обучения	Метрики качества моделей				
	R^2	*MAE*	*MSE*	*RMSE*	*MAPE* (%)
Линейная регрессия	0,7374	6,0752	75,6671	8,6987	31,5038
ARD	0,7361	6,0861	76,0399	8,7201	31,6589
Дерево решений	0,8953	3,4091	30,1583	5,4917	15,5677
Бэггинг регрессор	0,9411	2,7292	16,9749	4,1201	13,3829
Случайный лес	0,9401	2,7790	17,2584	4,1543	14,0700
Градиентный бустинг	0,9557	2,4847	12,7704	3,5736	11,1813
Градиентный бустинг с поиском оптимальных гиперпараметров	0,9465	2,4917	15,4094	3,9255	11,6773

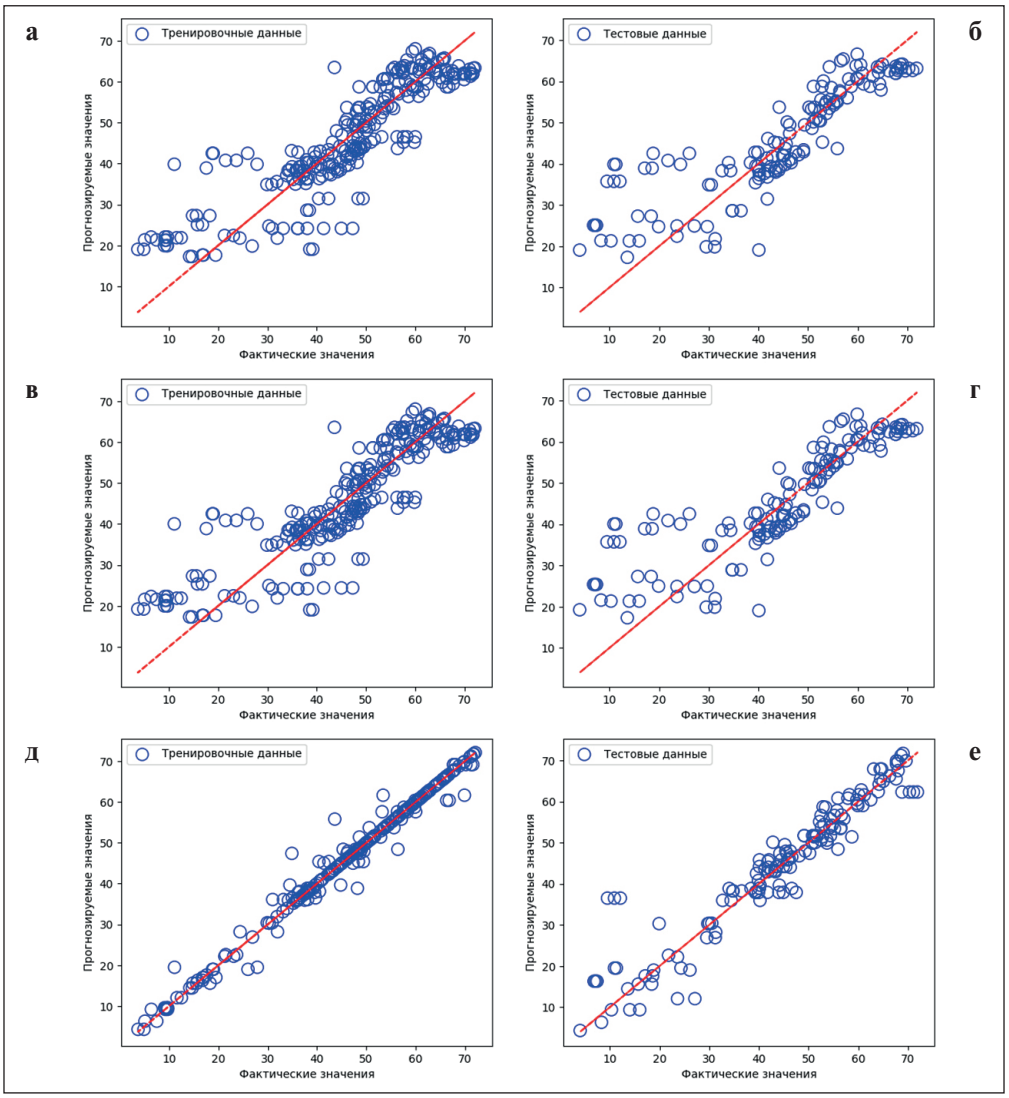


Рис. 6. **Эффективность работы алгоритмов линейной регрессии (а, б), ARD (в, г) и дерева решений (д, е) на обучающей (а, в, д) и тестовой (б, г, е) частях экспериментальных данных (красной линией обозначена модельная прямая)**

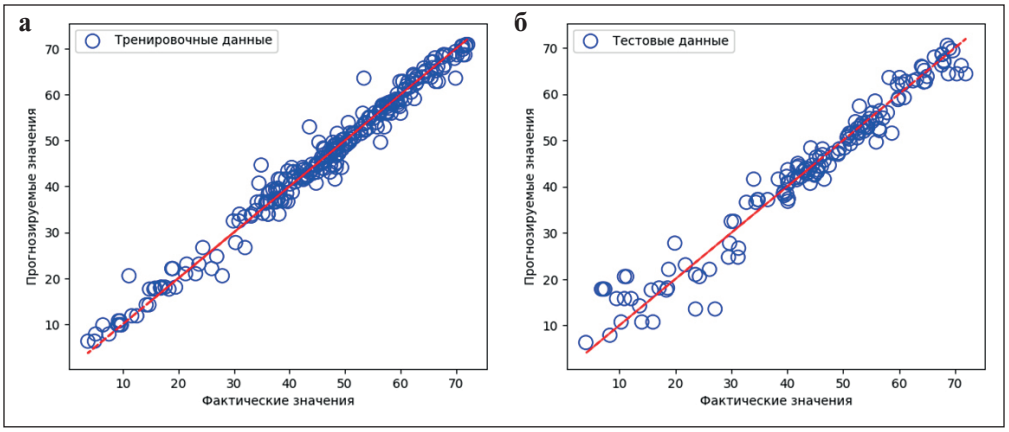


Рис. 7. **Эффективность работы алгоритма градиентного бустинга на обучающей (а) и тестовой (б) частях экспериментальных данных (красной линией обозначена модельная прямая)**

