



IN THE ISSUE:

В НОМЕРЕ:

- How Nanocarbon Fillers Influence Properties of the Composite Materials
- Reactivity as one of the criteria for the selection of raw materials for the production of active fine mineral powders
- Regulation of the aggregate stability for binary polymer-mineral dispersions
- Influence of a nanostructural modifier from automobile tires on consumer properties of bitumen

- Влияние наноуглеродных наполнителей на свойства композиционных материалов
- Реакционная способность как один из критериев выбора сырья для получения активных тонкодисперсных минеральных порошков
- Регулирование агрегативной устойчивости бинарных полимерминеральных дисперсий
- Влияниеnanoструктурного модификатора из автомобильных покрышек на потребительские свойства битума

www.nanobuild.ru

e-mail: info@nanobuild.ru

ISSUED WITH SUPPORT OF



RUSSIAN ACADEMY
OF ENGINEERING



INTERNATIONAL ACADEMY
OF ENGINEERING



WUHAN UNIVERSITY
OF TECHNOLOGY (CHINA)



BEIJING INSTITUTE
OF INTELLECTUAL
PROPERTY (CHINA)



NANOTECHNOLOGIES IN CONSTRUCTION

NANOTEKHNOLOGII V STROITEL'STVE

НАНОТЕХНОЛОГИИ В СТРОИТЕЛЬСТВЕ: НАУЧНЫЙ ИНТЕРНЕТ-ЖУРНАЛ

ISSN 2075-8545 (online)

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

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

The main tasks:

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

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

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

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

The language of publication: English; Russian.

The edition's readers and authors are:

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

EDITORS

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

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., Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, Department «Information Security», Minsk, Belarus

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Contacts: e-mail: info@nanobuild.ru

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

Release date of № 3 (Vol. 15) is 20.06.2023

ISSUED WITH SUPPORT OF



RUSSIAN ACADEMY
OF ENGINEERING



INTERNATIONAL ACADEMY
OF ENGINEERING



WUHAN UNIVERSITY
OF TECHNOLOGY (CHINA)



BEIJING INSTITUTE
OF INTELLECTUAL PROPERTY
(CHINA)

CONTENTS

PUBLISHER INFORMATION	197
CONSTRUCTION MATERIALS SCIENCE	
<i>Beregovoy V.A., Snadin E.V., Inozemtsev A.S., Pilipenko A.S.</i>	
High-Performance Concretes for Machine Building with Nano- and Micro-Scale Raw Materials	200
<i>Loganina V.I., Kislitsyna S.N., Tkach E.V., Stepina I.V.</i>	
Anti-icing coating based on silicone resin SILRES® MSE100	211
<i>Zhegera K.V., Ryzhov A.D., Sokolova J.A., Shestakov N.I.</i>	
Patterns of structure formation in lime composites with additive based on amorphous aluminosilicates.....	220
THE STUDY OF THE PROPERTIES OF NANOMATERIALS	
<i>Ilyina V.N., Ilyin S.V., Gafarova V.A., Kuzeev I.R.</i>	
How Nanocarbon Fillers Influence Properties of the Composite Materials	228
MANUFACTURING TECHNOLOGY FOR BUILDING MATERIALS AND PRODUCTS	
<i>Morozova M.V.</i>	
Reactivity as one of the criteria for the selection of raw materials for the production of active fine mineral powders	238
INTERNATIONAL SCIENTIFIC AND TECHNICAL COOPERATION	
<i>Wuhan University of Technology.....</i>	
246	
DEVELOPMENT OF NEW MATERIALS	
<i>Rakhmatullina R.G., Yarmukhametova G.U., Maskova A.R., Rusinov A.A.</i>	
Study on the influence of the additives for the thermophysical properties of paraffin-containing dispersed systems	251
APPLICATION OF NANOMATERIALS AND NANOTECHNOLOGIES IN CONSTRUCTION	
<i>Poluektova V.A., Shapovalov N.A., Cherkashina N.I., Kozhanova E.P., Starchenko S.A.</i>	
Regulation of the aggregate stability for binary polymer-mineral dispersions	258
<i>Ketov A.A., Krasnovskikh M.P., Kalinina E.V., Ofrikhter V.G., Tatiannikov D.A.</i>	
Influence of nanostructural modifier from automobile tires on consumer properties of bitumen.....	267
RESEARCH RESULTS OF SCIENTISTS AND SPECIALISTS	
<i>Denisova O.A.</i>	
Acoustooptic shutter for glass units.....	274
PUBLISHING ETHICS	
AUTHOR GUIDELINES.....	
289	

НАНОТЕХНОЛОГИИ В СТРОИТЕЛЬСТВЕ: НАУЧНЫЙ ИНТЕРНЕТ-ЖУРНАЛ

NANOTECHNOLOGIES IN CONSTRUCTION

NANOTEKHNOLOGII V STROITEL'STVE

ISSN 2075-8545 (online)

«Нанотехнологии в строительстве» – рецензируемый научный журнал.

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

Основные задачи:

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

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

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

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

Язык издания: русский; английский.

Авторами и читателями издания являются:

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

РЕДАКЦИЯ

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

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

ОТВЕТСТВЕННЫЙ СЕКРЕТАРЬ РЕДАКЦИИ – ВЕДЕНИЯПИН 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. Мигдал-ха-Эмек, Израиль

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

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

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

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

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

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

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

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

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

ШЕВЧЕНКО Владимир Ярославович, д-р хим. наук, профессор, 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 (Научно-исследовательский университет), г. Москва, Российская Федерация

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

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

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

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

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

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

Дата выхода в свет № 3, Том 15, 2023: 20.06.2023 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 • № 3

СОДЕРЖАНИЕ

ИЗДАТЕЛЬСКИЕ СВЕДЕНИЯ 197

СТРОИТЕЛЬНОЕ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ

Береговой В.А., Снадин Е.В., Иноземцев А.С., Пилипенко А.С.

Высокофункциональные бетоны для станкостроения с применением нано- и микромасштабных сырьевых компонентов 200

Логанина В.И., Кислицына С.Н., Ткач Е.В., Степина И.В.

Антиобледенительное покрытие на основе силиконовой смолы SILRES® MSE100 211

Жегера К.В., Рыжов А.Д., Соколова Ю.А., Шестаков Н.И.

Закономерности структурообразования известковых композитов с добавкой на основе аморфных алюмосиликатов 220

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ НАНОМАТЕРИАЛОВ

Ильина В.Н., Ильин С.В., Гафарова В.А., Кузеев И.Р.

Влияниеnanoуглеродных наполнителей на свойства композиционных материалов 228

ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ И ИЗДЕЛИЙ

Морозова М.В.

Реакционная способность как один из критериев выбора сырья для получения активных тонкодисперсных минеральных порошков 238

МЕЖДУНАРОДНОЕ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЕ СОТРУДНИЧЕСТВО

Уханьский технологический университет 246

РАЗРАБОТКА НОВЫХ МАТЕРИАЛОВ

Рахматуллина Р.Г., Ярмухаметова Г.У., Маскова А.Р., Русинов А.А.

Исследование влияния добавок на теплофизические свойства парафинсодержащих дисперсных систем 251

ПРИМЕНЕНИЕ НАНОМАТЕРИАЛОВ И НАНОТЕХНОЛОГИЙ В СТРОИТЕЛЬСТВЕ

Полуэктова В.А., Шаповалов Н.А., Черкашина Н.И., Кожанова Е.П., Старченко С.А.

Регулирование агрегативной устойчивости бинарных полимерминеральных дисперсий 258

Кетов А.А., Красновских М.П., Калинина Е.В., Офрихтер В.Г., Татьянников Д.А.

Влияние nanoструктурного модификатора из автомобильных покрышек на потребительские свойства битума 267

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ УЧЕНЫХ И СПЕЦИАЛИСТОВ

Денисова О.А. Акустооптический затвор для стеклопакетов 274

ПУБЛИКАЦИОННАЯ ЭТИКА 285

ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРОВ 289

High-Performance Concretes for Machine Building with Nano- and Micro-Scale Raw Materials

Vitaly A. Beregovoy^{1*} , Evgeny V. Snadin¹ , Alexander S. Inozemtsev² , Anton S. Pilipenko² 

¹ Penza State University of Architecture and Construction, Penza, Russia

² National Research Moscow State University of Civil Engineering, Moscow, Russia

* Corresponding author: e-mail: techbeton@pguas.ru

ABSTRACT: Introduction. The unique combination of rheotechnological properties and mechanical performance opens up prospects for the application of self-compacting and high-strength concretes in the manufacturing of base elements for machines and industrial equipment. The processes of adsorption of modern plasticizers on various mineral and polymeric modifiers of concrete mixtures were investigated. The compatibility of nano- and micro-scale mineral additives in composite cementitious binders was determined using calorimetry with an improved semi-adiabatic setup. **Materials and methods.** The cementitious binders used were CEM 52.5N Portland cement (Asia Cement LLC, Russia) and Nanodur (Germany, Dyckerhoff GmbH); hyperplasticizers included Melflux 1641F, 2651F, 5581F (Germany), PCE TR-6088 (China), Sika ViscoCrete 240 HE Plus and 226-P (Russia); superabsorbent polymer; nano- and micro-scale mineral additives included microsilica MK-85, metakaolin VMK-45, microcalcite MM-315, marshalite Silverbond 15 EW, and ground silica-containing rocks. Selective dissolution, differential thermal analysis, laser granulometry, and semi-adiabatic calorimetry were employed. **Results and discussion.** The quality of ultrafine mineral additives determines their ability to chemically bind portlandite through pozzolanic activity. Among the investigated additives, microsilica and gaize demonstrated the highest pozzolanic activity. Thermal activation was effective for components consisting of crystalline silica (marshalite, ground quartz sand), resulting in a 25% increase in performance. There was no selective adsorption of hyper plasticizer molecules by superabsorbent modifiers based on sodium polyacrylate compositions. Metakaolin and tremolite exhibited high adsorption to hyper plasticizers among the mineral additives. The rapid evaluation of the influence of formulation factors on the setting of cementitious composites was tested on an improved version of the semi-adiabatic calorimeter. **Conclusions.** The presence of micro-scale mineral additives based on microsilica in composite cementitious binders enables the development of high-performance concretes adapted for machine building. The study of pozzolanic activity, adsorption capacity, and cumulative heat release curves has indicated the feasibility of replacing microsilica with metakaolin and the potential for its partial blending with finely ground natural gaize. Analysis of the thermal effects accompanying the hydration processes of the "cement-additive-water" system with calorimeters allows us to provide more efficient research on the compatibility of additives in high-performance concrete compositions.

KEYWORDS: high-performance concretes, machine building, nano- and micrometer-scale additives, compatibility, calorimetry.

ACKNOWLEDGMENTS: The research was conducted with the financial support of the Moscow State University of Civil Engineering (National Research University) within the framework of the 2023 competition for fundamental and applied research (R&D) by scientific teams of organizations – members and strategic partners of the Industry Consortium "Construction and Architecture" (agreement No. PGUAS/K-23 dated June 5, 2023) for the implementation of the Development Program of the Moscow State University of Civil Engineering for 2021–2030 within the framework of the Strategic Academic Leadership Program "Priority-2030".

FOR CITATION: Beregovoy V.A., Snadin E.V., Inozemtsev A.S., Pilipenko A.S. High-Performance Concretes for Machine Building with Nano- and Micro-Scale Raw Materials. *Nanotechnologies in construction*. 2023; 15(3): 200–210. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2023-15-3-200-210>. – EDN: HGNZWR.

INTRODUCTION

Despite all the positive qualities, modern structural materials based on metal alloys are characterized by high energy consumption during production and pro-

cessing. In this regard, the search for alternatives with comparable structural quality, technologies of which do not involve hot processes (melting, casting, welding, etc.), is among the relevant tasks of current materials science. The unique combination of rheotechnological proper-

ties of mixtures and mechanical parameters of hardened concrete determines the high potential of self-compacting and high-strength types of high-performance concretes (HPC) as a basis for cold casting of massive parts for machines and industrial equipment. The success of the proposed approach depends on solving a complex of tasks related to the adaptation of existing formulations to the features of casting technology and the operating parameters of structural elements.

The main differences in the formulations of HPC compositions are related to the type and quantity of modifying additives, as well as the specifics of preparatory operations and processes of raw material mixture homogenization. A common feature of HPC is the widespread use of high-dispersion (nano- and micrometer-scale) mineral components in the compositions. The structure-forming function of such additives varies depending on the scale level [1]:

- Micrometer-scale additives are introduced together with selected chemical plasticizers to increase the physical volume of the rheologically active (water-cement-mineral) matrix.
- Nanoscale additives directly participate in the formation of the mineral-phase composition of the solidifying conglomerate, interacting with the hydrolysis lime $\text{Ca}(\text{OH})_2$ released during the hydration of the alite component of clinker. As a result, the microstructure of the cement stone is compacted and strengthened by replacing the mineral phase of portlandite with stronger neoformations such as calcium silicate hydrates (tobermorite, xonotlit, truscottite, etc.).

The specificity of participation in structure-forming processes leads to differences in the mineral type of the used high- and ultrafine-dispersed additives. The former, which enhance the rheological properties of the concrete mixture, are represented by powdered stone made from

quartzite, limestone, dolomite [2], blast furnace slag, siliceous rocks, etc. Nanoscale components with increased pozzolanic activity are usually nanosilicas of technological origin (condensed, chemically precipitated, pyrogenic) obtained by reducing high-purity quartz with coal in electric arc furnaces during the production of silicon and ferrosilicon.

MATERIALS AND METHODS

The cementitious binders used were CEM 0 52.5N Portland cement (Asia Cement LLC, Russia) and Nanodur (Germany, Dyckerhoff GmbH); hyperplasticizers (HP) included Melflux 1641F, 2651F, 5581F (Germany), PCE TR-6088 (China), Sika ViscoCrete 240 HE Plus and 226-P (Russia); superabsorbent polymer; nano- and micro-scale mineral additives included microsilica MK-85, metacolite VMK-45, microcalcite MM-315, marshalite Silverbond 15 EW, and ground silica-containing rocks. Selective dissolution, differential thermal analysis, laser granulometry, and semi-adiabatic calorimetry were employed.

RESULTS AND DISCUSSION

Compositions based on Nanodur Compound [3, 4] have proven themselves effective in the production of structures and basic components of processing equipment made from cement casting. Despite a high specific binder consumption (610 kg/m^3), their application allows for the production of structural fiber-reinforced concretes with compressive strength ranging from 170 to 190 MPa.

The technical and economic indicators of modern materials used in the production of structures, including basic components of machinery and equipment, are presented in Table 1.

Table 1

Industrial materials indicators

Material	Compressive strength (R_c), MPa	Tensile strength (R_p), MPa	Elastic modulus (E_{st}), GPa	Density (ρ), t/m^3	Cost, thousand rubles per ton
Cast iron	550	170	115	7...7.8	30
Steel	500	500	210	7.7...8.2	50.5
Aluminum alloys	200	200	70	2.6...2.9	140
Natural granite	230	10	49	2.34...2.78	10
Polymeric composite "Syntegran"	120	27	27	2.4	150
Nanodur compound "Nanodur 5941"	135–150	15	46.5	2.45	Н/Д
High-performance concretes (HPC)	130	10	50	2.4...2.5	10

From the tabulated data, it can be observed that the properties of construction materials based on Nanodur cement compound reflect the modern level of development in the field of concrete technology. The composition of Nanodur was determined using selective dissolution and differential thermal analysis (DTA) methods. The results of DTA analysis are presented in Figure 1. The absence of endothermic effects in the temperature range of 800 to 1000 °C on the DTA curve, coupled with mass loss data and chemical analysis, allowed the conclusion that Nanodur does not contain carbonate components.

The measured values of specific surface area (S_s) ranged from 540 to 542 m²/kg, significantly higher than the average values for ordinary Portland cement. The

particle size distribution of Nanodur was analyzed using a Shimadzu SALD-3101 laser diffraction analyzer. The obtained histogram shows the distribution of particle sizes, and the cumulative particle size distribution curve is shown in Figure 2. The analysis revealed that the particle size distribution is limited to the range of 0.3 to 154 μm. The histogram displays three peaks in the particle size distribution: the first peak at 0.41 μm, the second peak at 1.3 μm, and the third peak at 39.0 μm. Thus, in addition to the predominance of micrometer-sized particles, a significant fraction of submicrometer particles was identified, which contributes to the formation of a denser rheological and chemically active dispersed structure during the solidification of the compound. The presence of a ho-

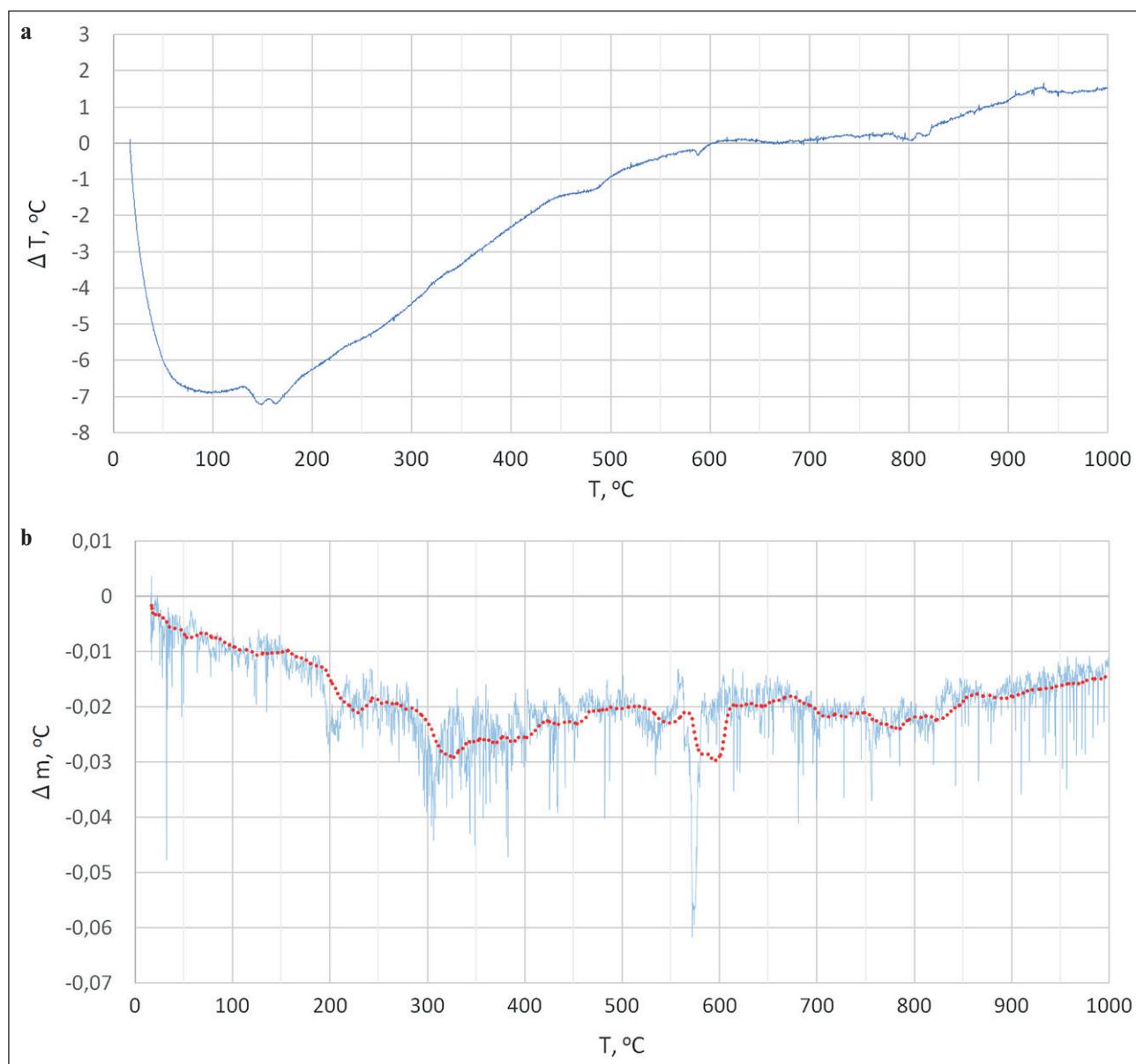


Fig. 1. Results of thermal analysis of Nanodur binder: a – differential thermogram; b – thermogravimetric curve

mogeneous fraction with particles in the range of 0.35 to 0.50 μm indicates the presence of technogenic microsilica in the composition.