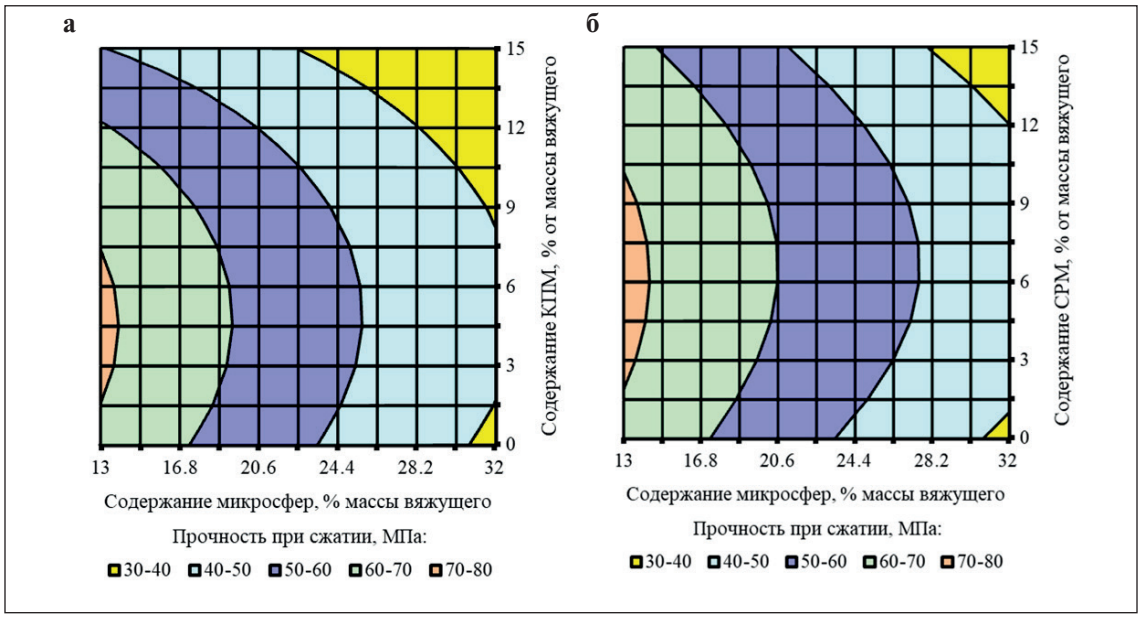


Рис. 8. **Изолинии изменения прочности при сжатии легких бетонов в возрасте 28 суток в зависимости от содержания микросфер, дозировок пуццолановой (а) и расширяющей (б) добавок**

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Tayeh B.A., Akeed M.H., Qaidi S., Bakar B.H.A. Ultra-high-performance concrete: Impacts of steel fibre shape and content on flowability, compressive strength and modulus of rupture. *Case Studies in Construction Materials*. 2022; 17: e01615. https://doi.org/10.1016/j.cscm.2022.e01615

2. O'Hegarty R., Kinnane O., Newell J., West R. High performance, low carbon concrete for building cladding applications. *Journal of Building Engineering*. 2021; 43: 102566. https://doi.org/10.1016/j.jobe.2021.102566

3. Shin H.O., Yoo D.Y., Lee J.H., Lee S.H., Yoon Y.S. Optimized mix design for 180 MPa ultra-high-strength concrete. *Journal of Materials Research and Technology*. 2019; 8: 4182–4197. https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2019.07.027

4. Nizina T.A., Balykov A.S., Korovkin D.I., Volodin V.V. Physical and mechanical properties of modified fine-grained fibre-reinforced concretes containing carbon nanostructures. *International Journal of Nanotechnology*. 2019; 16: 496–509. https://doi.org/10.1504/IJNT.2019.106621

5. Толстой А.Д., Лесовик В.С., Загороднюк Л.Х., Ковалева И.А. Порошковые бетоны с применением техногенного сырья // Вестник МГСУ. 2015. № 11. С. 101–109.

6. Каприелов С.С., Шейнфельд А.В., Кардумян Г.С., Чилин И.А. О подборе составов высококачественных бетонов с органоминеральными модификаторами // Строительные материалы. 2017. № 12. С. 58–63.

7. Калашников В.И. Эволюция развития составов и изменение прочности бетонов. Бетоны настоящего и будущего. Часть 1. Изменение составов и прочности бетонов // Строительные материалы. 2016. № 1-2. С. 96–103.

8. Чернышов Е.М., Макеев А.И. О проблеме управления рецептурно-технологическими факторами получения бетонов в задачах конструирования и синтеза оптимальных их структур // Академия. Архитектура и строительство. 2018. № 3. С. 135–143. https://doi.org/10.22337/2077-9038-2018-3-135-143

9. 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.

10. Sifan M., Nagaratnam B., Thamboo J., Poologanathan K., Corradi M. Development and prospectives of lightweight high strength concrete using lightweight aggregates. *Construction and Building Materials*. 2023; 362: 129628. https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.129628

11. Zhou Y., Gong G., Huang Y., Chen C., Huang D., Chen Z., Guo M. Feasibility of incorporating recycled fine aggregate in high performance green lightweight engineered cementitious composites. *Journal of Cleaner Production*. 2021; 280: 124445. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.124445

12. Wei H., Liu Y., Wu T., Liu X. Effect of Aggregate Size on Strength Characteristics of High Strength Lightweight Concrete. *Materials*. 2020; 13: 1314. https://doi.org/10.3390/ma13061314

13. Ye Y., Liu J., Zhang Z., Wang Z., Peng Q. Experimental study of high-strength steel fiber lightweight aggregate concrete on mechanical properties and toughness index. *Advances in Materials Science and Engineering*. 2020; 2020: 1–10. https://doi.org/10.1155/2020/5915034

14. 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: 67–74. https://doi.org/10.1002/suco.201500048

15. Ярмаковский В.Н. Полифункциональные легкие бетоны для ресурсоэнергосберегающего индустриального домостроения // Строительные материалы. 2012. № 4. С. 4–12.

16. Иноземцев А.С., Королев Е.В. Сравнительный анализ влияния наномодифицирования и микродисперсного армирования на процесс и параметры разрушения высокопрочных легких бетонов // Строительные материалы. 2017. № 7. С.11–15.

17. Kapeluszna E., Chrabąszcz K. Mutual compatibility of superplasticizers (PC, SNF), grinding aids (TEA, glycol) and C_3A in Portland cement systems – Hydration, rheology, physical properties and air void characteristics. *Construction and Building Materials*. 2023; 373: 130877. https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2023.130877

18. Lin X., Pang H., Wei D., Lu M., Liao B. Effect of superplasticizers with different anchor groups on the properties of cementitious systems. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2021; 630: 127207. https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2021.127207

19. Smirnova O.M. 2016 Compatibility of portland cement and polycarboxylate-based superplasticizers in high-strength concrete for precast constructions *Magazine of Civil Engineering*. 2016; 6: 12–22. https://doi.org/10.5862/MCE.66.2

20. Mota dos Santos A.A., Cordeiro G.C. Investigation of particle characteristics and enhancing the pozzolanic activity of diatomite by grinding. *Materials Chemistry and Physics*. 2021; 270: 124799. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2021.124799

21. 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

22. 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

23. 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

24. Гайфуллин А.Р., Рахимов Р.З., Рахимова Н.Р. Влияние добавок глинитов в портландцемент на прочность при сжатии цементного камня // Инженерно-строительный журнал. 2015. № 7 (59). С. 66–73. https://doi.org/10.5862/MCE.59.7

25. 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

26. 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

27. 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

28. 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

29. Ribeiro R.P., Jaramillo Nieves L.J., Bernardin A.M. Effect of fiberglass waste and fly ash addition on the mechanical performance of Portland cement paste. *Cleaner Materials*. 2023; 7: 100176. https://doi.org/10.1016/j.clema.2023.100176

30. 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

31. Nontikansak M., Chaiyapoom P., Siriwatwechakul W., Jongvisuttisun P., Snguanyat C. Control the early-stage hydration of expansive additive from calcium sulfoaluminate clinker by polymer encapsulation. *Cement*. 2022; 8: 100021. https://doi.org/10.1016/j.cement.2022.100021

32. 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

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. Баженов Ю.М., Фаликман В.Р., Булгаков Б.И. Наноматериалы и нанотехнологии в современной технологии бетонов // Вестник МГСУ. 2012. № 12. С. 125–133.

35. Фаликман В.Р., Соболев К.Г. «Простор за пределом», или как нанотехнологии могут изменить мир бетона. Часть 1 // Нанотехнологии в строительстве. 2010. Том 2, № 6. С. 17–31.

36. Nizina T.A., Ponomarev A.N., Balykov A.S., Korovkin D.I. Multicriteria optimization of the formulation of modified fine-grained fibre concretes containing carbon nanostructures. *International Journal of Nanotechnology*. 2018; 15: 333–346. https://doi.org/10.1504/IJNT.2018.094790

37. Ляшенко Т.В. О нейронных сетях и экспериментально-статистическом моделировании // Моделирование и оптимизация строительных композитов. Одесса: Астропринт, 2016. С. 86-90.