In order to find alternatives to expensive microsilica, fine-dispersed additives were tested: metacaozin, marshalite, gaize, diatomite, tripolite, waste glass cullet, and gas silicate, as well as ground quartz sand and granite screenings.

The quality of ultrafine mineral additives largely depends on their ability to chemically bind portlandite by exhibiting their pozzolanic properties [5, 6]. The pozzo-

lanic activity coefficient (K) was determined by dissolving the tested suspension in a 10% NaOH solution. The results of the experiments are shown in Fig. 3.

Based on the value of K , the investigated additives form the following group series: microsilica, gaize (max) → diatomite, tripolite (med) → marshalite, glass, gas silicate, quartz sand, granite screenings (min).

Thermal activation is an effective method for increasing the activity of mineral additives [7]. The thermal activation of natural fillers was carried out using two thermal treatment modes (TM): № 1 – heating for 20 minutes to

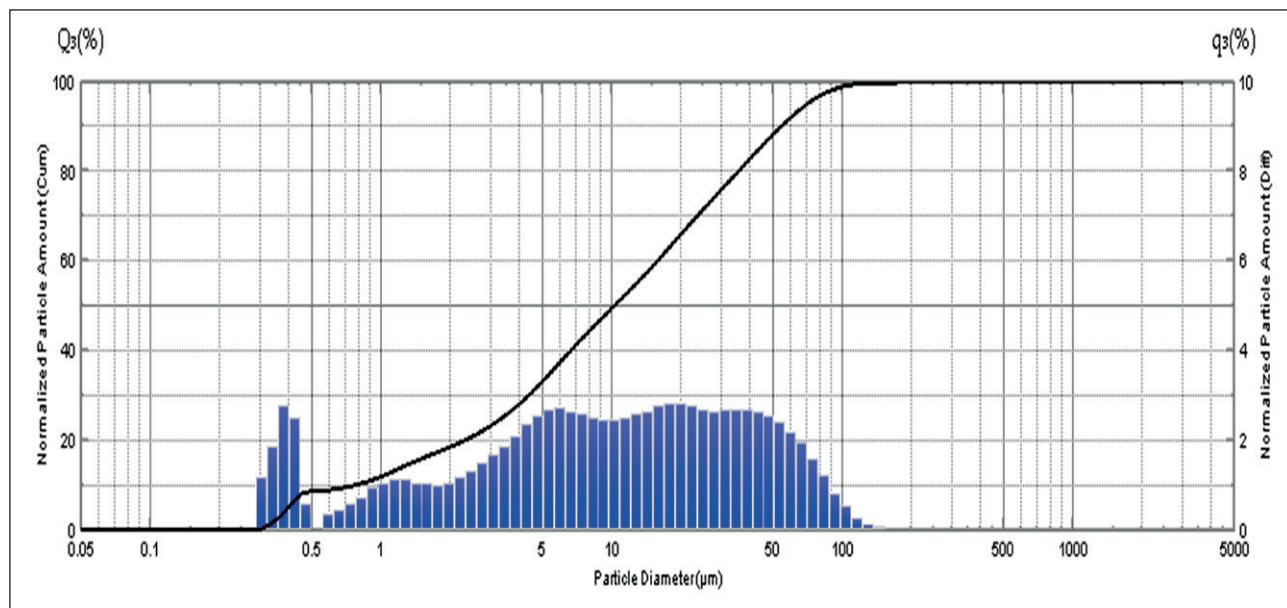


Fig. 2. Results of granulometric analysis

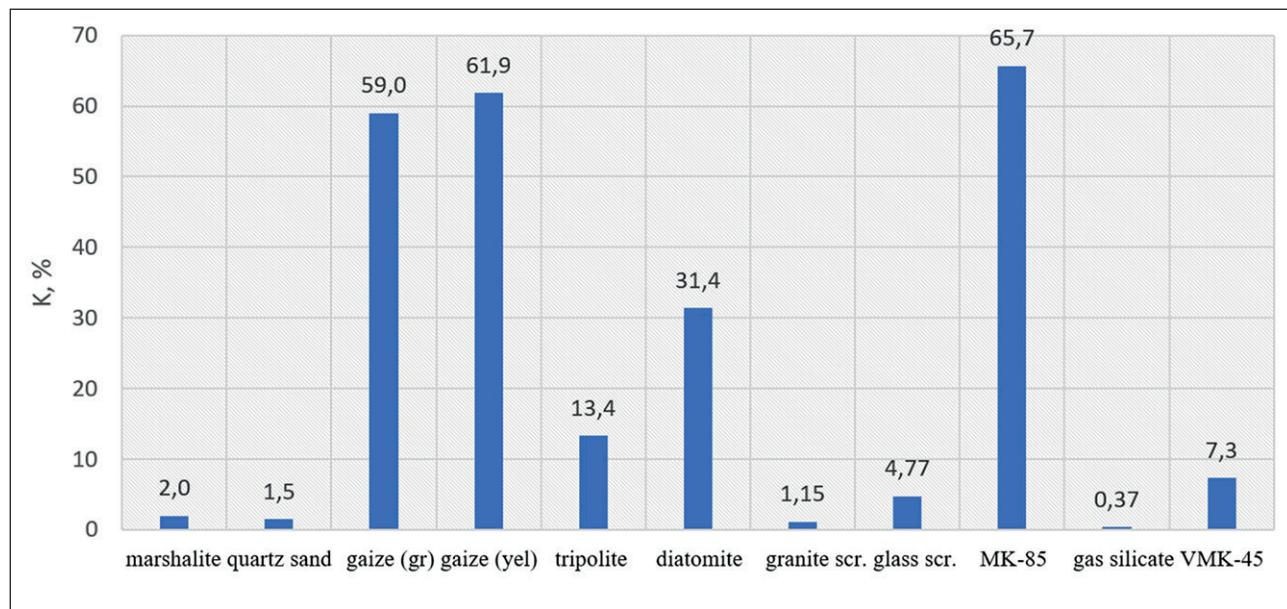


Fig. 3. Results of determining the pozzolanic activity

$t = 620^{\circ}\text{C}$; isothermal holding – 30 minutes; cooling – 120 minutes; № 2 – heating for 20 minutes to $t = 620^{\circ}\text{C}$; isothermal holding – 30 minutes and rapid cooling with an air flow. The results of the experiments are presented in Fig. 4.

Thermal treatment has the maximum effect on materials consisting of crystalline silica (marshalling, ground quartz sand). This is due to the development of structural defects resulting from thermal stress and the phase ($\alpha \rightarrow \beta$) transition of quartz, which increases the surface energy of the particles. It is logical that this effect is enhanced after thermal treatment involving rapid cooling of the material grains (TM-2). Rocks formed by amorphous silica showed low susceptibility to thermal activation.

Influence of mineral and superabsorbent additives on the surface activity of polycarboxylate-based hyperplasticizers in cement systems (Melflux, Sika, PCE TR) was evaluated by measuring the surface tension of aqueous solutions (σ , J/m^2) (Fig. 5).

According to the obtained data, Melflux additives (1641f, 2651f, 5581f) demonstrate a nearly linear decrease in surface tension with increasing concentration up to 1...1,5%, followed by reaching a plateau. Sika hyperplasticizers (226-p, 240), as well as PCE TR-6088, show a more moderate reduction in the surface tension coefficient at an optimal concentration of 0,5%.

An innovative method for reducing shrinkage and internal water loss in hardening concrete involves the use of superabsorbent polymers (SAP) that effectively accumulate excess process water during the initial stages of monolithic construction manufacturing [8–10]. To investigate the interaction of hyperplasticizer solutions

and SAP, a model system was used consisting of a 1% solution of HP Melflux 5581F and water-saturated sodium polyacrylate granules. The ratio between the components corresponds to their dosages used in SCC compositions (HP:SAP = 1:1) [11]. The change in σ of distilled water and the hyperplasticizer solution after the addition of water-saturated SAP was investigated. The experimental results are shown in Figure 6.

From the graph, it can be seen that the introduction of SAP does not affect the σ value of the aqueous solution. The mechanism of increasing the surface tension of the hyperplasticizer solution when SAP is added may be attributed to both a decrease in the concentration of the HP-solution due to the replacement of a portion of the solution with water previously absorbed by SAP and the sorption of the hyperplasticizer by the sodium polyacrylate granules. A verification experiment to determine the mechanism of interaction between the considered components involved adding dry SAP to hyperplasticizer solutions (0,5% and 1%).

The graphs in Figure 7 show that the introduction of dry SAP does not result in a change in the σ of the solutions, indicating that the concentration of the hyperplasticizer remains constant. This suggests the absence of a selective adsorption process of hyperplasticizer molecules, with the solution being absorbed by the SAP granules without separation.

The adsorption capacity towards hyperplasticizer molecules was determined by changes in the surface tension of the filtrate in relation to mineral additives with different pozzolanic properties (Fig. 8 and 9).

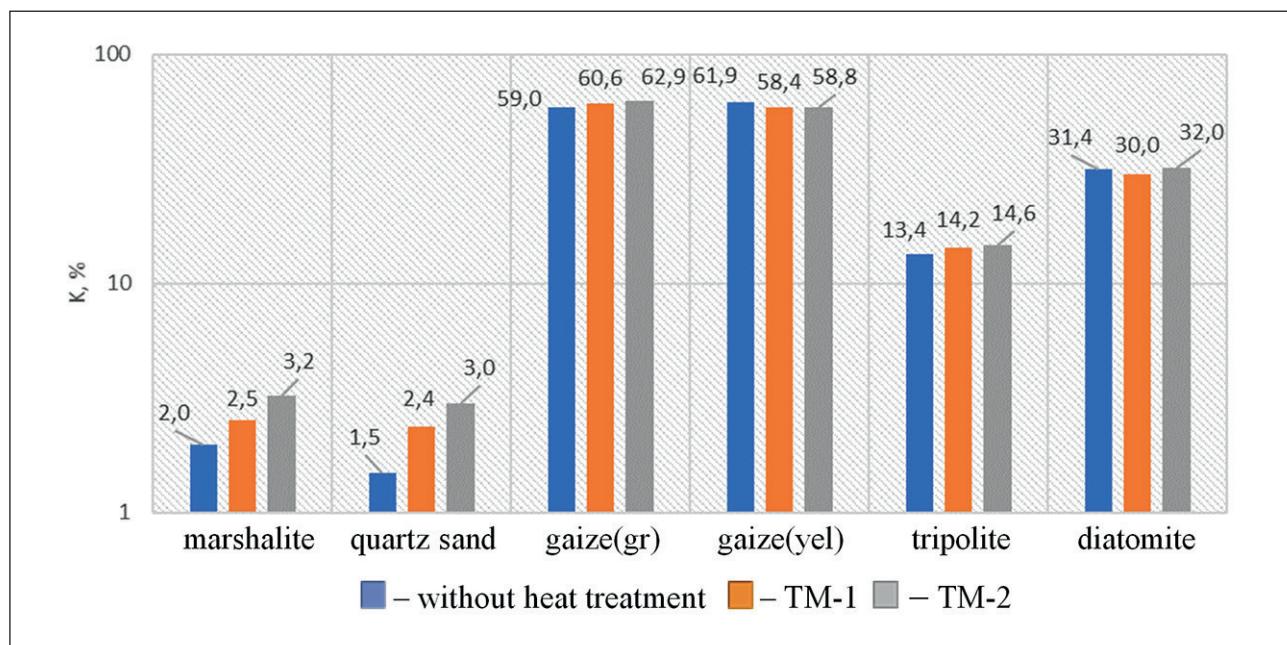


Fig. 4. Influence of thermal treatment on pozzolanic activity

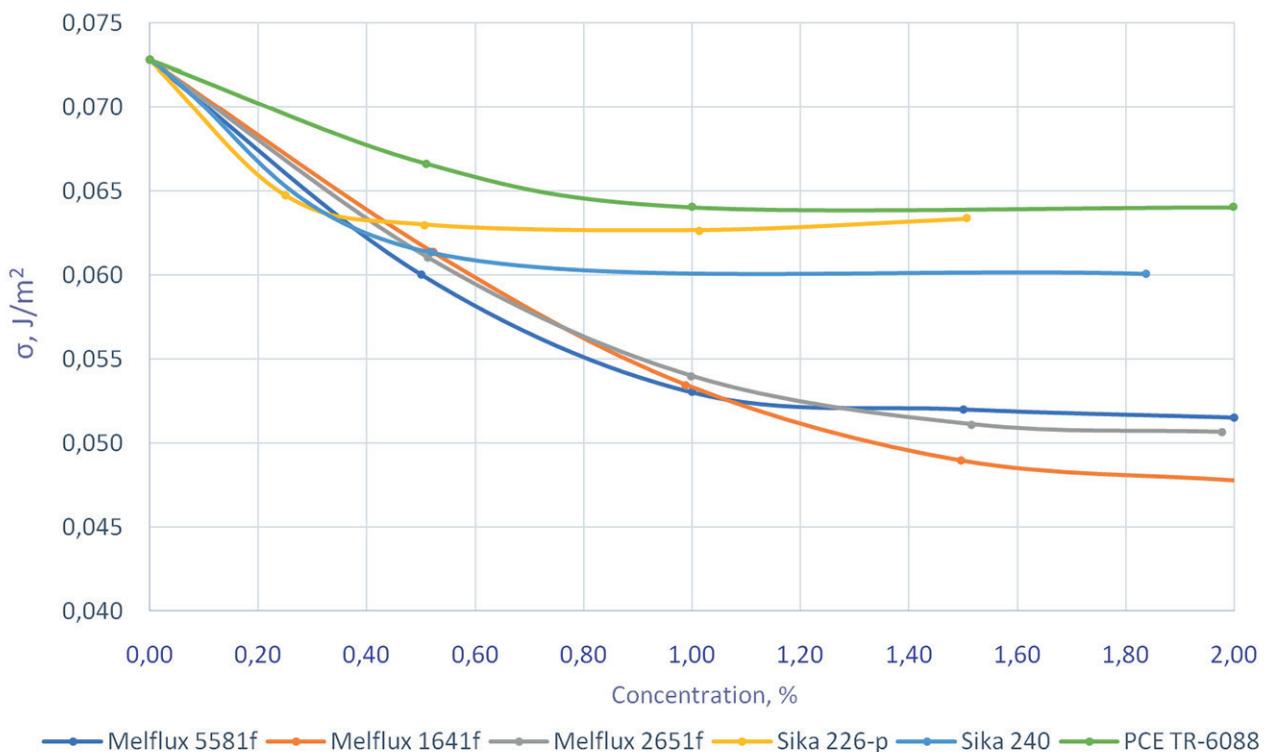


Fig. 5. Influence of hyperplasticizers on surface tension

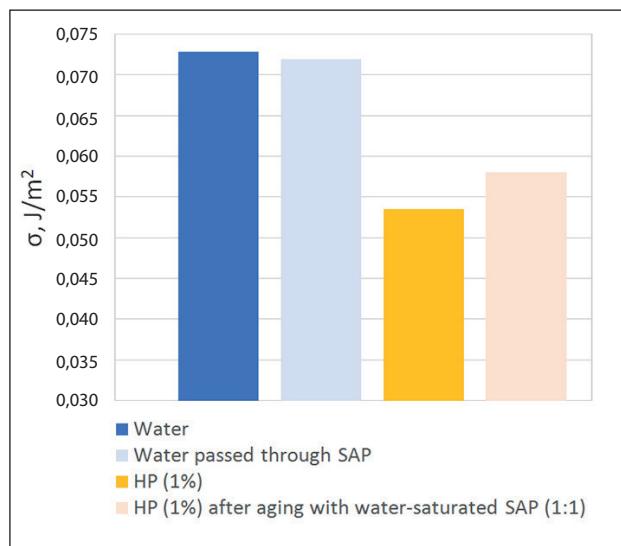


Fig. 6. Influence of SAP and hyperplasticizer additives on the surface tension of solutions

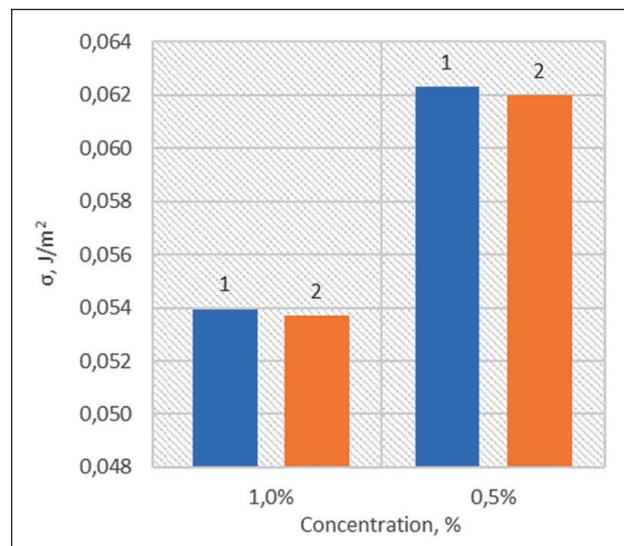


Fig. 7. Influence of SAP additive on the surface tension of hyperplasticizer solutions: 1 – without additive;
2 – with additive

The obtained data indicate that the introduction of all investigated additives leads to an increase in the surface tension coefficient of the solution. The highest adsorption effect is observed for metakaolin and trass additives.

An effective method for the rapid assessment of the influence of formulation and technological factors on the

hardening of cement composites is calorimetry [12–14]. Analysis of the resulting thermal effects accompanying the hydration processes of the “cement-additive-water” system allows for determining the compatibility of the additive in the early stages of designing HPC. Considering the positive experience of using heat-flow calorimeters,

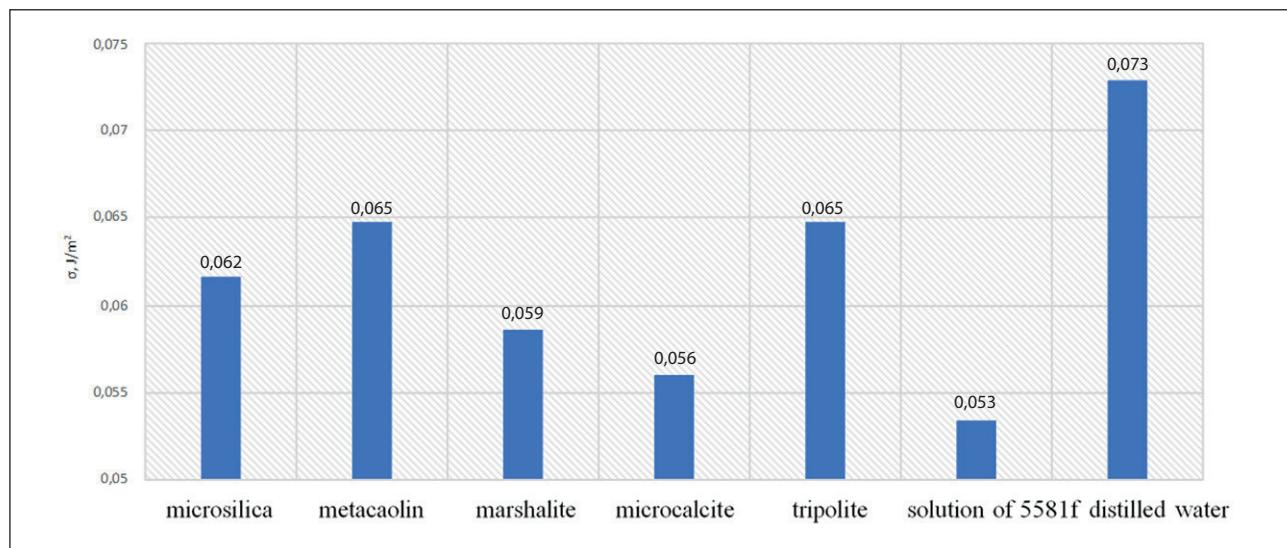


Fig. 8. Influence of mineral additives on the surface tension of a 1% solution of Melflux 5581f hyperplasticizer

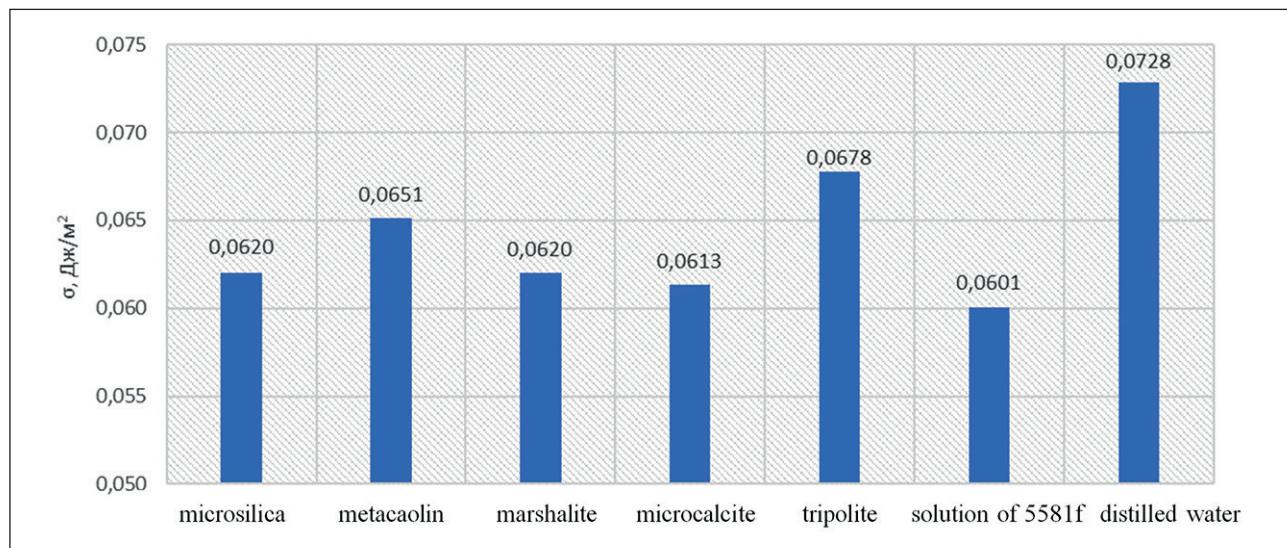


Fig. 9. Influence of mineral additives on the surface tension of a 0.5% solution of Melflux 5581f hyperplasticizer

improved prototypes of such devices were developed for the upcoming research [15].

The heat evolution over a period (J/min) was calculated using the following formula:

$$Q = c_{mix} \cdot m_{mix} \cdot (T_2 - T_1) + W \cdot t_p, \quad (1)$$

where c_{mix} – heat capacity of the mixture (J/(kg • °C)), m_{mix} – mass of the mixture (kg), T_2 and T_1 – temperatures of the mixture at the end and the beginning of the respective period (°C), W – power of heat loss at a certain temperature difference for the corresponding period (W), t_p – duration of the period (s).

The specific heat capacity of the mixture was determined according to the additivity rule using the following formula:

$$c_{mix} = \sum_{i=1}^n c_i \cdot \left(\frac{m_i}{m_{mix}} \right), \quad (2)$$

where n – number of components in the mixture, c_i – specific heat capacity of the i -th component (J/(kg • °C)), m_i – mass of the i -th component (kg).

Then, a cumulative heat release curve was constructed to determine the durations of the main periods: pre-induction, induction, and post-induction. Examples of thermometric curves constructed from data obtained on the experimental setup are shown in Figure 10.

General trends of the hardening processes are expressed by thermo-kinetic dependencies of the rate $dQ/d\tau = f(\tau)$, heat release $Q = f(\tau)$, or cement hydration

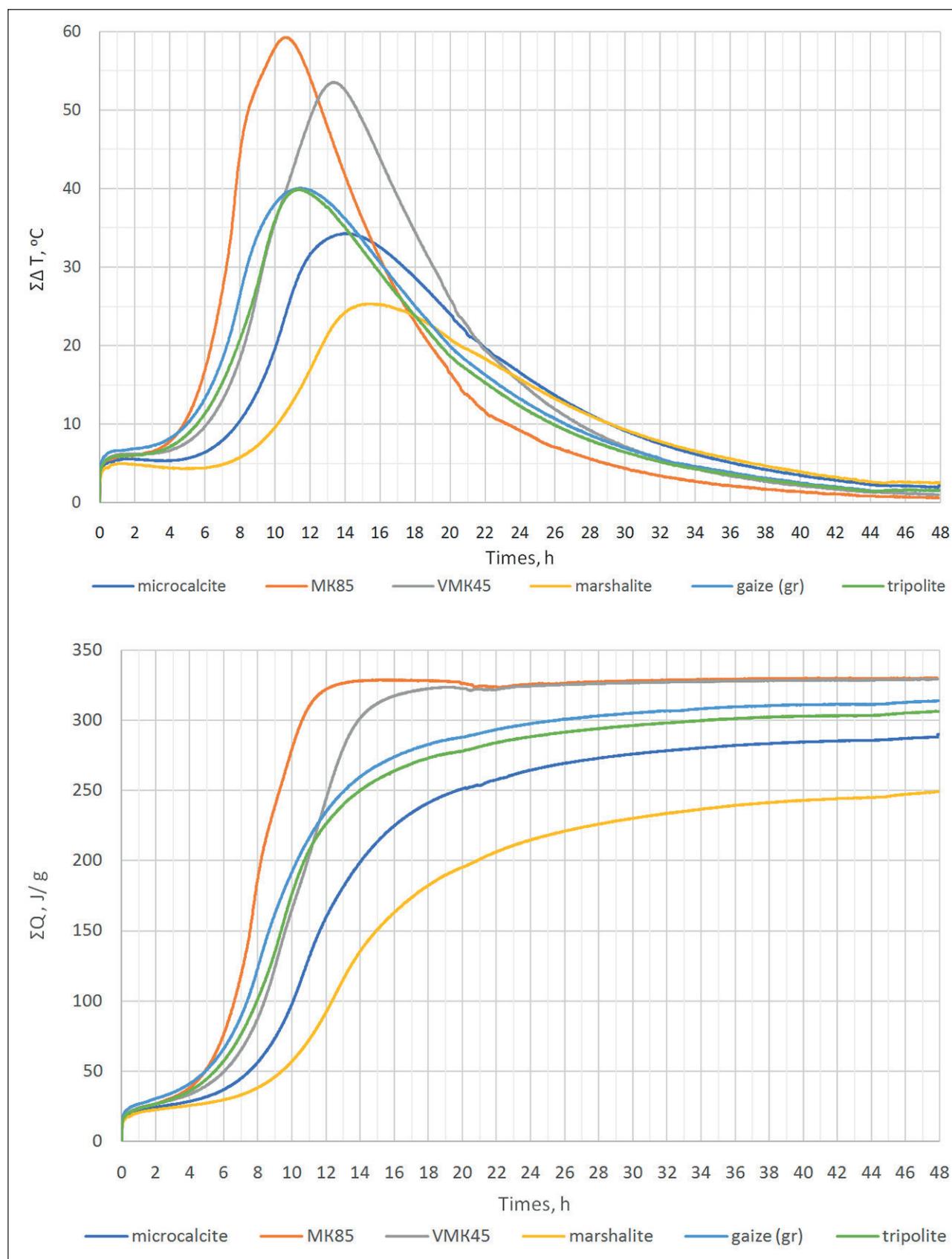


Fig. 10. Thermometric curves: influence of mineral additives on the heat release of cement paste with HP Sika226p

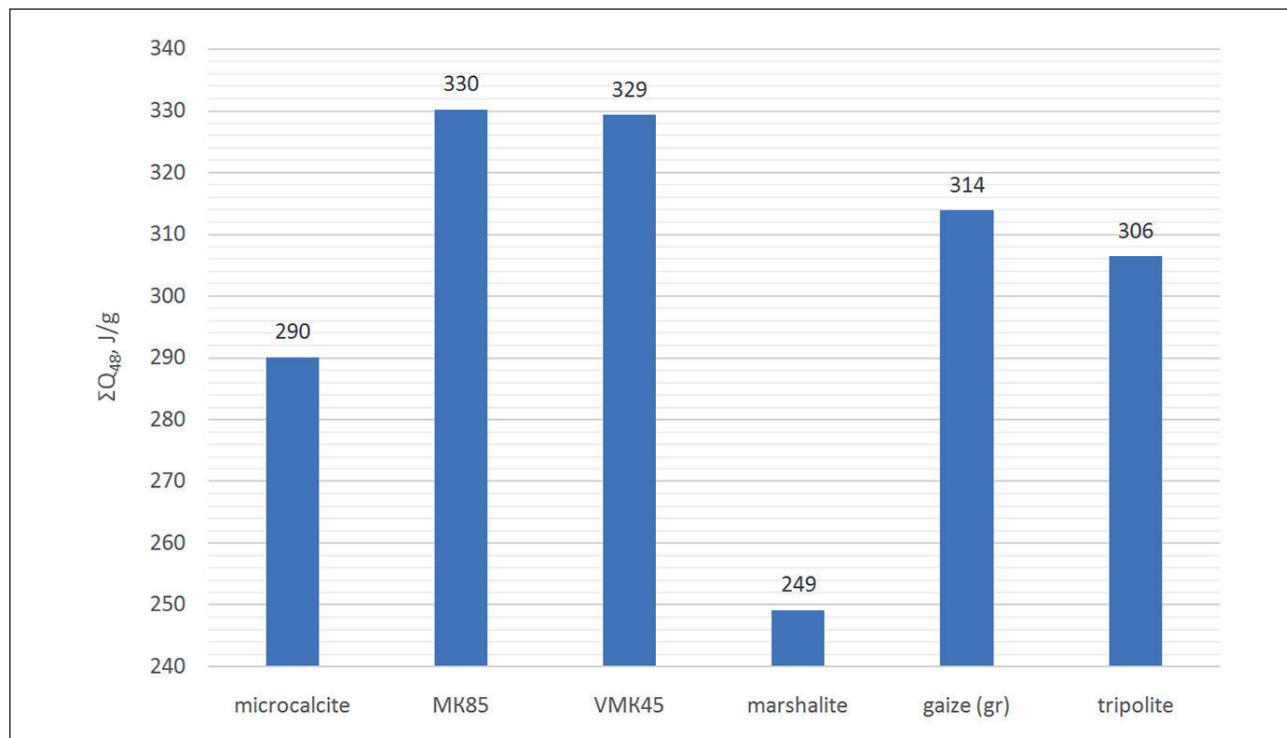


Fig. 11. Total heat release of cement pastes (48 hours)

$\alpha = f(\tau)$ [16, 17]. The kinetics of heat release during hardening is in agreement with the process of cement hydration, which is determined by nucleation and subsequent growth of hydrated new formations [18–20]:

$$\alpha = 1 - e^{-kt^n}, \quad (3)$$

where α – degree of hydration of the binder, t – time, k and n – constants dependent on the type of cement and the prevailing reaction mechanism.

The calculated values of heat release for the studied cement systems containing various types of micro- and nano-additives are presented in Figure 11.

The influence of the superabsorbent additive on the heat release kinetics of cement paste with a hyperplasticizer is shown in Figure 12.

From the analysis of the heat release curves, it can be concluded that the plasticizing additive Sika226p prolongs the induction period by 35%. The SAP additive, at a dosage of 0.1% of the cement mass, does not affect the heat release kinetics of the studied compositions.

Thus, the calorimetry method using improved semi-adiabatic calorimeters provides sufficient informativeness and accuracy for assessing the thermal effects accompanying the hardening process of composite cement binders. The analysis of thermal effects accompanying the hydration processes of the “cement-additive-water” system has shown the possibility of replacing microsilica with metakaolin, as well as the prospect of its partial mixing with finely ground natural pozzolan.

CONCLUSIONS

The quality of ultrafine mineral additives determines their ability to chemically bind portlandite through the manifestation of pozzolanic properties. Among the studied range, microsilica and pumice demonstrate high pozzolanic activity. Thermal activation is effective for additives consisting of crystalline silica (marl, ground quartz sand), resulting in a 25% increase in the indicator.

There is no selective adsorption of hyperplasticizer molecules by additives of superabsorbent polymer based on sodium polyacrylate. Among the mineral additives, metakaolin and diatomite exhibit the highest adsorption capacity for hyperplasticizers.

The study of pozzolanic activity, adsorption capacity, and the nature of cumulative heat release curves has shown the possibility of replacing microsilica with metakaolin, as well as the prospects of partially mixing it with finely ground natural diatomite.

The calorimetry method with semi-adiabatic calorimeters provides sufficient informativeness and accuracy for assessing the effect and nature of the influence of introduced fine-dispersed additives on the process of structure formation in cement stone. With sufficient sensitivity, the semi-adiabatic calorimetry method is rapid, which determines its effectiveness in the initial stages of adapting the component composition of high-performance concretes for construction purposes.