38. Радченко С.Г. Анализ методов моделирования сложных систем // Математические машины и системы. 2015. № 4. С. 123–127.

39. Шинкевич Е.С., Чернышов Е.М., Луцкин Е.С., Тымняк А.Б. Многокритериальная оптимизация состава и свойств активированных известково-кремнеземистых композитов // Сухие строительные смеси. 2013. № 2. С. 33–37.

40. Jiang Y., Li H., Zhou Y. Compressive Strength Prediction of Fly Ash Concrete Using Machine Learning Techniques. *Buildings*. 2022; 12: 690. https://doi.org/10.3390/buildings12050690

41. Feng D.-C., Liu Z.-T., Wang X.-D., Chen Y., Chang J.-Q., Wei D.-F., Jiang Z.-M. Machine learning-based compressive strength prediction for concrete: An adaptive boosting approach. *Construction and Building Materials*. 2020; 230: 117000. https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.117000

42. Ziolkowski P., Niedostatkiewicz M. Machine Learning Techniques in Concrete Mix Design. *Materials*. 2019; 12: 1256. https://doi.org/10.3390/ma12081256

43. Naderpour H., Rafiean A.H., Fakharian P. Compressive strength prediction of environmentally friendly concrete using artificial neural networks. Journal of Building Engineering. 2018; 16: 213–219. https://doi.org/10.1016/j.jobe.2018.01.007

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. Огарёва, Саранск, Россия, artbalrun@yandex.ru, https://orcid.org/0000-0001-9087-1608

Каледина Елена Александровна – кандидат физико-математических наук, доцент кафедры прикладной математики, дифференциальных уравнений и теоретической механики, Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарёва, Саранск, Россия, elena.lizina@gmail.com, https://orcid.org/0000-0002-0992-9540

Володин Сергей Валерьевич – студент, Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарёва, Саранск, Россия, svolodin12@gmail.com, https://orcid.org/0000-0003-2018-4487

ВКЛАД АВТОРОВ

Балыков А.С. – научное руководство; разработка концепции и развитие методологии исследования; анализ результатов исследования; написание исходного текста статьи; составление итоговых выводов.

Каледина Е.А. – обработка и анализ экспериментальных данных с применением методов машинного обучения; графическое и табличное представление результатов исследования; написание исходного текста статьи; составление итоговых выводов.

Володин С.В. – литературный обзор; проведение экспериментальной работы; сбор и систематизация экспериментальных данных.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Статья поступила в редакцию 03.03.2023; одобрена после рецензирования 31.03.2023; принята к публикации 05.04.2023.

PUBLICATION ETHICS AND PREVENTION OF MALPRACTICE PUBLICATION

Compliance requirements of publication ethics in the preparation and publication of the journal Science Editor and Publisher apply to all members of the publishing process, i.e., authors, editors, reviewers, and the publisher of the journal. The editorial board monitors compliance with the ethics requirements based on the manuals prepared by international specialized organizations, associations and publishers, as well as the Association of Science Editors and Publishers. The main standards relied on by the journal «Nanotechnologies in construction» are those developed by the Committee on Publication Ethics (Committee on Publication Ethics) in the United Kingdom, by the publisher Elsevier (Netherlands), and other non-Russian editorial associations and information systems, as well as the declaration of «Ethical Principles of Scientific Publications», adopted by the Association of Science Editors and Publishers (Russia).

The responsibility of the authors of material for the journal «Nanotechnologies in construction»

1. The author submits materials for review, which have not been previously published. If the article is based on previously published material which are not academic articles or based on materials presented on the Internet, the author should notify the editorial staff of the journal.
2. The author does not submit the same article to different journals for review.
3. All co-authors consent to the submission of their articles to the journal.
4. The author should inform the editorial staff about a potential conflict of interest. In the case of the absence of any competing interests the author should claim that by writing «Author declare the absence of any competing interests» in the paper.
5. The author takes the necessary steps to ensure the correctness of citations in the submitted article.
6. The list of authors included only individuals who have made significant contributions to the research.
7. The author correctly cites his or her previous work as to avoid self-plagerism in the manuscript and the artificial increase of volume of publications (salami-slicing).
8. The author, who is acting as the contact with journal, informs all other co-authors of all changes and suggestions from the editorial staff, and does not make decisions regarding the article alone without the written consent of all co-authors.
9. The author properly corresponds with the reviewer through contact with the editor and responds to comments and observations if they arise.
10. If necessary, the authors either adjust the data presented in the article, or refute them.

Responsibility of the editors of the journal «Nanotechnologies in construction»

1. The editors are personally and independently responsible for the content of the materials published and recognize that responsibility. The reliability of the work in question and its scientific significance should always be the basis in the decision to publish.
2. The editors of the journal can check the materials with anti-plagiarism system «Antiplagiat» detecting borrowed fragments to provide copyright protection.
3. The editors make fair and objective decisions, regardless of any commercial considerations and provide a fair and efficient process for the independent review.
4. The editors evaluate manuscripts' intellectual content without regard to race, gender, sexual orientation, religion, origin, nationality, and/or the political preferences of the authors.
5. The editors do not work with articles for which they have a conflict of interest.
6. The editors resolve conflict situations arising during the editorial process, as well as use all available means to resolve these situations.
7. The editors of the journal publish information concerning corrections, rebuttals, and review articles in case the need arises.
8. The editors of the journal do not publish the final version of the article without the consent of the authors.

The responsibility of the reviewers of the journal «Nanotechnologies in construction»

1. The reviewer evaluates his or her own availability before the examination of the manuscript and accepts materials for review only if the reviewer is able to allow for sufficient time as to ensure the quality his or her work.

2. The reviewer must use the form created by the editors and delivered with paper. The reviewer may give extended review.

3. The reviewer notifies the editorial staff of any conflict of interest (if one exists) before the start of the review of the paper.

In the case of the absence of any competing interests the reviewer should claim that by writing «The reviewer declares the absence of any competing interests» in the review.

4. The reviewer does not send information about the article and or any of the data contained within the article to any third party.

5. The reviewer does not use the information obtained from the article for any personal and or commercial purposes.

6. The reviewer does not make conclusions about the quality of the article on the basis of subjective data, e.g. the personal relationship to the author, gender, age, religion, etc.

7. The reviewer uses only proper and appropriate language and explanations in respect to the articles, avoiding any personal remarks.

The responsibility of the publisher of the journal «Nanotechnologies in construction»

1. The publisher not only supports scientific communication and invests in the process, but is also responsible for complying with all current guidelines and standards for publishing scientific work.

2. The publisher does not affect the editorial policy of the journal.

3. The publisher provides legal support to the journal if necessary.

4. The publisher provides for the timely release of futures issues of the journal.

5. The publisher publishes changes, explanations, and recalls articles that have been identified to contain scientific misconduct and or critical errors.

The responsibility of the editor-in-chief of the journal «Nanotechnologies in construction»

1. The editor-in-chief is responsible for making a decision which of submitted papers are to be published in the journal. This decision always must be based on the examination of paper reliability and its importance for scientists and readers. The editor-in-chief may be guided by methodical recommendation elaborated by the editorial board of the journal. He also may take into account legal requirements, such as exclusion of libel, infringement of copyright and plagiarism. When making decision on the publication, the editor-in-chief may consult with the members of editorial board, reviewers.

2. The editor-in-chief evaluates submitted papers by the intellectual content, regardless of the race, sex, sexual preference, religion, ethnic origins, citizenship and political views of the author.

3. The editor-in-chief, editorial staff, members of the editorial board must not disclose information on the submitted manuscript to the third person except for the author, reviewers, potential reviewers, and the publisher.

4. The information contained in the submitted paper cannot be used in the paper of the editor-in-chief, members of the editorial board without author's written permission. Confidential information or ideas obtained during review must be kept in secret and must not be used for self-profit.

5. The editor-in-chief should not review the paper if there is a conflict of the interests evolving from competition, cooperation or other relations with someone from the authors, companies and organizations which are related to the paper.

6. The editor-in-chief should ask all authors to present information on the certain competitive interests and publish corrections if the conflict of the interests has been revealed after the publication. If necessary another appropriate action such as publication of disproof or expression of a concern can be performed.

7. The editor-in-chief should take reasoned and prompt measures if he gets complaints of ethnic character in respect to the submitted manuscript or issued paper, contacting with the editors and publisher.

Complaints and appeals handling

In the case of incoming complaints and appeals a commission is formed. The commission can consist of the publisher, the editor-in-chief, deputy editor-in-chief, members of editorial council, authors and specialists which are competent in the considering subjects.

An investigation is held and the results of it are reported to all interested parties. According to laws, if it is necessary, the materials are delivered to competent state bodies.

Policy of disclosure and conflicts of interest /competing interests

Unpublished data from manuscripts submitted for consideration can not be used for personal research without the expressed written consent of the author.

Information or ideas obtained through peer review and related actives, which potentially can be beneficial to any party other than the author, must be kept confidential and not be used for personal gain.

The editors and reviewers should not participate in the examination of manuscripts in the event of a conflict of interest that is a result of any competitive, cooperative, and or other interactions and relationships with any of the authors, companies, and or other organizations involved in the creation or presentation of the works.

The politics of the journal concerning data exchange and reproductibility

The journal papers (metadata of papers) are available for free access at the journal's website and at the websites of different citation systems (data bases).

The authors of the materials published in the journal permit using their content according to the license Creative Commons CC-BY «Attribution». This kind of license allows other people to distribute, edit, correct and base on the work of the authors, even with commercial purpose, while the authors mention them as co-authors. The license is recommended to distribute widely and use licensed materials.

The politics of the journal concerning data exchange and reproducibility are aimed at providing «transparent» science and transparency is a guarantee of high-quality research and innovations.

Ethical oversight of the published materials

The publisher and the editor-in-chief should deal with protection of reputation of the published materials by studying and evaluating claimed or potential delinquency (research, publications, reviews and editorial activities) jointly with scientific community.

That means interaction with the author of the manuscript and detailed consideration of the complaints or declared reclamations. To detect such delinquencies as plagiarism, the editor must use proper license software or systems.

If the editor-in-chief obtains proved evidence of delinquency, he must inform the publisher and the members of editorial council about this, as well as immediately notify the author about necessity to correct the paper or paper retraction (in dependence on the situation).

Derivation and plagiarism

During the consideration of an article, the editorial staff of the journal «Nanotechnologies in construction» may conduct a verification of the submitted materials with the help the Anti-plagiarism system. In the case of the discovery of multiple incidents of content matching, the editorial staff acts in accordance with the rules of COPE.

Intellectual property

The editors should carefully deal with the issues concerning intellectual property and interact with the publisher when settling the cases of probable delinquencies and agreements on intellectual property protection.

The editors aside from using plagiarism detecting tools can also:

– support the authors whose copyright was infringed or those who suffered from plagiarism;
– cooperate with the publisher to protect copyright and to pursue infringer (for example, by applying for paper retraction or removing materials from websites).

Discussion of the papers published in the journal. Corrections made after publication

The editors must be open for the researches that oppose the papers published earlier in the journal; to encourage and to be ready to consider valid criticism of the papers published in the journal.

The authors of the criticized works should have an opportunity to respond the criticism. The papers describing only negative results can also be published.

Preprint and postprint policy

During the submission process, the author must confirm that the article has not been published and or accepted for publication in any other journal. When citing articles published in the journal «Nanotechnologies in construction», the publisher requests the authors to provide a link (the full URL of the material) to the official website of the journal.

Articles, which have been previously posted by the author on personal and or public websites that have no relationship to any other publishers, are allowed to be submitted to the journal.

On the procedure in case of abusive practice (infringement)

Publisher, editor-in-chief, each member of editorial staff member of editorial board, author, reviewer or reader must comply journal's Publication Ethics and are obliged to report any known facts concerning committed or potential infringement.

The journal's editors immediately launch investigation on all messages that state abusive practice (infringements). If the information is confirmed, the measures to eliminate claimed abusive practice (infringements) will be taken. According to legislation, all materials, if it is necessary, are referred to proper state bodies.

In response to all author's claims the editors give full and substantiated replies and make great efforts to resolve any conflicts.

ЭТИКА НАУЧНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ И ПРЕДОТВРАЩЕНИЕ НЕДОБРОСОВЕСТНОЙ ПРАКТИКИ ПУБЛИКАЦИЙ

Требования соблюдения публикационной этики при подготовке и издании журнала «Нанотехнологии в строительстве» касаются всех участников редакционно-издательского процесса – авторов, редакторов, рецензентов и издателя, создающих этот журнал. Редакция журнала следит за выполнением требований этики, опираясь на руководства, подготовленные зарубежными профильными организациями, ассоциациями и издательствами, а также Ассоциацией научных редакторов и издателей. Основными документами, на которые опирается редакция журнала «Нанотехнологии в строительстве», являются разработки Комитета по публикационной этике (Committee on Publication Ethics), Великобритания, издательства Elsevier (Нидерланды) и других зарубежных редакторских ассоциаций и информационных систем, а также Декларация «Этические принципы научных публикаций», принятая Ассоциацией научных редакторов и издателей (Россия).

Ответственность авторов журнала «Нанотехнологии в строительстве»

1. Автор отправляет на рассмотрение статью, материалы которой ранее не были опубликованы. Если статья основана на ранее опубликованных материалах не статейного характера или материалы представлены в Интернете, следует уведомить об этом редакцию журнала.
2. Автор не отправляет на рассмотрение одну статью в разные журналы.
3. Все соавторы согласны на представление статьи в журнал.
4. Автор уведомляет редакцию о потенциальном конфликте интересов. Об отсутствии конфликта интересов автор указывает в статье – «Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов».
5. Автор предпринимает необходимые меры, чтобы убедиться в корректности представленных в статье цитирований.
6. В список авторов включаются только лица, внесшие значительный вклад в проведение исследования.
7. Автор корректно цитирует свои предыдущие работы и избегает самоплагиата в рукописи и искусственного увеличения объема публикаций (salami-slicing).
8. Контактный автор уведомляет своих соавторов обо всех изменениях и предложениях со стороны редакции журнала и не принимает решений относительно статьи единолично, без письменного согласия всех соавторов.
9. Автор корректно ведет переписку с рецензентом через редактора и отвечает на комментарии и замечания, если они возникают.
10. При необходимости авторы корректируют представленные в статье данные или опровергают их.

Ответственность редакторов журнала «Нанотехнологии в строительстве»

1. Редакторы журнала самолично и независимо несут ответственность за содержание публикуемых материалов и признают эту ответственность. Достоверность рассматриваемой работы и ее научная значимость всегда должны лежать в основе решения о публикации.
2. Редакторы журнала могут проверить полученные материалы в системе Антиплагиат по обнаружению заимствований, способствуя защите авторского права.
3. Редакторы принимают честные и объективные решения независимо от коммерческих соображений и обеспечивают честный и эффективный процесс независимого рецензирования.
4. Редакторы оценивают интеллектуальное содержание рукописей вне зависимости от расы, пола, сексуальной ориентации, религиозных взглядов, происхождения, гражданства или политических предпочтений Авторов.
5. Редакторы не работают со статьями, в отношении которых у них есть конфликт интересов.
6. Редакторы журнала разрешают конфликтные ситуации, возникающие в процессе работы, и используют для их разрешения все доступные средства.
7. Редакторы журнала публикуют информацию об исправлениях, опровержениях и отзывах статей в случае возникновения такой необходимости.
8. Редакторы журнала не публикуют конечный вариант статьи без его согласования с авторами.