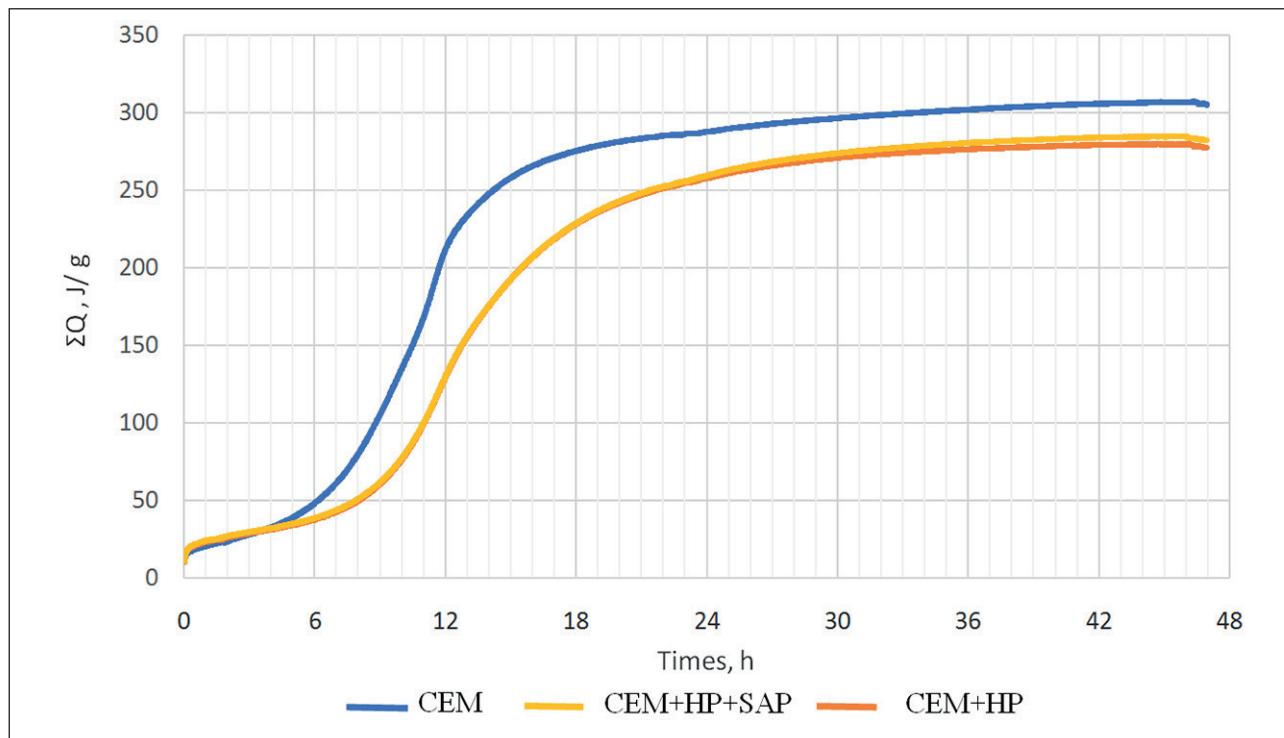


Fig. 12. Kinetics of heat release for experimental compositions

REFERENCES

1. Kalashnikov V.I., Abramov D.A., Volodin V.M. Concretes: macro-, nano-, and picoscale raw materials components. *Dorogi.* 2013; 33: 88–92.
2. Inozemtsev A.S., Korolev E.V., Zyong T.K. Rheological peculiarities of cement-mineral systems plasticized with polycarboxylate superplasticizer. *Regional Architecture and Construction.* 2019; 3: 24–34.
3. Application of high-tech concrete based on special binder Nanodur® Compound 5941. Available: <https://www.cpi-worldwide.com/ru/journals/artikel/23781> (accessed: 19.03.2023).
4. Kalashnikov V.I. Terminology of the new generation concrete science. *Construction Materials.* 2011; 3: 103–106.
5. Fernandez R., Martirena F., Scrivener K.L. The origin of the pozzolanic activity of calcined clay minerals: A comparison between kaolinite, illite and montmorillonite. *Cement and Concrete Research.* 2011; 41: 113–122.
6. Lin R.-S., Wang X.-Y., Yi-Han. Effects of cement types and addition of quartz and limestone on the normal and carbonation curing of cement paste. *Construction and Building Materials.* 2021; 305. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.124799>
7. 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: 145–155. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2022-14-2-145-155>
8. Justs J., Wyrzykowski M., Bajareb D., Lura P. Internal curing by superabsorbent polymers in ultra-high performance concrete. *Cement and Concrete Research,* 2015; 76: 82–90.
9. Lura P., Durand F., Jensen O.M. Autogenous strain of cement pastes with superabsorbent polymers. *International RILEM Conference on Vol. Changes of Hardening Concrete: Testing and Mitigation,* RILEM Publications SARL. 2006; 57–65.
10. Popov D.Yu., Lesovik V.S., Meshcherin V.S. Influence of superabsorbent polymers on plastic shrinkage of cement stone. *Bulletin of BSTU im. V.G. Shukhov.* 2016; 11: 6–11.
11. Beregovoy V.A., Lavrov I.Yu., Shurygin I.S. Study of the influence of superabsorbent and mineral additives on the surface tension of hyperplasticizer solutions. *Bulletin of PGUAS: Construction, Science and Education.* 2022; 2: 3–8.

12. Ivanov I.M., Matveev D.V., Orlov A.A., Kramar L.Ya. Influence of water-cement ratio and superplasticizers on the processes of heat release, hydration and hardening of cement. *Bulletin of SUSU. Series: Construction and architecture.* 2017; 2: 42-49.
13. Usherov-Marshak A., Zlatkovskyy O., Ciak M. Estimation of Influence of New Generation Admixtures of Early Hydration of Cements. *Intern. Conf. on Durability of High-Performance Concrete "Conlife".* Freiburg. 2004; 63-69.
14. Barannik N.V., Kotov S.V., Potapova E.S., Malahin S.S. Determination of heat release of concrete during its hardening under isothermal conditions. *Bulletin of the Research Center "Construction".* 2022; 2: 44-62.
15. Beregovoy V.A., Lavrov I.Yu., Shurygin I.S., Makhmudov M.G. Portable calorimeter for solving formulation problems in the field of practical concrete science. *Bulletin of PGUAS: Construction, Science and Education.* 2023; 1: 4-8.
16. Kostoya Sh., Bishnoi E., Gallucci K.L. Scrivener. Synthesis and hydration of tricalcium silicate. *Cement and its Applications.* 2010; 5: 18-22.
17. Tennis P.D., Jennings H.M. A model for two types of calcium silicate hydrate in the microstructure of Portland cement pastes. *Cem. Concr. Res.* 2000. Vol. 30(6):855–863
18. Brown P.W., Pommersheim J., Frohnsdorff G. A kinetic model for the hydration of tricalcium silicate. *Cem. Concr. Res.* 1985; 15(1): 35–41.
19. Bezjak A., Jelenic I. On the determination of rate constants for hydration processes in cement pastes. *Cem. Concr. Res.* 1980; 10 (4):553-563.
20. Garrault S., Behr T., Nonat A. Formation of the C–S–H layer during early hydration of tricalcium silicate grains with different sizes. *J. Phys. Chem.* 2006; 110:270–275.

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Vitaly A. Beregovoy – Dr. Sci. (Eng.), Professor, Head of the Department of “Technologies of Building Materials and Woodworking” of the Penza State University of Architecture and Construction, Penza, Russia, techbeton@pguas.ru, <https://orcid.org/0000-0003-0501-886X>

Evgeny V. Snadin – Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor, Department of Urban Construction and Architecture of the Penza State University of Architecture and Construction, Penza, Russia, bexobo123@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-5174-9802>

Alexander S. Inozemtsev – Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor, Associate Professor, Department of “Building Materials Science” of the National Research Moscow State University of Civil Engineering, Moscow, Russia, inozemcevas@mgsu.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7807-688X>

Anton S. Pilipenko – Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor, Department of “Building Materials Science” of the National Research Moscow State University of Civil Engineering, Moscow, Russia, pilipenkoas@mgsu.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7525-0117>

CONTRIBUTION OF THE AUTHORS

Vitaly A. Beregovoy – statement of the task and goals of the research, analysis and processing of the results obtained, writing an article.

Evgeny V. Snadin – preparation of samples, preparation and conduct of the experimental part of research, mathematical processing of results.

Alexander S. Inozemtsev – writing an article, editing a text.

Anton S. Pilipenko – scientific text editing, identification of patterns.

The authors declare no conflicts of interests.

The article was submitted 06.06.2023; approved after reviewing 13.06.2023; accepted for publication 14.06.2023.

Высокофункциональные бетоны для станкостроения с применением нано- и микромасштабных сырьевых компонентов

Виталий Александрович Береговой^{1*} , Евгений Валерьевич Снадин¹ , Александр Сергеевич Иноземцев² ,
Антон Сергеевич Пилипенко² 

¹ Пензенский государственный университет архитектуры и строительства, Пенза, Россия

² Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет, Москва, Россия

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

АННОТАЦИЯ: **Введение.** Уникальное сочетание реотехнологических свойств и механических показателей обуславливает перспективы применения самоуплотняющихся и высокопрочных бетонов для изготовления базовых элементов станков и промышленного оборудования. Исследованы процессы адсорбции современных пластификаторов на ряде минеральных и полимерных модификаторов бетонной смеси. Степень совместимости нано- и микромасштабных минеральных добавок в составах композиционных цементных вяжущих определялась методом калориметрии с использованием полуадиабатической установки усовершенствованной конструкции. **Материалы и методы.** Цементные вяжущие – портландцемент ЦEM 0 52,5Н (ООО «Азия Цемент», Россия), Nanodur (Германия, Dyckerhoff GmbH); гиперпластификаторы – Melflux 1641F, 2651F, 5581F (Германия), PCETR-6088 (KHP), Sika ViscoCrete 240 HE Plus и 226-P (РФ); суперабсорбирующий полимер; нано- и микромасштабные минеральные добавки – микрокремнезем МК-85, метакаолин ВМК-45, микрокальцит ММ-315, маршалит Silverbond 15 EW, молотые кремнеземодержащие породы. Использованы методы селективного растворения, дифференциально-термического анализа, лазерной гранулометрии и полуадиабатической калориметрии. **Результаты и обсуждение.** Качество ультрадисперсных минеральных добавок определяет их способность химически связывать портландит за счет проявления пузцоланических свойств. Из исследованного ряда максимальную пузцолановую активность проявляют микрокремнезем и опока. Термическая активация эффективна в отношении компонентов, состоящих из кристаллического кремнезема (маршалит, молотый кварцевый песок): в результате обработки рост показателей составил 25%. Установлено отсутствие избирательной адсорбции молекул гиперпластификатора суперабсорбирующими модификаторами составов на основе полиакрилата натрия. Из минеральных добавок высокую адсорбцию к гиперпластификаторам проявляют метакаолин и трепел. Экспресс-оценка влияния рецептурных факторов на твердение цементных композитов апробирована на усовершенствованном варианте полуадиабатического калориметра. **Выводы.** Установлено, что наличие в составе композиционного цементного вяжущего микромасштабных минеральных добавок на основе микрокремнезема обеспечивает возможность выработки на его основе высокофункциональных бетонов, адаптированных под станкостроение. Исследование пузцолановой активности, адсорбционной способности и характера кумулятивных кривых тепловыделения показало целесообразность замены микрокремнезема на метакаолин, а также перспективность его частичного мицелирования тонкомолотой природной опокой. Анализ тепловых эффектов, сопровождающих процессы гидратации системы «цемент – добавка – вода», с помощью термосных калориметров позволяет повысить оперативность исследований совместимости добавок в составах высокофункционального бетона.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: высокофункциональные бетоны, станкостроение, нано- и микромасштабные добавки, совместимость, калориметрия.

БЛАГОДАРНОСТИ: Исследование выполнено при финансовой поддержке НИУ МГСУ в рамках конкурса 2023 года на проведение фундаментальных и прикладных исследований (НИР/НИОКР) научными коллективами организаций – членов и стратегических партнеров Отраслевого консорциума «Строительство и архитектура» (договор № ПГУАС/К-23 от 05.06.2023) в целях исполнения Программы развития НИУ МГСУ на 2021–2030 годы в рамках реализации Программы стратегического академического лидерства «Приоритет-2030».

ДЛЯ ЦИТИРОВАНИЯ: Береговой В.А., Снадин Е.В., Иноземцев А.С., Пилипенко А.С. Высокофункциональные бетоны для станкостроения с применением нано- и микромасштабных сырьевых компонентов // Нанотехнологии в строительстве. 2023. Т. 15, № 3. С. 200–210. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2023-15-3-200-210>. – EDN: HGNZWR.

ВВЕДЕНИЕ

При всех положительных качествах современные конструкционные материалы на основе металлических сплавов отличает высокая энергомкость получения и переработки. В этой связи поиск альтернатив сопоставимого конструкционного качества, технологии которых не предусматривают наличие горячих процессов (плавление, литье, сварка и т.п.), относится к актуальным задачам современного материаловедения. Уникальное сочетание реотехнологических свойств смесей и механических показателей затвердевшего бетона предопределяет большой потенциал самоуплотняющихся и высокопрочных видов высокофункциональных бетонов (ВФБ) как основы для холодного литья массивных частей станков и промышленного оборудования. Успешность предлагаемого подхода зависит от решения комплекса задач, связанных с адаптацией существующих рецептур применительно к особенностям технологии изготовления отливок и параметрам работы конструктивных элементов.

Основные различия рецептур составов ВФБ связаны с видом и количеством модифицирующих добавок, а также со спецификой подготовительных операций и процессов гомогенизации сырьевых смесей. Общим признаком ВФБ является широкое применение в составах высокодисперсных (nano- и микрометрических) минеральных компонентов. Структурообразующая функция таких добавок различается в зависимости от масштабного уровня [1]:

- микрометрические вводят совместно с подобранными химическими пластификаторами для увеличения физического объема реологически-активной (водоцементноминеральной) матрицы;
- наноразмерные непосредственно участвуют в формировании минерально-фазового состава твердеющего конгломерата, вступая во взаимодействие с гидролизной известью $\text{Ca}(\text{OH})_2$, выделяемой при гидратации алитающей клинкера. В результате происходит уплотнение и упрочнение микроструктуры цементного камня путем замещения минеральной фазы портландита более прочными новообразованиями — гидросиликатами кальция (тоберморит, ксонотлит, трушит и т.д.).

Специфика участия в структурообразующих процессах приводит к различию в минеральном типе используемых высоко- и ультрадисперсных добавок. Первые усиливающие реологические показатели бетонной смеси представлены каменной мукой из кварцита, известняка, доломита [2], доменного шлака, кремнеземистых пород и др. Обладающие повышенной пущлановой активностью нанораз-

мерные компоненты являются, как правило, нанокремнеземами техногенного генезиса (конденсированными, химически-осажденными, пирогенными), получаемыми при восстановлении высокочистого кварца углем в электрических дуговых печах при изготовлении кремния и ферросилиция.

МЕТОДЫ И МАТЕРИАЛЫ

Цементные вяжущие — портландцемент ЦЕМ 0 52,5Н (ООО «Азия Цемент», Россия), Nanodur (Германия, Duckerhoff GmbH); гиперпластификаторы — Melflux 1641F, 2651F, 5581F (Германия), PCE TR-6088 (КНР), Sika ViscoCrete 240 HE Plus и 226-R (РФ); суперабсорбирующий полимер; нано- и микромасштабные минеральные добавки — микрокремнезем МК-85, метакаолин ВМК-45, микрокальцит ММ-315, маршалит Silverbond 15 EW, молотые кремнеземодержащие породы. Использованы методы селективного растворения, дифференциально-термического анализа, лазерной гранулометрии и полуадиабатической калориметрии.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В практике производства конструкций и базовых деталей обрабатывающего оборудования из цементного литья хорошо зарекомендовали себя составы на основе компаундов Nanodur Compound [3, 4]. При высоком удельном расходе вяжущего вещества ($610 \text{ кг}/\text{м}^3$) их применение позволяет получать конструкционные фибробетоны с прочностью при сжатии $170...190 \text{ МПа}$.

Технико-экономические показатели современных материалов, применяемых в производстве конструкций, включая базовые детали станков и оборудования, приведены в табл. 1.

Из табличных данных следует, что показатели конструкционных материалов на цементном компаунде Nanodur определяют современный уровень развития в этой области бетоноведения. Компонентный состав Nanodur определяли методами селективного растворения и дифференциально-термического анализа (ДТА). Результаты ДТА-исследований представлены на рис. 1. Отсутствие эндотермических эффектов в диапазоне $800...1000^\circ\text{C}$ на кривой ДТА и потеря массы пробы в сочетании с данными химического анализа позволили установить отсутствие в составе Nanodur карбонатных компонентов.

Удельную поверхность ($S_{уд}$) и средний размер частиц определяли по газопроницаемости анализируемой пробы на приборе ПСХ-10. Фактические величины $S_{уд}$ составили $540...542 \text{ м}^2/\text{кг}$, что существенно выше их средних значений для рядовых портландцементов.