Ответственность рецензентов журнала «Нанотехнологии в строительстве»

1. Рецензент оценивает свою занятость перед согласием на экспертизу рукописи и соглашается на рецензирование только при наличии достаточного времени на качественную работу.

2. Рецензент использует разработанную редакцией журнала форму, которую он получает вместе со статьей. Рецензент вправе дать более расширенную рецензию.

3. Рецензент предупреждает редакцию о наличии конфликта интересов (если он возник) до начала работы со статьей.

Об отсутствии конфликта интересов рецензент указывает в рецензии – «Рецензент заявляет об отсутствии конфликта интересов».

4. Рецензент не передает сведения о статье и данные, которые в ней содержатся, третьим лицам.

5. Рецензент не использует информацию, полученную из статьи, в личных и коммерческих целях.

6. Рецензент не делает выводов о качестве статьи на основе субъективных данных: личного отношения к автору, его пола, возраста, вероисповедания.

7. Рецензент использует только корректные выражения и объяснения в отношении статьи, не переходит на личности.

Ответственность издателя журнала «Нанотехнологии в строительстве»

1. Издатель не только поддерживает научные коммуникации и инвестирует в данный процесс, но также несет ответственность за соблюдение всех современных рекомендаций в публикуемой работе.

2. Издатель не влияет на редакционную политику журнала.

3. Издатель оказывает юридическую поддержку редакции журнала при необходимости.

4. Издатель обеспечивает своевременность выхода очередных выпусков журнала.

5. Издатель публикует правки, пояснения и отзывает статьи, в которых были выявлены нарушения научной этики или критические ошибки.

Ответственность главного редактора журнала «Нанотехнологии в строительстве»

1. Главный редактор отвечает за принятие решения о том, какие из представленных в редакцию журнала работ следует опубликовать. Это решение всегда должно приниматься на основе проверки достоверности работы и ее важности для исследователей и читателей. Главный редактор может руководствоваться методическими рекомендациями, разработанными редколлегией журнала, и такими юридическими требованиями как недопущение клеветы, нарушения авторского права и плагиата. Также при принятии решения по публикации главный редактор может советоваться с членами редсовета, редколлегии, рецензентами.

2. Главный редактор оценивает представленные работы по их интеллектуальному содержанию, невзирая на расу, пол, сексуальную ориентацию, религию, этническое происхождение, гражданство или политические взгляды автора.

3. Главный редактор, сотрудники редакции, члены редколлегии не должны раскрывать информацию о представленной рукописи кому-либо другому, за исключением автора, рецензентов, потенциальных рецензентов, а также издателя.

4. Сведения, содержащиеся в представленной статье, не должны использоваться в какой-либо собственной работе главного редактора и членов редсовета и редколлегии без письменного разрешения автора. Конфиденциальная информация или идеи, полученные при рецензировании, должны храниться в секрете и не использоваться для получения личной выгоды.

5. Главному редактору следует отказаться от своего участия в рецензировании в случае, если присутствует конфликт интересов, проистекающий из конкуренции, сотрудничества или других отношений с кем-либо из авторов, компаний или учреждений, имеющих отношение к статье.

6. Главному редактору следует требовать от всех авторов журнала предоставлять сведения о соответствующих конкурирующих интересах и публиковать исправления, если конфликт интересов был разоблачен после публикации. В случае необходимости, может выполняться другое подходящее случаю действие, такое как публикация опровержения или выражения озабоченности.

7. Главному редактору следует принимать разумно быстрые меры при поступлении жалоб этического характера в отношении представленной рукописи или опубликованной статьи, имея контакт с редакцией, издателем.

Обработка жалоб и апелляций

В случае поступления жалоб и аппеляций 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, организуя немедленное уведомление автора о необходимости внесения поправок или отзыва публикации, в зависимости от ситуации.

Заимствования и плагиат

Редакция журнала «Нанотехнологии в строительстве» при рассмотрении статьи может произвести проверку материала с помощью системы Антиплагиат. В случае обнаружения многочисленных заимствований редакция действует в соответствии с правилами COPE.

Интеллектуальная собственность

Редакторы должны внимательно относиться к вопросам, касающимся интеллектуальной собственности, и взаимодействовать с издателем при урегулировании случаев возможных нарушений законов и соглашений об охране интеллектуальной собственности.

Редакторы, кроме применения инструментов обнаружения плагиата, могут также:

– поддерживать авторов, чье авторское право было нарушено, или тех, кто стал жертвой плагиата;
– быть готовыми к совместной работе с издателем по защите авторских прав и к преследованию нарушителей (например, путём подачи запросов для отзыва статей или удаления материалов с веб-сайтов).

Обсуждение работ, опубликованных в журнале. Исправления после публикаций

Редакторы должны быть открытыми для исследований, которые оспаривают предыдущие работы, опубликованные в журнале; поощрять и с готовностью рассматривать обоснованную критику работ, публикуемых в их журнале.

Авторы критикуемых материалов должны иметь возможность ответить на критику. Работы, сообщающие только об отрицательных результатах, также могут публиковаться.

Политика размещения препринтов и постпринтов

В процессе подачи статьи автору необходимо подтвердить, что статья не была опубликована или не была принята к публикации в другом научном журнале. При ссылке на опубликованную в журнале «Нанотехнологии в строительстве» статью издательство просит размещать ссылку (полный URL материала) на официальный сайт журнала.

К рассмотрению допускаются статьи, размещенные ранее авторами на личных или публичных сайтах, не относящихся к другим издательствам.

О процедурах в случае злоупотреблений (нарушений)

Издатель, главный редактор, каждый сотрудник редакции, член редакционной коллегии, автор, рецензент и читатель обязаны соблюдать этику научных публикаций в журнале действующих законов, правил или положений и обязуются сообщать о любых известных случаях уже совершенного или потенциального злоупотребления (нарушения).

Редакцией журнала незамедлительно проводится расследование по всем сообщениям о злоупотреблениях (нарушениях) и, если информация подтверждается, принимаются меры по устранению злоупотреблений (нарушений). Если это требуется в соответствии с законодательством, материалы передаются в соответствующие государственные органы.

На все претензии авторов редакция предоставляет развернутые и обоснованные ответы, прилагая все усилия для разрешения конфликтных ситуаций.

AUTHOR GUIDELINES

Admission of articles

The authors submit to the editors:

- electronic manuscript by e-mail: info@nanobuild.ru;
- accompanying letter (the editors send the sample of the letter to the authors on demand).

The authors of the materials published in the journal permit using their content according to the license Creative Commons Attribution 4.0 International (CC-BY 4.0); agree to publish full texts (parts or metadata) of the paper in free access in Internet at the official website of the edition (www.nanobuild.ru), citation systems (data bases). All that authors indicate in the cover letter. More details about the license Creative Commons Attribution 4.0 International (CC-BY 4.0) are available here https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/.

When submitting articles to the journal, it is presumed that:

- the work has not been previously published in any other journal;
- the article is not under consideration in any other journal;
- all co-authors consent to the publication of the article;
- there is implicit or explicit consent of the organization in which the study was conducted.

Information about the conflict of interest

The article should exclude any actual or potential conflict of interest. If there is no conflict of interest, you should write that «the author declares no conflict of interest.»

When submitting a manuscript to the journal, authors should ensure that the content of the paper corresponds the topic of the journal; the structure and the format of the paper meet the editorial requirements; all citations are properly formatted and the source of tables and figures are shown (unless otherwise indicated, it is assumed that the tables and figures created by the author).

Basic the sections of the journal:

- construction material science;
- the study of the properties of nanomaterials;
- the results of the specialists' and scientists' researches;
- manufacturing technology for building materials and products;
- international scientific and technical cooperation;
- overview of inventions in the field of nanotechnology;
- development of new materials;
- rational use of natural sources;
- efficient use of recycled resources;
- the application of nanotechnology and nanomaterials in construction;
- system solutions for technological problems;
- in related sectors;
- forums, exhibitions, conferences and events in the area of construction and nanoindustry.

These are the topics of the papers published in the journal: creation of new functional materials; nanostructured systems strength and penetrability formation theory development; the problems of nanomaterials and nanotechnologies implementation in construction and building materials; cement and other binders with mineral and organic additives; diagnostics of building systems nanostructures and nanomaterials; modification of building materials with nanofibers; disperse composite materials with nanocoating; formation of nanostructure coatings by means of laser sputtering; technologies aimed at studying nanomaterial properties; the systems of teaching the fundamentals of nanotechnologies; technological principles of nanostructures creation (liquid melts, sol and gel synthesis). The topics may be different, directly or indirectly related to the areas mentioned above.

The journal can also publish: original article, review article, editorial, discussion paper, individual bibliography, editorial notes, book reviews, article reviews, etc.

The structure of the paper

IN ENGLISH

NAME OF THE SECTION (In English)
Original article (review article, editorial, discussion paper, individual bibliography, editorial notes, book reviews, article reviews, etc.) (In English)
https://doi.org/10.15828/2075-8545-202X-x-x-x-x

Title (In English)
Authors' first name and last name (In English)
place of employment of each author, city, country (In English)
(*name of institution (organization) at which the author works or studies is given without legal form: Ltd, SOE, etc.*)
*Corresponding author: e-mail: xxxxxxxxxx

ORCID author:
first name and last name – https://orcid.org/xxxx-xxxx-xxxx-xxxx

Abstract: the source of information, which is independent on the paper and which allows Russian and foreign specialists to make conclusion about the quality of the content of the paper (extended abstracts must be informative, original, novelty, contain main results of research, structured according to IMRAD (Introduction, Methods and Materials, Results and Discussion), compact – 200–250 words) (In English):
Abstract: Introduction... Methods and Materials... Results... Discussion... Conclusion...
Keywords: (In English)
Acknowledgments: (if available) (In English)
For citation: (In English)

Example.
For citation: Sinitsin D.A., Shayakhmetov U.Sh., Rakhimova O.N., Khalikov R.M., Nedoseko I.V. Nanostructured foam ceramics for building purposes: production technology and applications. *Nanotechnologies in Construction.* 2021; 13(4): 213–221. https://doi.org/10.15828/2075-8545-2021-13-4-213-221.

© authors, 2021

Text of the paper: (In English, number of words 3000–6000)
- **INTRODUCTION**
- **METHODS AND MATERIALS**
- **RESULTS**
- **DISCUSSION**
- **CONCLUSIONS**

References (In English) (Vancouver Style)

Information about the author (authors) (In English)
– first name, last name (full);
– academic degree;
–name of institution (organization) and its department at which the author works or studies is given without legal form: Ltd, SOE, etc.;
– address of the institution (organization), its department at which the author works or studies (city and country);
– authors' e-mail address;
– Open Researcher and Contributor ID (ORCID) (if available).
E-mail address is given without word "e-mail" and is not followed by dot. ORCID is given as an electronic address in Internet and is not followed by dot. Name of institution (organization), its address, e-mail address and ORCID of the author are separated with a comma.
The editors can give additional information about the author: position, honorary title, membership in organizations, etc.

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

Contribution of the authors (In English):
author's last name and initials; author's personal contribution in article writing is briefly described (concept, collection of materials, analytical work, article writing, scientific editing of the text, all authors made equal contribution to preparation of the article, etc.).

Example.
Marina S. Morozova – scientific management; research concept; methodology development; participation in development of curricula and their implementation; writing the draft; final conclusions.
Elena V. Bokova – participation in development of curricula and their implementation; follow-on revision of the text; final conclusions.

The authors declare no conflicts of interests.

The article was submitted XX.XX.202X; approved after reviewing XX.XX.202X; accepted for publication XX.XX.202X.

IN RUSSIAN

NAME OF THE SECTION (In Russian)
Original article (review article, editorial, discussion paper, individual bibliography, editorial notes, book reviews, article reviews, etc.) (In Russian)
https://doi.org/10.15828/2075-8545-202X-x-x-x-x

Title (In Russian)
Authors' first name and last name (In Russian)
place of employment of each author, city, country (In Russian)
(*name of institution (organization) at which the author works or studies is given without legal form: Ltd, SOE, etc.*)
* Corresponding author: e-mail: xxxxxxxxxx

ORCID author:
first name and last name (In Russian) - https://orcid.org/xxxx-xxxx-xxxx-xxxx

Abstract: the source of information, which is independent on the paper and which allows
Russian and foreign specialists to make conclusion about the quality of the content of the paper (extended abstracts must be informative, original, novelty, contain main results of research, structured according to IMRAD (Introduction, Methods and Materials, Results and Discussion), compact – 200–250 words) (In Russian):
Abstract: Introduction... Methods and Materials... Results... Discussion... Conclusion...
Keywords: (In Russian)
Acknowledgments: (if available) (In Russian)
For citation: (In Russian)

Example.
Для цитирования: Синицин Д.А., Шаяхметов У.Ш., Рахимова О.Н., Халиков Р.М., Недосеко И.В. Наноструктурированная пенокерамика строительного назначения: технология производства и применения // Нанотехнологии в строительстве. 2021. Т. 13, № 4. С. 213–221. https://doi.org/10.15828/2075-8545-2021-13-4-213-221.

© authors, 2021

Text of the paper: (In Russian, number of words 3000–6000)
- **INTRODUCTION**
- **METHODS AND MATERIALS**
- **RESULTS**
- **DISCUSSION**
- **CONCLUSIONS**

References (In Russian) (Vancouver Style)

Information about the author (authors) (In Russian)
– first name, last name (full);
– academic degree;
–name of institution (organization) and its department at which the author works or studies is given without legal form: Ltd, SOE, etc.;
– address of the institution (organization), its department at which the author works or studies (city and country);
– authors' e-mail address;
– Open Researcher and Contributor ID (ORCID) (if available).

E-mail address is given without word "e-mail" and is not followed by dot. ORCID is given as an electronic address in Internet and is not followed by dot. Name of institution (organization), its address, e-mail address and ORCID of the author are separated with a comma.

The editors can give additional information about the author: position, honorary title, membership in organizations, etc.

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

Contribution of the authors (In Russian):
author's last name and initials; author's personal contribution in article writing is briefly described (concept, collection of materials, analytical work, article writing, scientific editing of the text, all authors made equal contribution to preparation of the article, etc.).

Пример.
Морозова М.С. – научное руководство; концепция исследования; развитие методологии; участие в разработке учебных программ и их реализации; написание исходного текста; итоговые выводы.
Бокова Е.В. – участие в разработке учебных программ и их реализации; доработка текста; итоговые выводы.

The authors declare no conflicts of interests. (In Russian)

The article was submitted XX.XX.202X; approved after reviewing XX.XX.202X; accepted for publication XX.XX.202X. (In Russian)

Manuscript text

File format
The editors accept texts saved using Microsoft Word in .rtf format.

Text layout
- Use the font Times New Roman, font size – 14 pt., and 1.5 line spacing;
- Do not use an underscore in the text (for subtitles – use bold, to highlight text – use italics);
- Non-Russian languages titles (journals, organizations, etc.) should be left in the original, enclosed in quotes.