Таблица 1
Показатели промышленных материалов

Материал	$R_{сж}$, МПа	R_p , МПа	E_{cr} , ГПа	ρ , т/м ³	Стоимость, тыс. руб./тонна
Чугун	550	170	115	7...7,8	30
Сталь	500	500	210	7,7...8,2	50,5
Алюминиевые сплавы	200	200	70	2,6...2,9	140
Природный гранит	230	10	49	2,34...2,78	10
Полимерный композит «Синтегран»	120	27	27	2,4	150
Компаунд «Nanodur 5941»	135-150	15	46,5	2,45	н/д
ВФБ	130	10	50	2,4...2,5	10

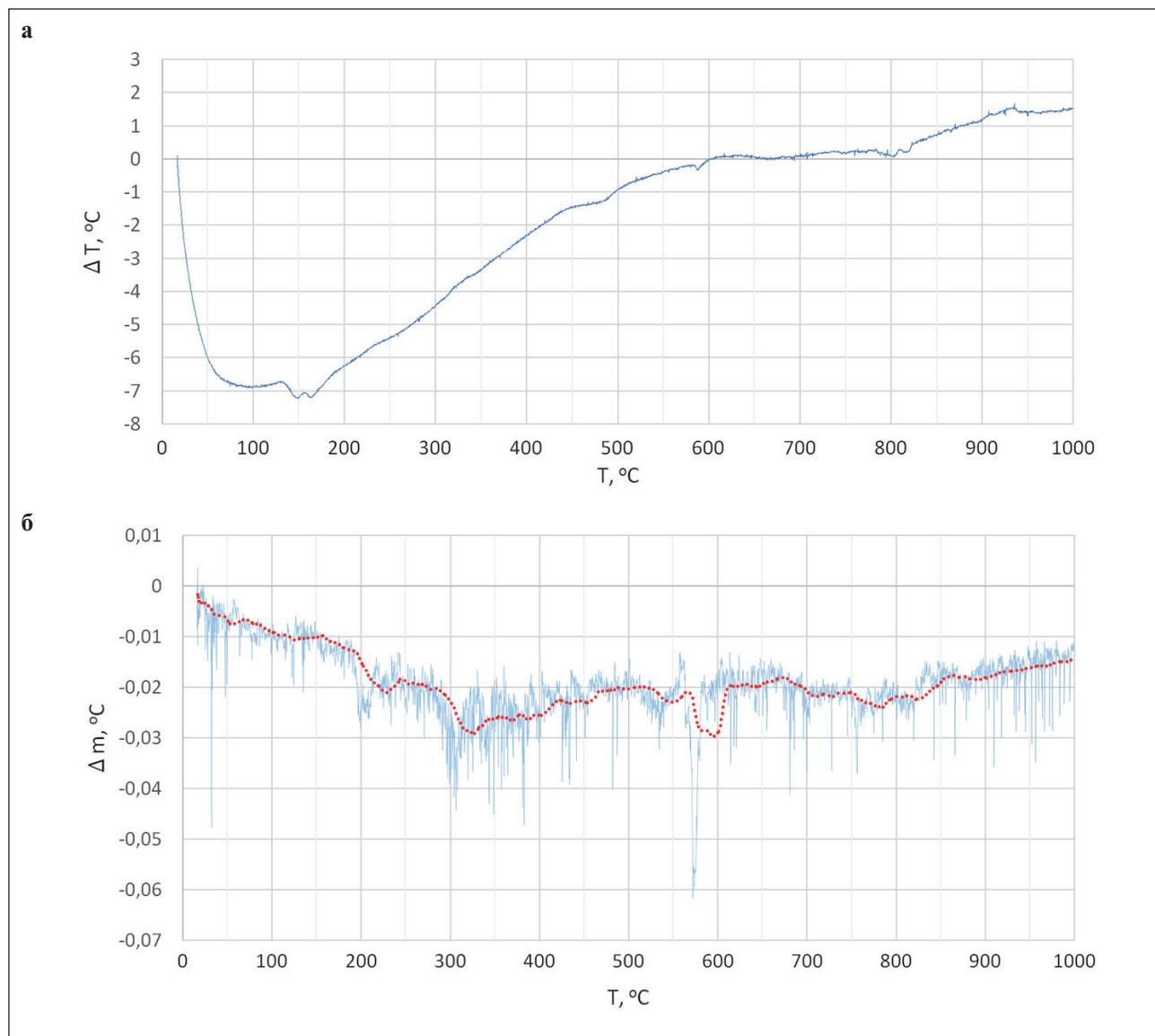


Рис. 1. Результаты термического анализа вяжущего Nanodur: а – дифференциальная термограмма;
б – термогравиметрическая кривая

Исследование гранулометрического состава Nanodur проведено с помощью лазерного дифракционного анализатора Shimadzu SALD-3101. В результате получена гистограмма распределения размеров частиц и кумулятивная кривая гранулометрического состава (рис. 2). Анализ данных показал, что распределение размеров ограничено диапазоном 0,3...154 мкм. По среднему диаметру частицы на гистограмме распределены по трем пикам: первый – 0,41 мкм; второй – 1,3 мкм; третий – 39,0 мкм. Таким образом, помимо преобладания в составе частиц микрометрического размера выявлено присутствие значительной доли субмикрометрических частиц, обеспечивающих формирование более плотной реологически- и химически активной дисперсной структуры твердеющего компаунда. Однородная фракция с частицами 0,35...0,50 мкм указывает на наличие в составе техногенного микрокремнезема.

Для поиска альтернатив дорогостоящему микрокремнезему апробированы тонкодисперсные добавки: метакаолин марки ВМК-45, маршалит, опока, диатомит, трепел, бой оконного стекла и газосиликата, а также молотый кварцевый песок и гранитный отсев.

Качество ультрадисперсных минеральных добавок во многом определяется их способностью химически связывать портландит за счет проявления своих пущоланических свойств [5, 6]. Коэффициент пущолановой активности (K) определяли способом растворения исследуемой навески в 10 %-ом растворе NaOH. Результаты экспериментов показаны на рис. 3.

По величине K исследованные добавки составляют следующий групповой ряд: микрокремнезем, опока (max) → диатомит, трепел (med) → маршалит, стекло, газосиликат, кварцевый песок гранитный отсев (min).

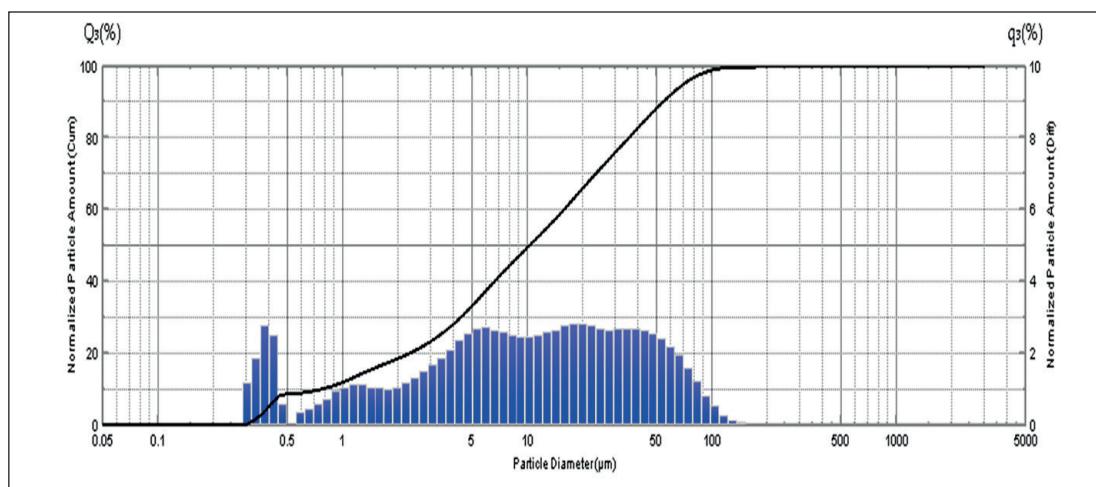


Рис. 2. Результаты гранулометрического анализа

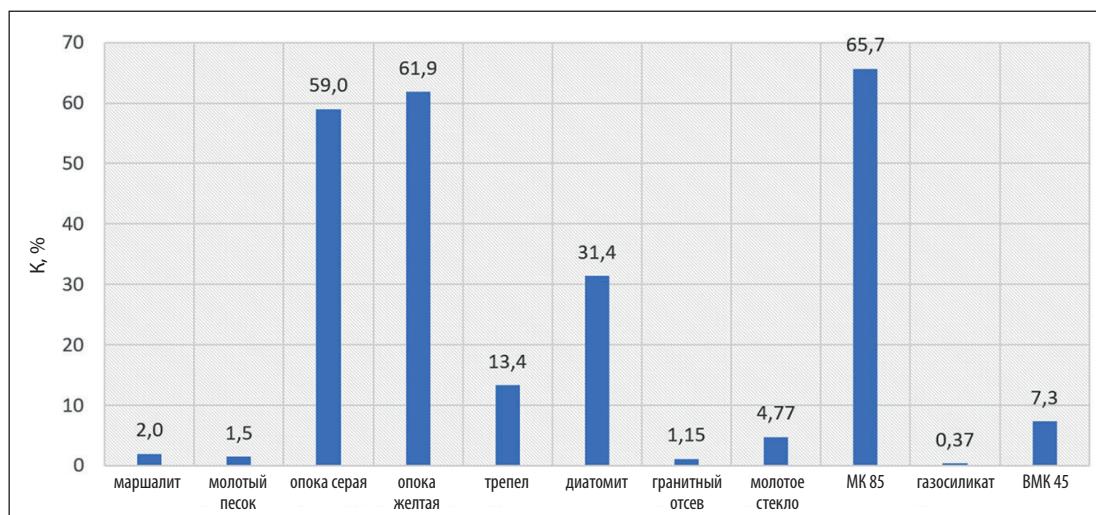


Рис. 3. Результаты определения пущолановой активности

СТРОИТЕЛЬНОЕ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ

Термическая активация относится к эффективному способу повышения активности минеральных добавок [7]. Термоактивацию природных наполнителей осуществляли по двум режимам термической обработки (ТО): № 1 – нагрев в течение 20 минут до $t = 620^{\circ}\text{C}$; изотермическая выдержка – 30 минут; охлаждение – 120 минут; № 2 – нагрев в течение 20 минут до $t = 620^{\circ}\text{C}$; изотермическая выдержка – 30 минут и быстрое охлаждение воздушным потоком. Результаты экспериментов представлены на рис. 4.

Максимальный эффект термообработка оказывает на материалы, состоящие из кристаллического кремнезема (маршалит, молотый кварцевый песок). Это обусловлено развитием дефектов структуры

в результате термических напряжений и фазового ($\alpha \rightarrow \beta$) перехода кварца, повышающих поверхностную энергию частиц. Закономерно, что данный эффект усиливается после термической обработки, включающей резкое охлаждение зерен материала (ТО-2). Породы, образованные аморфным кремнеземом, показали малую восприимчивость к термоактивации.

Влияние минеральных и суперабсорбирующих добавок на поверхностную активность поликарбоксилатных гиперпластификаторов цементных систем (ГП Melflux, Sika, PCE TR) оценивали по величине поверхностного натяжения водных растворов (σ , $\text{Дж}/\text{м}^2$) (рис. 5).

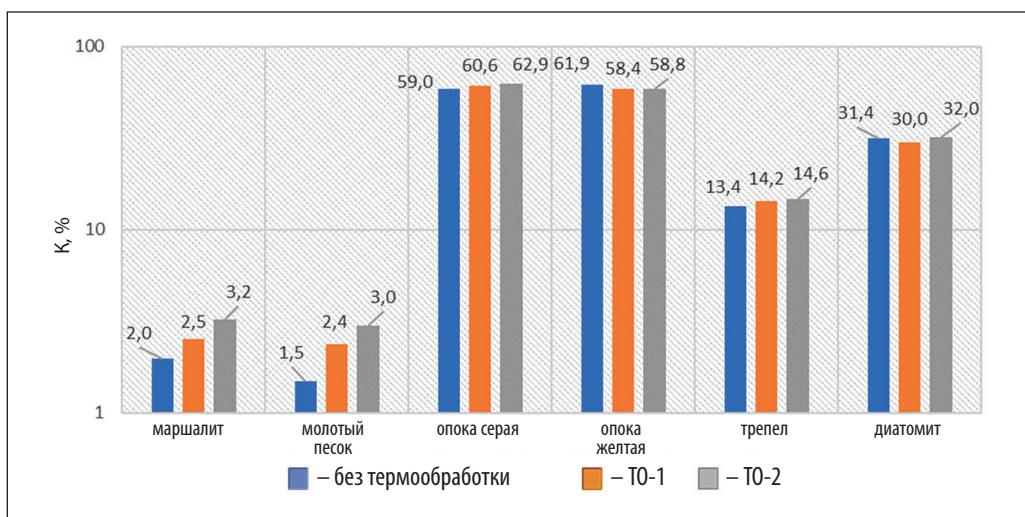


Рис. 4. Влияние термической обработки на пузолановую активность

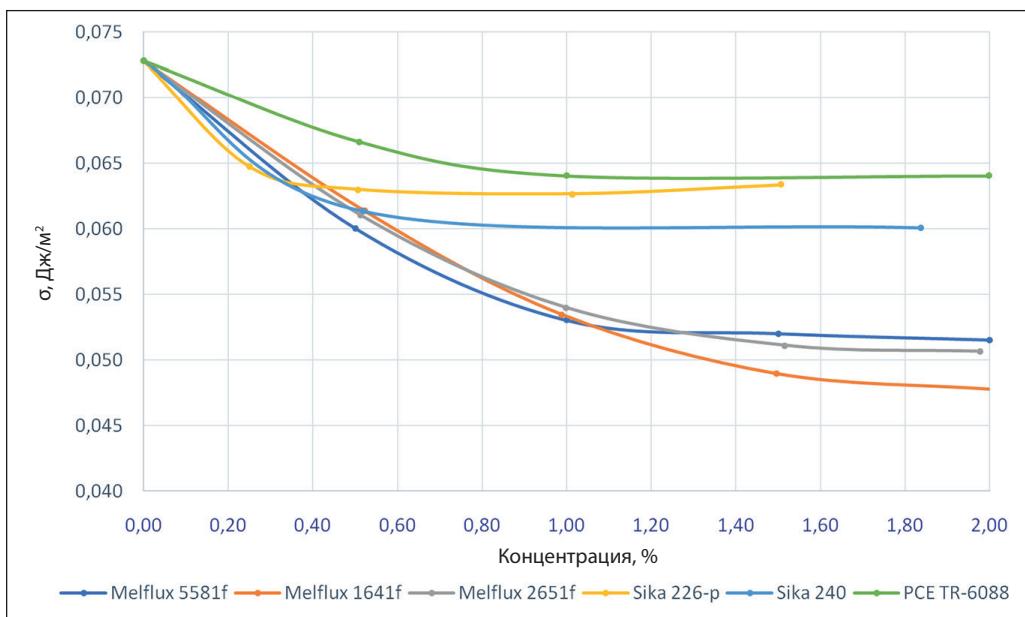


Рис. 5. Влияние гиперпластификаторов на поверхностное натяжение

СТРОИТЕЛЬНОЕ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ

Согласно полученным данным, добавки Melflux (1641f, 2651f, 5581f) демонстрируют близкое к линейному уменьшение поверхностного натяжения при росте концентрации до 1...1,5% с последующим выходом на плато. Гиперпластификаторы Sika (226-p, 240), а также PCE TR-6088 показывают более умеренное снижение коэффициента поверхностного натяжения при оптимальной концентрации 0,5%.

Иновационный способ снижения усадки и внутреннего ухода твердеющего бетона заключается в применении суперабсорбирующих полимеров (САП), эффективно аккумулирующих избыток технологической воды на начальном этапе изготовления монолитных конструкций [8–10]. Для исследования взаимодействия растворов гиперпластификаторов и САП использовали модельную систему, состоящую из 1%-ного раствора ГП Melflux 5581F и насыщенных водой гранул полиакрилата натрия. Соотношение между компонентами соответствует их дозировкам, применяемым в составах ВФБ (ГП:САП = 1:1) [11]. Исследовано изменение величины σ дистиллированной воды и раствора ГП после добавления водонасыщенного САП. Результаты экспериментов приведены на рис. 6.

Из диаграммы видно, что введение САП не оказывает влияния на величину σ водного раствора. Механизм повышения поверхностного натяжения раствора ГП при добавлении САП может обуславливаться как снижением концентрации раствора ГП вследствие замещения части раствора водой, ранее абсорбционно связанный САП, так и сорбцией ГП

гранулами полиакрилата натрия. Проверочный эксперимент для выявления механизма взаимодействия между рассматриваемыми компонентами предусматривал добавление сухого САП к растворам ГП (0,5 и 1%).

Графики на рис. 7 показывают, что введение сухого САП не сопровождается изменением σ растворов, а значит концентрация ГП остается постоянной. Это указывает на отсутствие процесса избирательной адсорбции молекул гиперпластификатора, таким образом, раствор абсорбируется гранулами САП без разделения.

Адсорбционную способность к молекулам гиперпластификатора определяли по изменению величины поверхностного натяжения фильтрата применительно к минеральным добавкам, различающимся пузироцеллическими свойствами (рис. 8 и 9).

Полученные данные указывают, что введение всех исследованных добавок сопровождается повышением коэффициента поверхностного натяжения раствора. Наибольший адсорбционный эффект наблюдается для добавок метакаолина и трепела.