Abbreviations

All abbreviations should be defined when first used. If the article contains a large number of abbreviations, a list deciphering each of them can be included before the text of the article

Tables and Figures

All tables and figures must be numbered and identified, they should be a reference in the text. The tables should not contain empty columns. Figures should be of good quality, suitable for printing. Figures should be submitted together with the article, with each figure submitted as an individual file.

One way to check the quality of the image, is to increase its size using any image manipulation software. A high quality image is not burred or distorted when enlarged.

Footnotes

If necessary, use footnotes with continuous numbering (Arabic numerals) throughout the document. Footnotes can be quotes from the works mentioned in the text, for more information.

Citations and bibliography

The journal requires the use of the Vancouver citation style (a reference in the text in square brackets, full bibliographic description of the source in the bibliography in the order mentioned in the text of the article).

References

The list of references includes sources used in the text.

References accepted for publication but not yet published articles must be labeled with the words "in press"; authors should obtain written permission to refer to these documents and evidence that they are accepted for publication. Information from unpublished sources must be marked with the words "unpublished data / documents," the authors must also receive written confirmation of the use of such materials. The journal adopted the Vancouver style of reference design and citation.

Copyright Notice

Authors who publish in journal agree to the following:

1. Authors retain copyright of the work and provide the journal right of first publication of the work.
2. The authors retain the right to enter into certain contractual agreements relating to the non-exclusive distribution in the published version of the work here form (eg, post it to an institutional repository, the publication of the book), with reference to its original publication in this journal.
3. The authors have the right to post their work on the Internet (eg in the institute store or personal website) prior to and during the review process of its data log, as this may lead to a productive discussion and a large number of references to this work.

Privacy Statement

Specified when registering the names and addresses will be used solely for technical purposes of a contact with the Author or reviewers (editors) when preparing the article for publication. Private data will not be shared with other individuals and organizations.

ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРОВ

Прием статей

Авторы представляют в редакцию:

- рукописи в электронном виде по e-mail: info@nanobuild.ru;
- сопроводительное письмо (редакция высылает авторам образец по их предварительному запросу).

Авторы публикуемых в журнале материалов допускают использование контента в соответствии с лицензией Creative Commons Attribution 4.0 International (CC-BY 4.0); согласны с размещением в открытом доступе полных текстов статей (их составных частей или метаданных) в Интернете на сайте издания (www.nanobuild.ru), в системах цитирования (базах данных). Об этом авторы указывают в сопроводительном письме. Подробно о лицензии Creative Commons Attribution 4.0 International (CC-BY 4.0)смотрите здесь https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/deed.ru.

Представление статьи в журнал подразумевает, что:

- работа не была опубликована ранее в другом журнале;
- не находится на рассмотрении в другом журнале;
- все соавторы согласны с публикацией статьи;
- получено согласие – неявное или явное – организации, в которой исследование было проведено.

Информация о конфликте интересов

В статье следует указать на реальный или потенциальный конфликт интересов. Если конфликта интересов нет, то следует написать, что «автор заявляет об отсутствии конфликта интересов».

При представлении рукописи в журнал авторы должны убедиться, что содержание статьи соответствует тематике журнала; структура статьи и оформление соответствуют требованиям редакции; все цитирования оформлены корректно, указаны источники для таблиц и рисунков (если не указано иное, предполагается, что таблицы и рисунки созданы автором).

Основные разделы журнала:

- строительное материаловедение;
- исследование свойств наноматериалов;
- результаты исследований ученых и специалистов;
- технологии производства строительных материалов и изделий;
- международное научно-техническое сотрудничество;
- обзор изобретений в области наноиндустрии
- разработка новых материалов;
- рациональное использование природных ресурсов;
- эффективное использование вторичного сырья;
- применение нанотехнологий и наноматериалов в строительстве;
- системные решения технологических проблем;
- в смежных отраслях;
- форумы, выставки, конференции, мероприятия строительной отрасли и наноиндустрии.

В журнале публикуются работы по следующим темам: создание новых функциональных материалов; разработка теории формирования прочности и непроницаемости наноструктурированных систем; проблемы применения наноматериалов и нанотехнологий в строительстве и строительных материалах; цементные и другие вяжущие с минеральными и органическими добавками; диагностика наноструктур и наноматериалов строительных систем; технологии исследования свойств наноматериалов; модифицирование строительных материалов нановолокнами; дисперсные композиционные материалы с нанопокрытием; формирование наноструктурных покрытий лазерным напылением; системы преподавания основ нанотехнологий; технологические принципы создания наноструктур (расплавы, золь-гелевый синтез и др.). Тематика статей может быть иной, прямо или косвенно связанной с перечисленными направлениями.

Журнал принимает к публикации: научные статьи, обзорные статьи, редакционные статьи, дискуссионные статьи, редакторские заметки, рецензии на книгу, рецензии на статью и т. п.

Структура статьи (в соответствии с ГОСТ Р 7.0.7–2021)

НА АНГЛИЙСКОМ ЯЗЫКЕ

НАЗВАНИЕ РУБРИКИ ИЛИ РАЗДЕЛА ЖУРНАЛА (In English)
Original article (review article, editorial, discussion paper, individual bibliography, editorial notes, book reviews, paper reviews, etc.) (In English)
https://doi.org/10.15828/2075-8545-202X-x-x-x-x

Заглавие статьи (In English)
Имя Отчество (при наличии) **Фамилия автора** (-ов) (In English)
обязательное указание места работы каждого автора, город, страна (In English)
(наименование организации (учреждения), где работает или учится автор указывается без обозначения организационно-правовой формы юридического лица: ФГБУН, ФГБОУ ВО, ПАО, АО и т.п.)
* Corresponding author: e-mail: xxxxxxxxxx

ORCID автора (-ов):
Фамилия и инициалы – https://orcid.org/xxxx-xxxx-xxxx-xxxx

Abstract: независимый от статьи источник информации, который позволяет ученым и специалистам сделать вывод о качестве и содержании статьи (резюме должны быть информационными, оригинальными, содержать новизну, основные результаты исследований, структурированными по IMRAD (**Introduction, Methods and Materials, Results, Discussion, Conclusion**), компактными – укладываться в 200–250 слов) (на английском языке):
Abstract: Introduction… Methods and Materials… Results… Discussion…Conclusion…
Keywords: (In English)
Acknowledgments: (при наличии) (In English)
For citation: (In English)

Пример.
For citation: Sinitsin D.A., Shayakhmetov U.Sh., Rakhimova O.N., Khalikov R.M., Nedoseko I.V. Nanostructured foam ceramics for building purposes. *Nanotechnologies in Construction.* 2021;13(4):213–221. https://doi.org/10.15828/2075-8545-2021-13-4-213-221.

© authors, 2021

Статья ((In English) объем – 3–6 тыс. слов):
- **INTRODUCTION**
- **METHODS AND MATERIALS**
- **RESULTS**
- **DISCUSSION**
- **CONCLUSION**

References (In English) (согласно Vancouver Style)

Information about the author (authors) (In English)
– имя, отчество, фамилия автора (полностью);
– ученое звание;
– ученая степень;
– наименование организации (учреждения), ее подразделения, где работает или учится автор (без обозначения организационно-правовой формы юридического лица: ФГБУН, ФГБОУ ВО, ПАО, АО и т. п.);
– адрес организации (учреждения), ее подразделения, где работает или учится автор (город и страна);

– электронный адрес автора (e-mail);
– открытый идентификатор ученого (Open Researcher and Contributor ID – ORCID) (при наличии).

Электронный адрес автора приводят без слова "e-mail", после электронного адреса точку не ставят. ORCID приводят в форме электронного адреса в сети «Интернет». В конце ORCID точку не ставят. Наименование организации (учреждения), ее адрес, электронный адрес и ORCID автора отделяют друг от друга запятыми.

Редакция издания может расширить дополнительные сведения об авторе: указать его должность, почетные звания, членство в организациях и т. п.

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

Contribution of the authors (In English):
имя, первая буква отчества и фамилия автора; в краткой форме описывается личный вклад автора в написание статьи (идея, сбор материала, обработка материала, написание статьи, научное редактирование текста, все авторы сделали эквивалентный вклад (равный вклад) в подготовку публикации и т. д.).

Пример.
Marina S. Morozova – scientific management; research concept; methodology development; participation in development of curricula and their implementation; writing the draft; final conclusions.
Elena V. Bokova – participation in development of curricula and their implementation; follow-on revision of the text; final conclusions.

The authors declare no conflicts of interests.

The article was submitted XX.XX.202X; approved after reviewing XX.XX.202X; accepted for publication XX.XX.202X.

НА РУССКОМ ЯЗЫКЕ

НАЗВАНИЕ РУБРИКИ ИЛИ РАЗДЕЛА ЖУРНАЛА (на русском языке)
Научная статья (обзорная статья, редакционная статья, дискуссионная статья, персоналии, редакторская заметка, рецензия на книгу, рецензия на статью и т. п.) (на русском языке)
УДК XXX
https://doi.org/10.15828/2075-8545-202X-x-x-x-x

Заглавие статьи (на русском языке)
Имя Отчество (при наличии) **Фамилия автора** (-ов) (на русском языке)
обязательное указание места работы каждого автора, город, страна (на русском языке)
(*наименование организации (учреждения), где работает или учится автор указывается без обозначения организационно-правовой формы юридического лица: ФГБУН, ФГБОУ ВО, ПАО, АО и т. п.*)
* Автор, ответственный за переписку: e-mail: xxxxxxxxxx

ORCID автора (-ов):
Фамилия и инициалы – https://orcid.org/xxxx-xxxx-xxxx-xxxx

Аннотация (или **Резюме):** независимый от статьи источник информации, который позволяет ученым и специалистам сделать вывод о качестве и содержании статьи (резюме должны быть информационными, оригинальными, содержать новизну, основные результаты исследований, структурированными по IMRAD (введение, методы и материалы, результаты, обсуждение, заключение (выводы)), компактными – укладываться в 200–250 слов) (на русском языке):
Аннотация (или **Резюме): Введение… Методы и материалы… Результаты… Обсуждение… Заключение (выводы)…**
Ключевые слова: (на русском языке)

Благодарности: (при наличии) (на русском языке)
Для цитирования: (на русском языке)

Пример.
Для цитирования: Синицин Д.А., Шаяхметов У.Ш., Рахимова О.Н., Халиков Р.М., Недосеко И.В. Наноструктурированная пенокерамика строительного назначения // Нанотехнологии в строительстве. 2021. Т. 13, № 4. С. 213–221. https://doi.org/10.15828/2075-8545-2021-13-4-213-221.

© авторы, 2021

Статья (на русском языке, объем – 3–6 тыс. слов):
- **Введение**
- **Методы и материалы**
- **Результаты**
- **Обсуждение**
- **Заключение (выводы)**

Список источников (на языке оригинала статьи – русском или английском)

Информация об авторе (-ах) (на русском языке)
– фамилия имя отчество автора (полностью);
– ученое звание;
– ученая степень;
– наименование организации (учреждения), ее подразделения, где работает или учится автор (без обозначения организационно-правовой формы юридического лица: ФГБУН, ФГБОУ ВО, ПАО, АО и т. п.);
– адрес организации (учреждения), ее подразделения, где работает или учится автор (город и страна);
– электронный адрес автора (e-mail); – открытый идентификатор ученого (Open Researcher and Contributor ID – ORCID) (при наличии).

Электронный адрес автора приводят без слова "e-mail", после электронного адреса точку не ставят. ORCID приводят в форме электронного адреса в сети «Интернет». В конце ORCID точку не ставят. Наименование организации (учреждения), ее адрес, электронный адрес и ORCID автора отделяют друг от друга запятыми.

Редакция издания может расширить дополнительные сведения об авторе: указать его должность, почетные звания, членство в организациях и т. п.

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

Вклад авторов (на русском языке):
– фамилия инициалы автора;
– в краткой форме описывается личный вклад автора в написание статьи (идея, сбор материала, обработка материала, написание статьи, научное редактирование текста, все авторы сделали эквивалентный вклад (равный вклад) в подготовку публикации и т. д.).

Пример.
Морозова М.С. – научное руководство; концепция исследования; развитие методологии; участие в разработке учебных программ и их реализации; написание исходного текста; итоговые выводы.
Бокова Е.В. – участие в разработке учебных программ и их реализации; доработка текста; итоговые выводы.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Статья поступила в редакцию XX.XX.202X; одобрена после рецензирования XX.XX.202X; принята к публикации XX.XX.202X.

Оформление текста рукописи

Формат

Редакция принимает тексты, сохраненные в программе Microsoft Word в формате .rtf.

Оформление

- используйте шрифт 14 Times New Roman и интервал 1,5 строки;
- не используйте подчеркивание внутри текста (для подзаголовков используйте полужирное начертание, для выделения в тексте – курсив);
- иностранные названия (журналов, организаций и т.д.) следует оставлять в оригинале, заключать в кавычки.

Аббревиатуры

Все аббревиатуры должны быть расшифрованы при первом употреблении. Если аббревиатур много, можно сделать список с расшифровкой каждой из них перед текстом статьи.

Таблицы и рисунки

Все таблицы и рисунки должны быть пронумерованы и названы, на них должна быть отсылка в тексте статьи. В таблицах не должно быть пустых граф. Рисунки должны быть хорошего качества, пригодные для печати. Прикладываются к статье отдельными файлами.

Чтобы проверить качество изображения, можно увеличить его. Хорошее изображение не размывается при увеличении.

Сноски

При необходимости используются сноски со сквозной нумерацией (арабские цифры) по всему документу. В сносках могут быть цитаты из работ, которые упоминаются в тексте, дополнительная информация.

Оформление цитат и списка литературы

В журнале принят Ванкуверский стиль цитирования (отсылка в тексте в квадратных скобках, полное библиографическое описание источника в списке литературы в порядке упоминания в тексте статьи).

Список источников

В список литературы включаются источники, используемые в тексте статьи. Ссылки на принятые к публикации, но еще не опубликованные статьи, должны быть помечены словами «в печати»; авторы должны получить письменное разрешение для ссылки на такие документы и подтверждение того, что они приняты к печати. Информация из неопубликованных источников должна быть отмечена словами «неопубликованные данные/документы», авторы также должны получить письменное подтверждение на использование таких материалов.

Оформление ссылок на источники, библиографических ссылок осуществляется в соответствии с ГОСТ Р 7.0.7–2021.

Авторские права

Авторы, публикующиеся в журнале, соглашаются со следующим:

1. Авторы сохраняют за собой авторские права на работу и предоставляют журналу право первой публикации работы.

2. Авторы сохраняют право заключать отдельные контрактные договоренности, касающиеся неэксклюзивного распространения версии работы в опубликованном здесь виде (например, размещение ее в институтском хранилище, публикацию в книге), со ссылкой на ее оригинальную публикацию в этом журнале.

3. Авторы имеют право размещать их работу в сети Интернет (например, в институтском хранилище или на персональном сайте) до и во время процесса рассмотрения ее данным журналом, так как это может привести к продуктивному обсуждению и большему количеству ссылок на данную работу.

Приватность

Имена и адреса электронной почты, введенные на сайте этого журнала, будут использованы исключительно для целей, обозначенных этим журналом, и не будут использованы для каких-либо других целей или предоставлены другим лицам и организациям.