Эффективным методом для оперативной оценки влияния рецептурно-технологических факторов на твердение цементных композитов является калориметрия [12–14]. Анализ результатирующей величины тепловых эффектов, сопровождающих процессы гидратации системы «цемент – добавка – вода», позволяет определять совместимость добавки на ранних этапах проектирования составов ВФБ. С учетом положительного опыта применения термосных калориметров для выполнения предстоящих

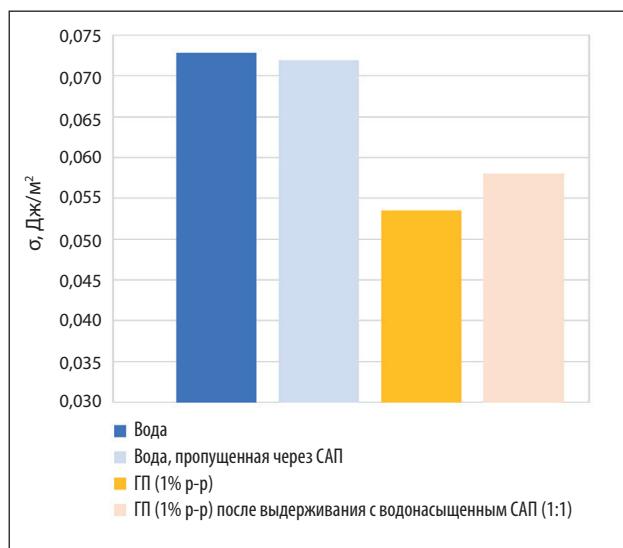


Рис. 6. Влияние добавок САП и ГП на поверхностное натяжение растворов

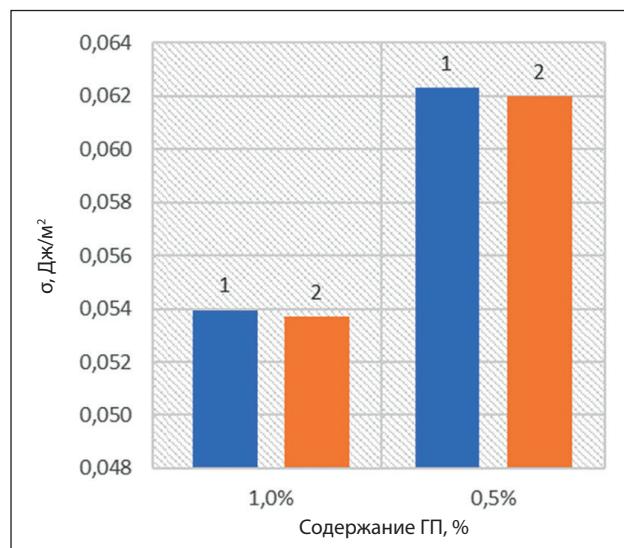


Рис. 7. Влияние добавки САП на поверхностное натяжение растворов ГП: 1 – без добавки; 2 – с добавлением

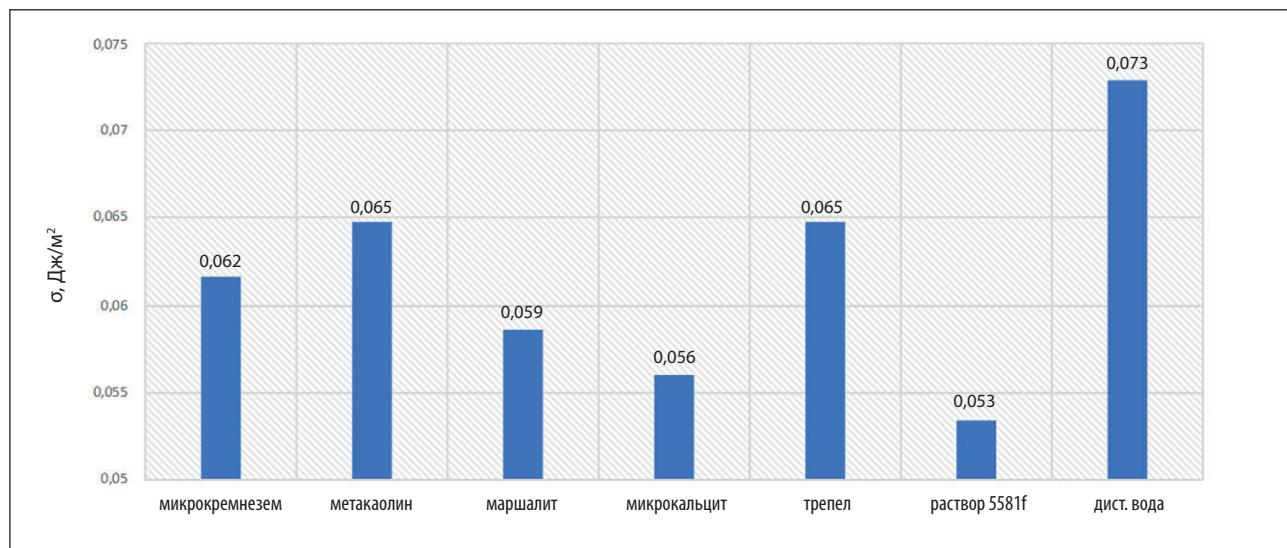


Рис. 8. Влияние минеральных добавок на величину поверхностного натяжения 1%-ого раствора ГП (Melflux 5581f)

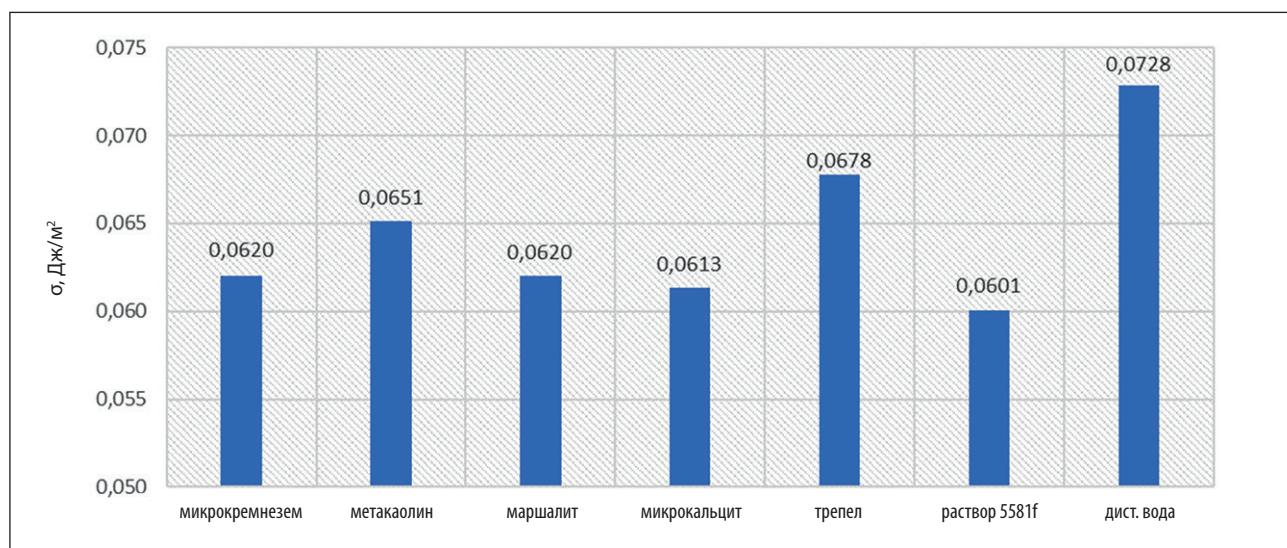


Рис. 9. Влияние минеральных добавок на величину поверхностного натяжения 0,5%-ого раствора ГП (Melflux 5581f)

исследований были разработаны усовершенствованные прототипы таких устройств [15].

Тепловыделение за период (Дж/мин) рассчитывалось по следующей формуле:

$$Q = c_{\text{см}} \cdot m_{\text{см}} \cdot (T_2 - T_1) + W \cdot t_n, \quad (1)$$

где $c_{\text{см}}$ – удельная теплоемкость смеси, Дж/(кг • °C); $m_{\text{см}}$ – масса смеси, кг; T_2, T_1 – средняя температура смеси в конце периода и в начале соответственно, W – мощность теплопотерь при определенной разности температур соответствующего периода, Вт; t_n – продолжительность периода, с.

Удельная теплоемкость смеси определялась в соответствии с правилом аддитивности по следующей формуле:

$$c_{\text{см}} = \sum_{i=1}^n c_i \cdot \left(\frac{m_i}{m_{\text{см}}} \right), \quad (2)$$

где n – количество компонентов в смеси; c_i – удельная теплоемкость i -го компонента Дж/(кг • °C); m_i – масса i -го компонента, кг.

Затем строилась кумулятивная кривая тепловыделения, по которой определялись продолжительности основных периодов: прединдукционного, индукционного и постиндукционного. Примеры

СТРОИТЕЛЬНОЕ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ

термометрических кривых, построенных по данным, полученным на экспериментальной установке, приведены на рис. 10.

Общие закономерности процессов твердения выражаются термокинетическими зависимостями скорости $dQ/d\tau = f(\tau)$, степени тепловыделения $Q = f(\tau)$

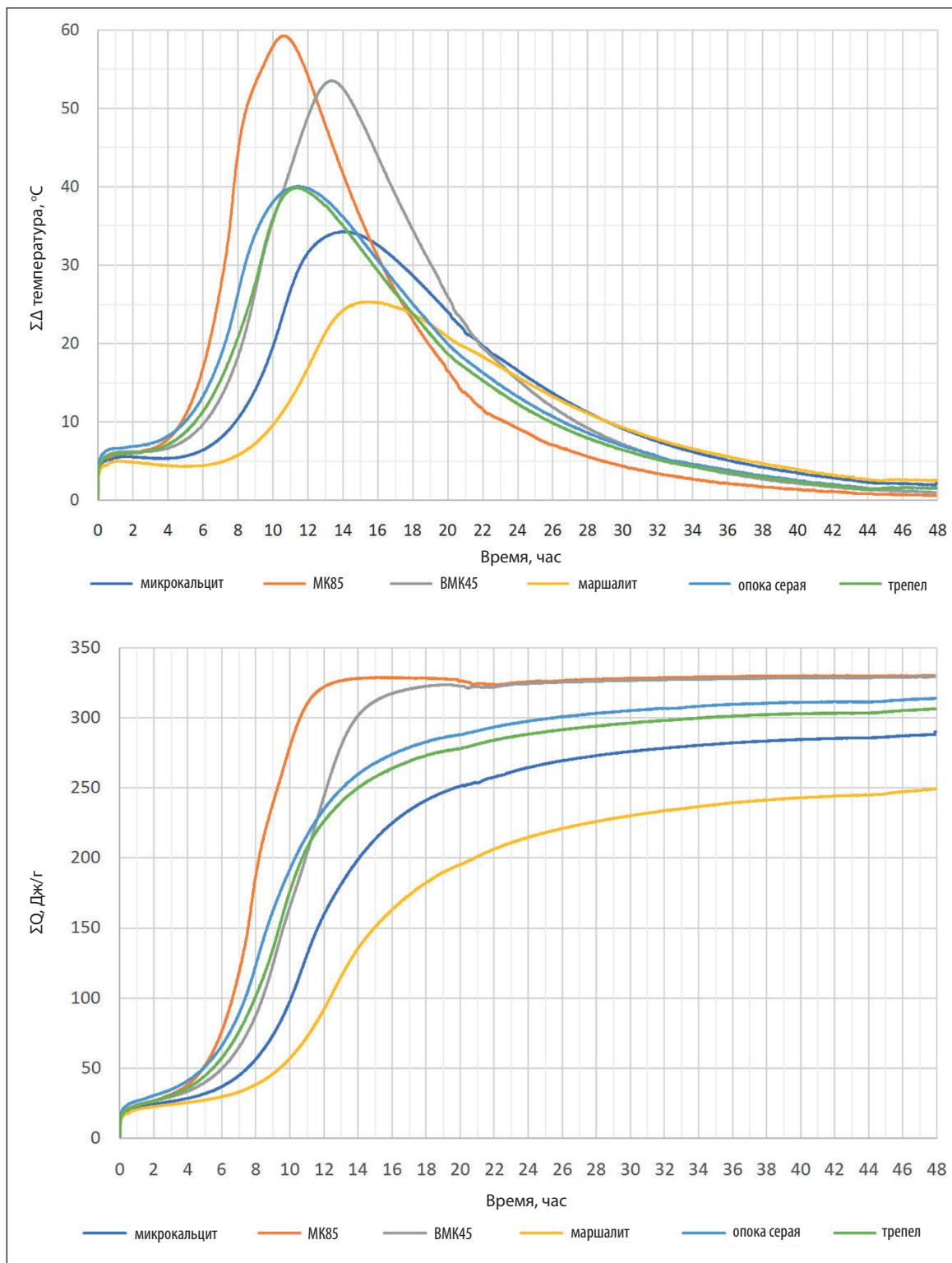


Рис. 10. Термометрические кривые: влияние минеральных добавок на тепловыделение цементного раствора с ГП Sika226p

СТРОИТЕЛЬНОЕ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ

или гидратации цемента $\alpha = f(\tau)$ [16, 17]. Кинетика тепловыделения при твердении согласуется с процессом гидратации цемента, обусловленного нуклеацией и последующим ростом гидратных новообразований [18–20]:

$$\alpha = 1 - e^{-kt}, \quad (3)$$

где α – степень гидратации вяжущего; t – время; k и n – постоянные, зависящие от типа цемента и преобладающего механизма реакции.

Расчетные величины тепловыделения исследуемых цементных систем, содержащих различные виды микро- и нанодобавок, приведены на рис. 11.

Влияние суперабсорбирующей добавки на кинетику тепловыделения цементного раствора с гиперпластификатором показано на рис. 12.

Из анализа графиков тепловыделения следует, что пластифицирующая добавка Sika226р растягивает индукционный период на 35%. Добавка САП в дозировке 0,1% от массы цемента не влияет на кинетику тепловыделения исследуемых составов.

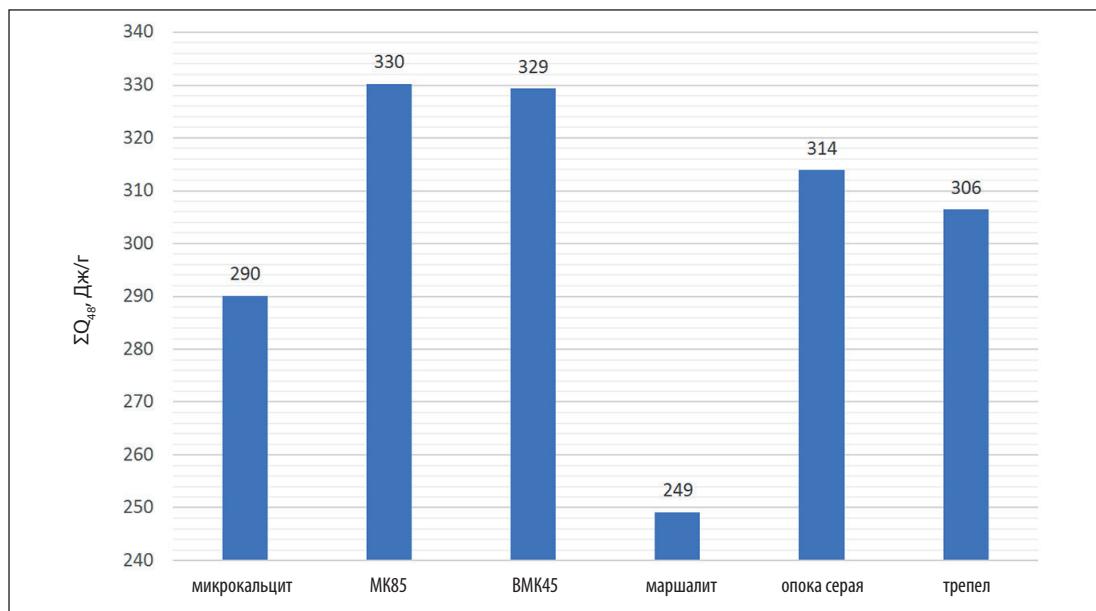


Рис. 11. Общее тепловыделение цементных растворов (48 часов)

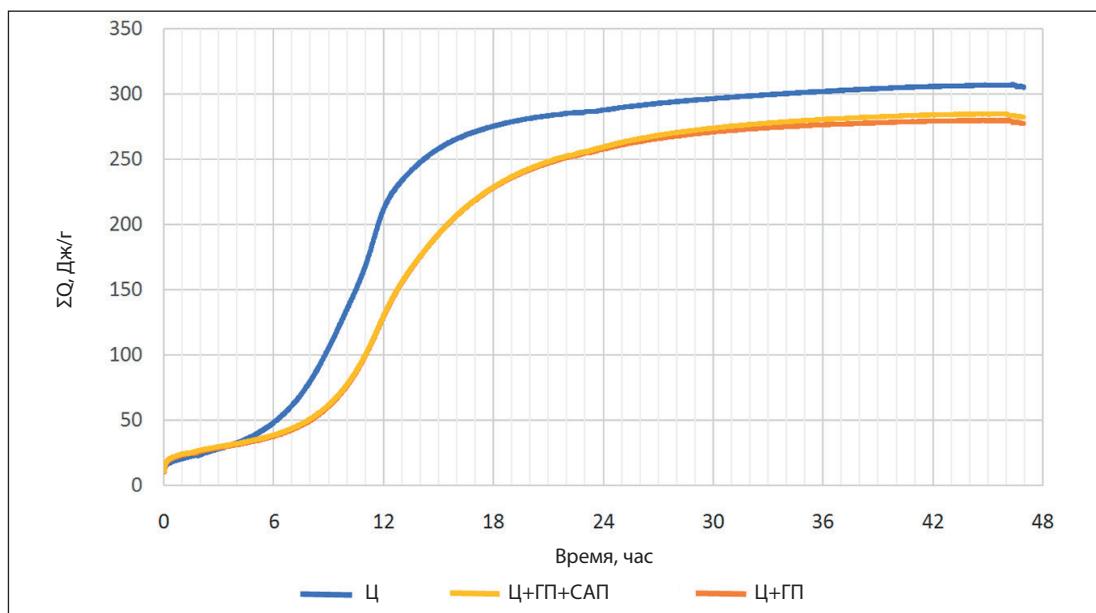


Рис. 12. Кинетика тепловыделения экспериментальных составов

Таким образом, метод калориметрии с использованием усовершенствованных полуадиабатических калориметров обладает достаточной информативностью и точностью для оценки тепловых эффектов, сопровождающих процесс твердения композиционного цементного вяжущего. Анализ тепловых эффектов, сопровождающих процессы гидратации системы «цемент–добавка–вода», показал возможность замены микрокремнезема на метакаолин, а также перспективность его частичного микширования тонкокомоготой природной опокой.

ВЫВОДЫ

Качество ультрадисперсных минеральных добавок определяет их способность химически связывать портландит за счет проявления пущоланических свойств. Из исследованного ряда высокую пущолановую активность проявляют микрокремнезем и опока. Термическая активация эффективна в отношении добавок, состоящих из кристаллического кремнезема (маршалит, молотый кварцевый песок): в результате обработки рост показателя составил 25%.

Установлено отсутствие избирательной адсорбции молекул гиперпластификаторов добавками суперабсорбирующего полимера на основе поликарилата натрия. Из минеральных добавок наибольшую адсорбцию по отношению к гиперпластификаторам проявляют метакаолин и трепел.

Исследование пущолановой активности, адсорбционной способности и характера кумулятивных кривых тепловыделения показало возможность замены микрокремнезема на метакаолин, а также перспективность его частичного микширования тонкокомоготой природной опокой.

Метод калориметрии с использованием полуадиабатических калориметров обладает достаточной информативностью и точностью для оценки эффекта и характера влияния вводимых тонкодисперсных добавок на процесс структурообразования цементного камня. При достаточной чувствительности метод полуадиабатической калориметрии является экспрессным, что предопределяет эффективность его использования на начальных этапах процесса адаптации компонентного состава высокофункциональных бетонов под цели станкостроения.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Калашников В.И. Бетоны: макро-,nano- и пикомасштабные сырьевые компоненты / В.И. Калашников, Д.А. Абрамов, В.М. Володин // Дороги. 2013. № 33. С. 88–92.
2. Иноземцев А.С., Королев Е.В., Зыонг Т.К. Реологические особенности цементно-минеральных систем, пластифицированных поликарбоксилатным пластификатором // Региональная архитектура и строительство. 2019. № 3 (40). С. 24–34.
3. Применение сверхвысокотехнологичного бетона на основе специального вяжущего Nanodur® Compound 5941 [Electronic resource]. URL: <https://www.cpi-worldwide.com/ru/journals/artikel/23781> (accessed: 19.03.2023).
4. Калашников В.И. Терминология науки о бетоне нового поколения // Строительные материалы. 2011. № 3. С. 103–106.
5. Fernandez R., Martirena F., Scrivener K.L. The origin of the pozzolanic activity of calcined clay minerals: A comparison between kaolinite, illite and montmorillonite. *Cement and Concrete Research*. 2011; 41: 113–122.
6. Lin R.-S., Wang X.-Y., Yi-Han. Effects of cement types and addition of quartz and limestone on the normal and carbonation curing of cement paste. *Construction and Building Materials*. 2021; 305. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.124799>
7. 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>
8. Justs J., Wyrzykowski M., Bajareb D., Lura P. Internal curing by superabsorbent polymers in ultra-high performance concrete. *Cement and Concrete Research*, 2015; 76: 82–90.
9. Lura P., Durand F., Jensen O.M. Autogenous strain of cement pastes with superabsorbent polymers. *International RILEM Conference on Vol. Changes of Hardening Concrete: Testing and Mitigation*, RILEM Publications SARL. 2006; 57–65.
10. Попов Д.Ю., Лесовик В.С., Мещерин В.С. Влияние суперабсорбирующих полимеров на пластическую усадку цементного камня // БГТУ им. В.Г. Шухова. 2016. № 11. С. 6–11. – <https://doi.org/10.12737/22455>
11. Береговой В.А. Исследование влияния суперабсорбирующих и минеральных добавок на поверхностное натяжение растворов гиперпластификаторов / В.А. Береговой, И.Ю. Лавров, И.С. Шурыгин // Вестник ПГУАС: Строительство, наука и образование. 2022. № 2 (15). – С. 3–8.

СТРОИТЕЛЬНОЕ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ

12. Иванов И.М. Влияние водоцементного отношения и суперпластификаторов на процессы тепловыделения, гидратации и твердения цемента / И.М. Иванов, Д.В. Матвеев, А.А. Орлов, Л.Я. Крамар // Вестник ЮУрГУ. Серия: Строительство и архитектура. 2017. № 2. С. 42–49.
13. Usherov-Marshak A., Zlatkovskyy O., Ciak M. Estimation of Influence of New Generation Admixtures of Early Hydration of Cements. *Intern. Conf. on Durability of High-Performance Concrete “Conlife”*. Freiburg. 2004; 63–69.
14. Баранник Н.В. Определение тепловыделения бетона при его твердении в изотермических условиях / Н.В. Баранник, С.В. Котов, Е.С. Потапова, С.С. Малахин // Вестник НИЦ «Строительство». 2022. № 2. С. 44–62.
15. Береговой В.А. Переносной калориметр для решения рецептурных задач в области практического бетоноведения / В.А. Береговой, И.Ю. Лавров, И.С. Шурыгин, М.Г. Махмудов // Вестник ПГУАС: строительство, наука и образование. 2023. № 1. С. 4–8.
16. Костояя, Бишнои Ш., Галлуччи Э., Скривенер К.Л. Синтез и гидратация трехкальциевого силиката // Цемент и его применение. 2010. № 5. С. 18–22.
17. Tennis P.D., Jennings H.M. A model for two types of calcium silicate hydrate in the microstructure of Portland cement pastes. *Cem. Concr. Res.* 2000. Vol. 30(6): 855–863.
18. Brown P.W., Pommersheim J., Frohnsdorff G. A kinetic model for the hydration of tricalcium silicate. *Cem. Concr. Res.* 1985; 15(1): 35–41.
19. Bezzjak A., Jelenic I. On the determination of rate constants for hydration processes in cement pastes. *Cem. Concr. Res.* 1980; 10 (4): 553–563.
20. Garrault S., Behr T., Nonat A. Formation of the C-S-H layer during early hydration of tricalcium silicate grains with different sizes. *J. Phys. Chem.* 2006; 110: 270–275.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Береговой Виталий Александрович – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой «Технологии строительных материалов и деревообработки» Пензенского государственного университета архитектуры и строительства, Пенза, Россия, techbeton@pguas.ru, <https://orcid.org/0000-0003-0501-886X>

Снадин Евгений Валерьевич – кандидат технических наук, доцент кафедры «Городское строительство и архитектура» Пензенского государственного университета архитектуры и строительства, Пенза, Россия, bexobo123@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-5174-9802>

Иноземцев Александр Сергеевич – кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры «Строительное материаловедение» Национального исследовательского Московского государственного строительного университета, Москва, Россия, inozemcevas@mgsu.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7807-688X>

Пилипенко Антон Сергеевич – кандидат технических наук, доцент кафедры «Строительное материаловедение» Национального исследовательского Московского государственного строительного университета, Москва, Россия, pilipenkoas@mgsu.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7525-0117>

ВКЛАД АВТОРОВ

Береговой В.А. – постановка задачи и целей исследований, анализ и обработка полученных результатов, написание статьи.

Снадин Е.В. – подготовка образцов, подготовка и проведение экспериментальной части исследований, математическая обработка результатов.

Иноземцев А.С. – написание статьи, редактирование текста.

Пилипенко А.С. – научное редактирование текста, выявление закономерностей.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Статья поступила в редакцию 06.06.2023; одобрена после рецензирования 13.06.2023; принята к публикации 14.06.2023.

Anti-icing coating based on silicone resin SILRES® MSE100

Valentina I. Loganina^{1*} , Svetlana N. Kislytsyna¹ , Evgenia V. Tkach² , Irina V. Stepina² 

¹ Penza State University of Architecture and Construction, Penza, Russia

² National Research Moscow State University of Civil Engineering, Moscow, Russia

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

ABSTRACT: Introduction. The study is aimed at obtaining an anti-icing coating for building structures by creating a hydrophobic surface layer, which is regulated by surface energy and surface topography. **Materials and methods.** Acrylic resins A-01 and DEGALAN®, high-chlorinated polyethylene resin HCPE and silicone resin SILRES® MSE 100 were used in the research. Aerosil R 972 nanoparticles were used as a filler. The anti-icing properties of the coating were evaluated by the contact angle of the water drop with the coating, the static and dynamic contact angle, the wetting hysteresis, and the adhesion of ice to the superhydrophobic surface. **Results and discussions.** We have found that coatings based on acrylic resins A-01, DEGALAN®, high chlorinated polyethylene resin HCPE and silicone resin SILRES® MSE100 20% concentration do not provide superhydrophobic properties. The superhydrophobic effect is retained by coatings based on SILRES® MSE100 silicone resin 5% and 10% concentration. The force of detachment of a drop from a coating based on SILRES® MSE100 silicone resin at a 10% concentration is 3 times less, which ensures an easier rolling of a water drop from the surface and its anti-icing properties. The amount of ice on an untreated surface is 0.59 kg/m², and on a surface treated with a composition based on SILRES® MSE100 silicone resin, it is 0.15 kg/m². **Conclusions.** An anti-icing coating composition based on SILRES® MSE100 silicone resin has been developed. The proposed composition forms a coating characterized by anti-icing properties that remain in operation.

KEYWORDS: superhydrophobic coating, aerosil nanoparticles, contact angle, anti-icing properties, freezing, adhesion.

ACKNOWLEDGEMENTS: The study was financially supported by NRU MGSU within the framework of the 2023 competition for fundamental and applied research (R&D) by research teams of organizations - members and strategic partners of the Industry Consortium "Construction and Architecture" (contract No. PGUAS / K-23) in order to implement the NRU MGSU Development Program for 2021–2030 as part of the implementation of the Priority 2030 Strategic Academic Leadership Program.

FOR CITATION: Loganina V.I., Kislytsyna S.N., Tkach E.V., Stepina I.V. Anti-icing coating based on silicone resin SILRES® MSE100. *Nanotechnologies in construction*. 2023; 15(3): 211–219. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2023-15-3-211-219>. – EDN: CYPVCS.

INTRODUCTION

The formation of icicles on the pitched roofs of houses and their subsequent fall can lead to serious and tragic consequences. Superhydrophobic coatings are used to protect building structures and facilities. Various compositions of anti-icing coatings are presented on the domestic market [1–3]. The purpose of anti-icing coatings is to reduce the adhesion of ice to the surface. Such coatings significantly reduce freezing and ensure rapid ice melting during repeated freeze-thaw cycles [4–6].

Despite the large number of proposed compositions, the problem of icing remains relevant. Some anti-icing coatings have low adhesion to ice, however, however, the coatings do not retain anti-icing properties for a long time [7–10].

The adhesive strength of ice to the coating is a function of its surface energy [11, 12]. With an increase in the difference between the values of surface tension σ_w of water and surface tension σ_{cr} of the coating, the spreading of water over the surface layer of the coating decreases, which leads to a reduction in the contact area between frozen water and the coating and, as a result, to a decrease in ice adhesion to the coating [13–15].

For most polymeric materials, adhesion with ice is more than 0.100 MPa. Practice shows that polymers should be used to combat icing, the thermodynamic characteristics of which meet the following requirements: $\sigma_{cr} < 25 \text{ mJ / m}^2$, contact angle of wetting with water more than 90°. In this case, the adhesion strength of ice to the surface will not exceed 0.030 MPa.

Real surfaces are rough. With complete wetting of the surface irregularities by the liquid, the value of the wetting angle θ' is determined by the Wenzel equation:

$$\cos\theta' = r \cos\theta, \quad (1)$$

where r is the surface roughness, which is defined as the ratio of the true and apparent surface areas.

In a heterogeneous wetting regime, a liquid drop does not wet the entire surface, but only the tops of the surface relief. The value of the contact angle is determined by the Cassie-Baxter equation:

$$\cos\theta' = -1 + \Phi_s(\cos\theta + 1), \quad (2)$$

where Φ_s is the fraction of the surface area in contact with the water drop.

Therefore, superhydrophobic surfaces should have a small fraction of the surface area in contact with the surface of the water drop. Thus, the mechanism of anti-icing action is directly related to the hydrophobicity of the surface layer, which is regulated by the surface energy, and the surface topography [16–20].

The use of hydrophobic aerosil R-972 nanoparticles as a filler is promising, which has surface hydrophobic methyl groups.

Based on the foregoing, the development of the formulation of the anti-icing composition consisted in the selection of a binder and filler and their optimal content. In this case, we proceeded from obtaining the topography of the coating surface, which provides a heterogeneous wetting regime.

MATERIALS AND METHODS

The following types of resins were used in the work: A-01 acrylic resin, DEGALAN® acrylic resin, HCPE high-chlorinated polyethylene resin and SILRES® MSE100 silicone resin. Aerosil R 972 with a density of $\rho = 2360 \text{ kg/m}^3$, particle size 16 nm was used as a filler and specific surface $S_{sp} = 12000 \text{ m}^2/\text{kg}$.

The degree of hydrophobicity was assessed by the value of the contact angle (θ°) of a water drop from the coating. The contact angle was determined by the drop projection method. A drop of liquid on a horizontal test surface was projected onto a screen, and the angle θ was determined from the figure along the height (h) of the drop and the radius of the contact area of the drop with the test surface (r) using the formula:

$$\text{at } \theta < 90^\circ \\ \cos\theta = (r^2 - h^2) / (r^2 + h^2), \quad (3)$$

$$\text{at } \theta > 90^\circ \\ \cos\theta = (1-h)/r. \quad (4)$$

Additionally, the contact angle was determined after wetting the coatings for 72 hours.

To characterize the anti-icing properties of the coatings, we used the value of the static and dynamic (advancing and receding) wetting angle, as well as the wetting hysteresis, for which the advancing angles θ_{ad} and receding angles θ_{rec} were measured.

The dynamic contact angle was determined by the sessile drop method. To do this, a drop of water was placed on the surface of the coating using a syringe, the drop diameter was 2 to 5 mm. During the measurement of the incoming angle (θ_{ad}), the syringe needle remained in the drop throughout the entire experiment. The receding angle (θ_{rec}) was measured when the droplet size decreased due to the suction of water through a syringe (Fig. 1). Wetting hysteresis was determined from the difference between the incoming angle and the outflowing angle.

The method for determining the critical angle at which a drop of water began to roll down from an inclined surface was as follows. A drop of water was placed on a metal plate, which gradually began to tilt. Metal plates of profiled roofing "MR-20" with a polymer coating were used as substrates. The composition of the anti-icing coating was applied to the plate, after curing of which a drop of water was applied to the surface. The static contact angle was determined by the sessile drop method using the formula (4).

The relative viscosity of the polymer solution was determined using a VZ-4 viscometer. The adhesion of the coatings to the substrate was evaluated by the lattice notch method in accordance with GOST 15140-78 "Paint-and-lacquer materials. Methods for determining adhesion".

To evaluate the interaction between the film former and aerosil nanoparticles, an FSM 1201 FT-IR spectrometer (OOO Infraspek, Russia) was used with a MATTR36 multiple total internal reflection violation attachment with a ZnSe prism and a PZO10 specular reflection attachment. The measurements were carried out in the spectral range 650–3950 cm^{-1} with a resolution of 4 cm^{-1} .

Resin was applied to aluminum foil substrates, which acted as a reference sample. Aerosil samples, which are ultrafine powder, were measured using the ATR method in the spectral range 650–4250 cm^{-1} with a resolution of 4 cm^{-1} without additional sample preparation.

The calculation of the optimal content of the filler was carried out according to the formula:

$$\varphi = \frac{\rho_{bulk}}{\rho_{искт} \left(\frac{h S_{sp} \rho_{искт}}{6} + 1 \right)^3}, \quad (5)$$

where S_{sp} is the specific surface area of the filler.

The specific surface area was determined using a PSKh-12 instrument.

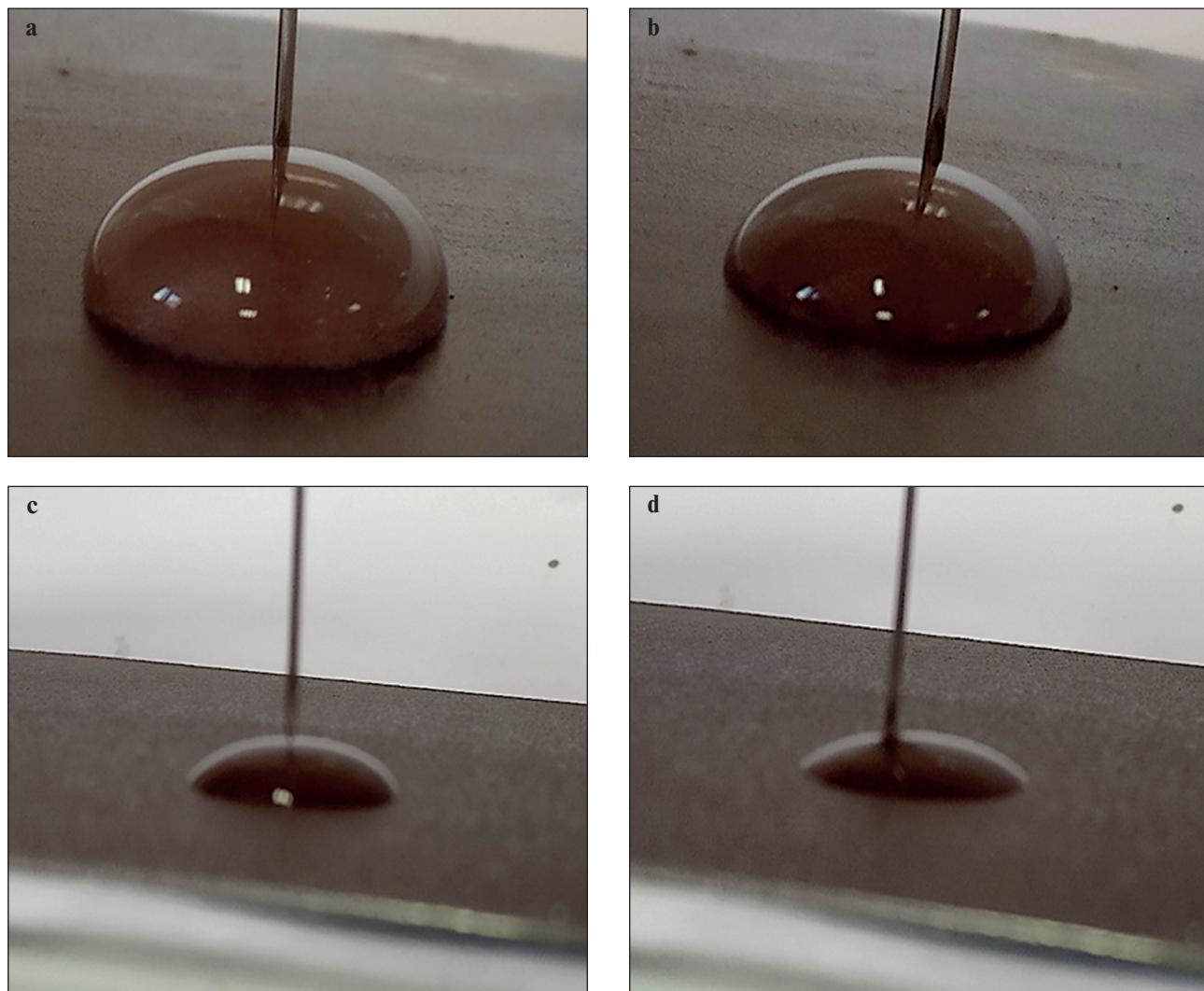


Fig. 1. Photo of a water drop on a metal surface: a, b – on a superhydrophobic surface; c, d – on the hydrophilic surface; a, c – leakage; b, d – outflow

RESULTS

Fig. 2 shows the dependence of the viscosity of the resin solution on its concentration in the solvent (xylene).

Representing the dependence of the viscosity of the polymer solution in semilogarithmic coordinates (Fig. 3), we obtain two intersecting lines. The point of intersection, projected onto the x-axis, will represent the critical concentration of the polymer in solution.

It has been established that the critical concentration of the polymer solution in xylene is 12% for highly chlorinated polyethylene resin HCPE, 20% for acrylic resin A-01, silicone resin SILRES® MSE100, acrylic resin DEGALAN (Fig. 3). For further studies, the concentration of resins in the solution was taken to be less than the critical one, since the practical concentration of the polymer in the solution should be lower than the critical one.

It has been established that the optimal content of Aerosil R 972 nanoparticles for acrylic resin A-01, high-chlorinated polyethylene resin HCPE is $V = 0.008$, for silicone resin SILRES® MSE100 – 0.009, for acrylic resin DEGALAN – 0.012. In Table 1 shows the contact angle values for various formulations.

Analysis of the data given in Table 1 indicate that coatings based on A-01 acrylic resins, DEGALAN® and high-chlorinated polyethylene resin HCPE do not provide super hydrophobic properties after wetting. The contact angle of wetting is less than 150 degrees and is 81–86 degrees (on a metal substrate) and 104–124 degrees (on a solution substrate). Coatings based on SILRES® MSE100 20% silicone resin, although having a higher contact angle, are also not superhydrophobic. The contact angle of wetting on metal and mortar substrates is less than 150 degrees.

The superhydrophobic effect was retained by coatings based on SILRES® MSE100 5% silicone resin and

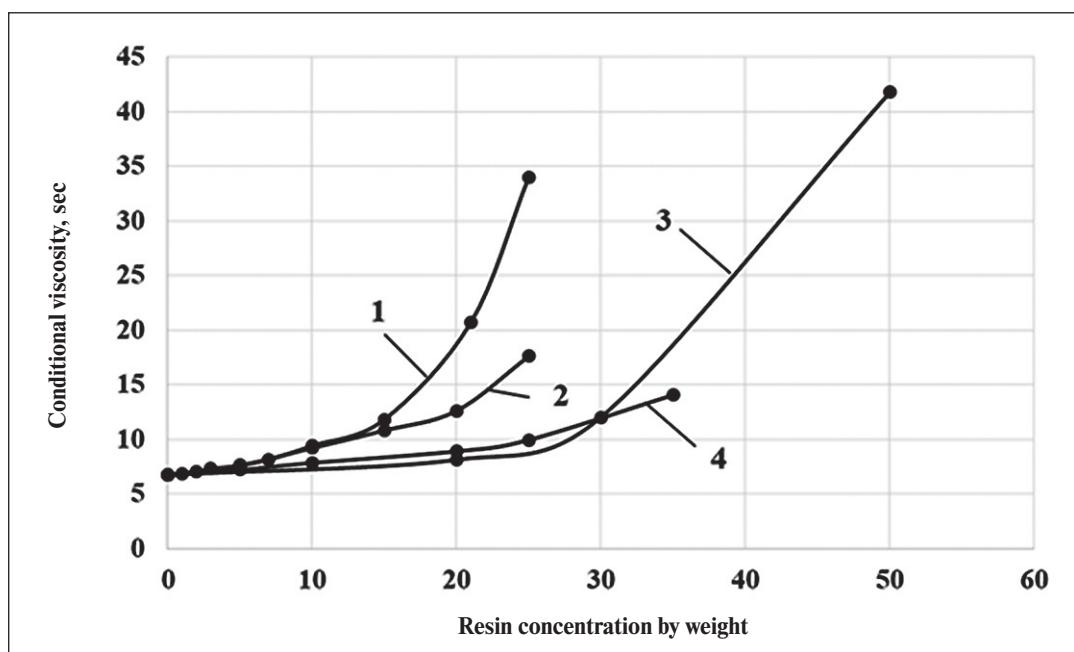


Fig. 2. The dependence of the nominal viscosity of the polymer solution on the concentration of the resin: 1 – highly chlorinated polyethylene resin HCPE; 2 – acrylic resin A-01; 3 – silicone resin SILRES® MSE100; 4 – acrylic resin DEGALAN

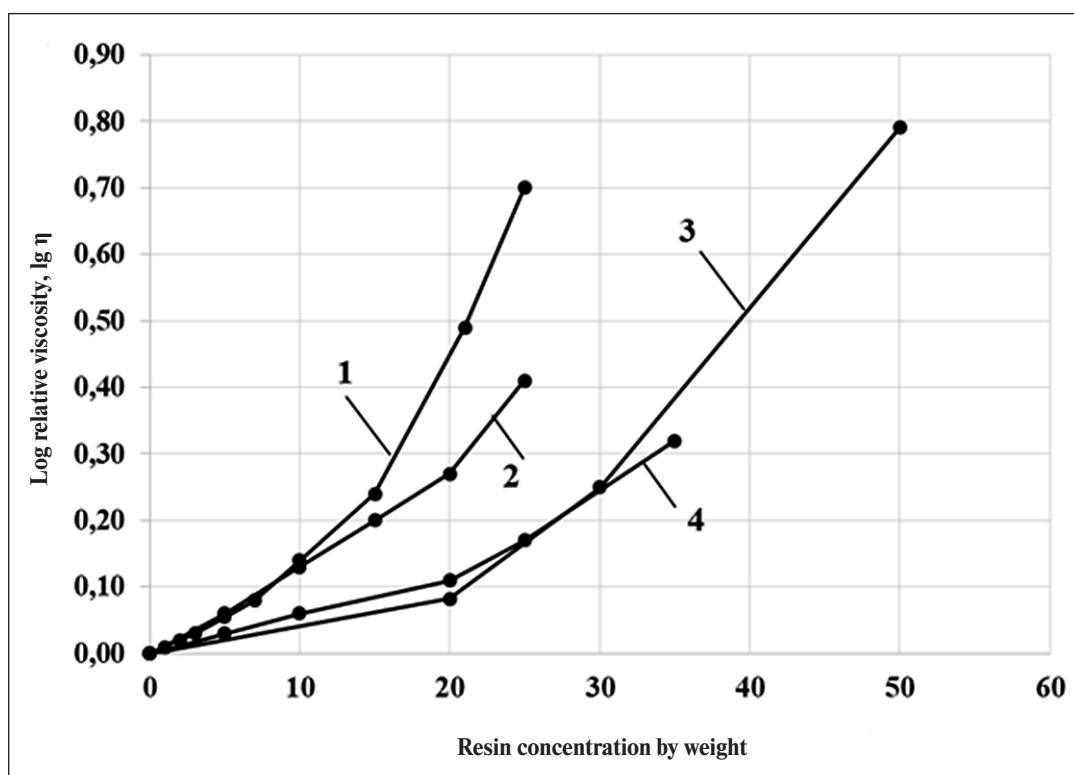


Fig. 3. The dependence of the viscosity of the polymer solution on the concentration of the resin in semi-logarithmic coordinates: 1 – high chlorine HCPE polyethylene resin; 2 – acrylic resin A-01; 3 – silicone resin SILRES® MSE100; 4 – acrylic resin DEGALAN

Table 1

The value of the contact angle on the anti-icing coating based on various resins

Resin type	Resin concentration, %	Volume content of filler	Contact angle (θ°), deg,*	
			on a mortar substrate	on a metal substrate
High chlorinated polyethylene resin HCPE	15	0.009	150 124	170 86
Acrylic A-01	20	0.008	151 103	175 81
DEGALAN® Acrylic resin DEGALAN®	20	0.012	152 110	154 83
Silicone resin SILRES® MSE100	20	0.009	152 104	176 104
Silicone resin SILRES® MSE100	5	0.009	160 151	—
Silicone resin SILRES® MSE100	10	0.004	162 153	—

Note. * Above the line are the values of the contact angle before wetting, under the line – after 72 hours of wetting

10% concentration – the wetting angle on the solution substrate was more than 150 deg. Adhesion of coatings to the substrate after wetting is 1 point.

Fig. 4 presents the results of spectroscopic studies of the organosilicon binder type SILRES MSE100 with and without the addition of aerosil, and for comparison, the IR transmission spectrum of aerosil is shown separately.

Analysis of the presented IR spectra shows that Aerosil powder is chemically pure (within the resolution of the method) silicon dioxide, which is characterized by the presence of vibrational modes at 810 and 1110 cm^{-1} . The first of the modes corresponds to the twisting vibrations of Si_2O , and the second can be reliably attributed to the stretching symmetric and asymmetric vibrations of the bridging oxygen of the Si–O–Si bonds.

The introduction of an aerosil additive into the structure of the SILRES MSE100 organosilicon binder does not lead to a significant change in its qualitative composition, which can be judged by almost identical IR transmission spectra (Fig. 4). In this case, new types of vibrations corresponding to the chemical bonding of SiO_2 and organosilicon are not observed, which, apparently, is due to the physical mechanism of interaction between aerosil and the binder. However, the decrease in the intensity of the absorption peaks at 1650 and 3640 cm^{-1} , as well as in the spectral range 1750–2000 cm^{-1} , observed in the IR spectra, allows us to conclude that aerosil nanoparticles have some effect on the SILRES MSE100 condensation process, in particular, on the removal from its structures are water, simple alcohols, and cyclic anhydrites.

The dependence of the wetting characteristics during the spreading of a drop on the surface of the coat-

ing was studied on the basis of the proposed composition. The values of the contact angles are presented in Table 2 and clearly confirm the presence of hysteresis on the surface.

At an angle of inclination of the metal plate of 10°, a drop of water from the superhydrophobic surface begins to roll down (Fig. 5).

In addition, a calculation was made of the force at which a drop of water rolls down an inclined surface. The volume of a water drop was 0.05 ml and was the same for different surfaces. In this case, its mass was determined in accordance with the formula

$$m = V\rho, \quad (6)$$

where ρ is the density of water.

Rolling occurs when the trailing edge of the drop breaks off. The drop separation condition is determined by the expression

$$F = mqsina, \quad (7)$$

where m is the mass of a water drop, kg;

α is rolling angle, deg;

F is tear-off force, n.

The force F is the sum of the adhesion values of a water drop and the friction force.

Table 3 shows the values of the force F for a hydrophilic and superhydrophobic surface.

A 3-fold decrease in the force of detachment of a drop from an anti-icing coating was revealed, which ensures an easier rolling of a drop of water from the surface.

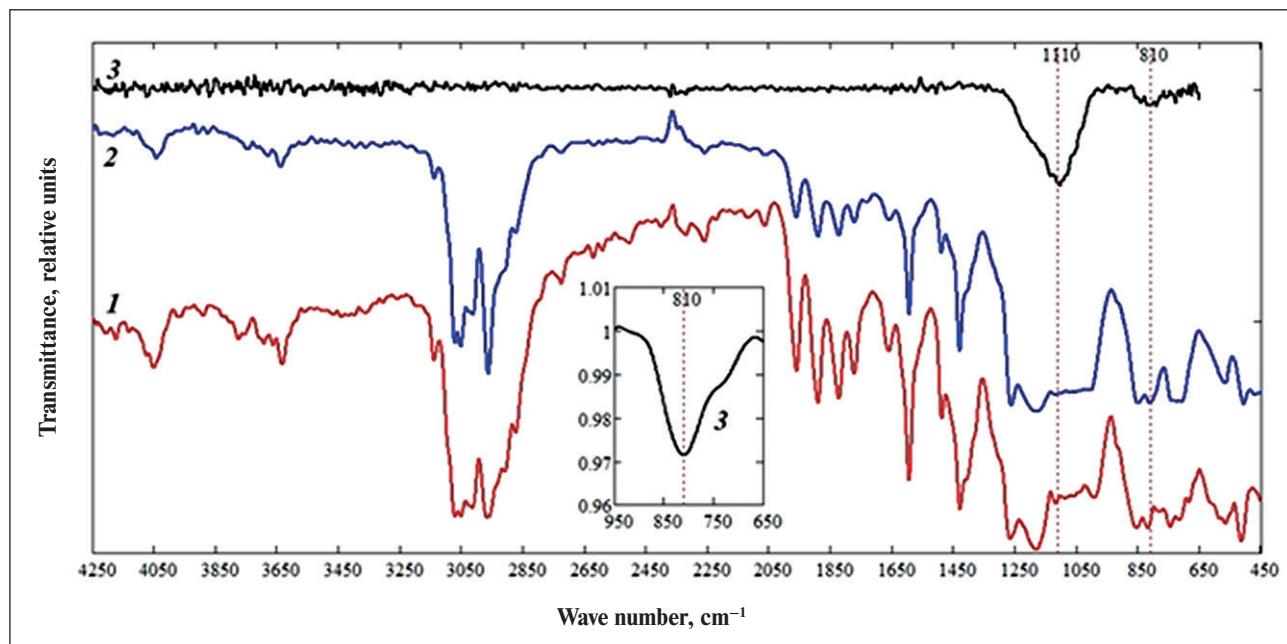


Fig. 4. IR transmission spectra: 1 – organosilicon binder SILRES MSE100; 2 – organosilicon binder with the addition of aerosil; 3 – aerosil

Table 2
Contact angle for water on a surface

Surface type	Static wetting angle	Off angle	Leak angle	Wetting hysteresis
silicone resin coating SILRES® MSE100	164	162.8	166.5	3.7
hydrophilic	25.4	21.1	45	23.9



Fig. 5. Photo of a water drop on the surface of an anti-icing coating on a metal surface: a – in its original state; b – after 1 second of rolling; c – after 2 seconds of rolling

Table 3
Rolling angle of a water drop from the surface

Surface type	Rolling angle, degree	Breakaway force, n
roofing corrugated sheets “MR-20” (hydrophilic surface)	31	$2.55 \cdot 10^{-4}$
MR-20 corrugated roofing sheets are treated with a composition based on SILRES® MSE100 silicone resin	10	$0.85 \cdot 10^{-4}$

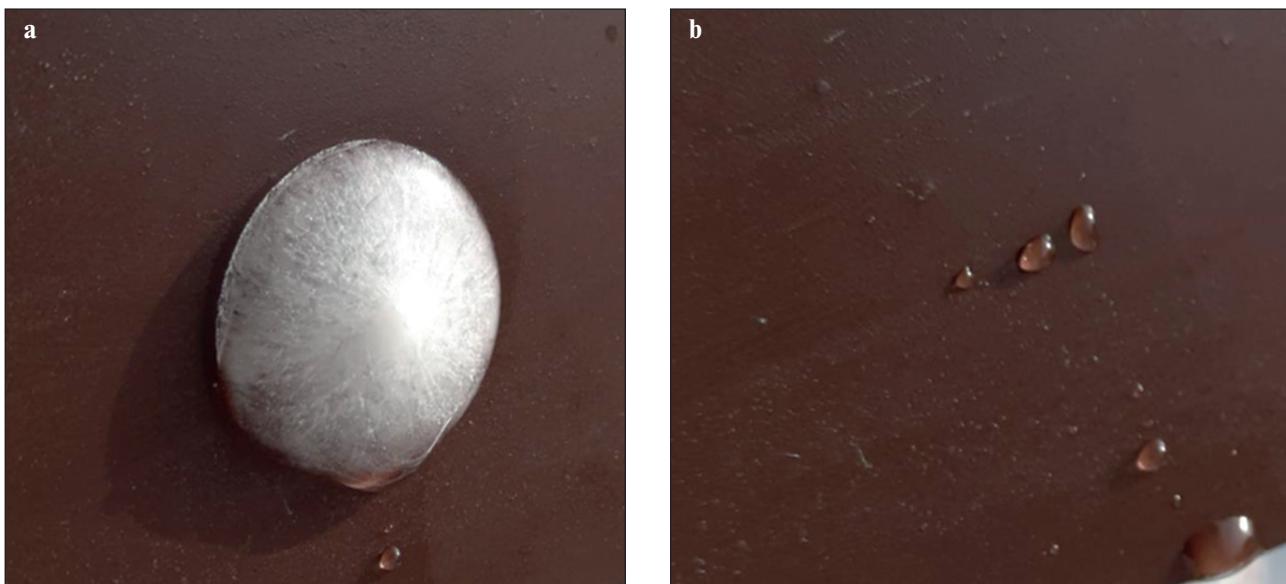


Fig. 6. Photo image of ice rolling off a superhydrophobic surface: a – the beginning of ice rolling; b – after rolling



Fig. 7. Photo of an image of ice rolling from a hydrophilic surface (freezing temperature -10°C)

It has been established that the removal of ice from a superhydrophobic surface at room temperature at a plate inclination angle of 90 degrees begins after 1 minute 55 seconds, and after 3 minutes the ice has fallen from the plate (Fig. 6). Removal of ice from the hydrophilic surface is not observed; after 6 minutes of being at room temperature, the ice melted (Fig. 7).

It was found that the amount of ice on the hydrophilic surface is 0.59 kg/m^2 , and on the surface treated with a composition based on SILRES® MSE100 silicone resin, it is 0.15 kg/m^2 .

CONCLUSIONS

An anti-icing coating composition based on 5% and 10% concentration SILRES® MSE100 silicone resin and R 972 aerosil nanoparticles has been developed. The composition is designed to protect building structures from icing. The results of the conducted studies indicate that the proposed composition forms a coating characterized by anti-icing properties that remain during operation.

REFERENCES

1. Shevchenko V.Ya., Shilova O.A., Kochina T.A., Barinova L.D., Belyi O.V. Resource saving and safety in transport through the introduction of environmentally friendly protective coatings. *Physics and chemistry of glass*. 2019; 45(1): 3–15. <https://doi.org/10.1134/S0132665119010074>
2. Solovyanchik L.V., Kondrashov S.V., Nagornaya V.S., Melnikov A.A. Features of obtaining anti-icing coatings. *Proceedings of VIAM*. 2018; 6: 77–98. <https://doi.org/10.18577/2307-6046-2018-0-6-77-98>
3. Liu J., Wang J., Mazzola L., Memon H., Barman T., Turnbull B. Development and evaluation of poly(dimethylsiloxane) based composite coatings for icephobic applications. *Surface and coatings technology*. 2018; 349: 980–985. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.06.066>

4. Rongxian Qiu, Zhongxin Li, Zhilin Wu. Enhanced anti-icing and anti-corrosion properties of wear-resistant superhydrophobic surfaces based on Al alloys. *Materials research express*. 2019; 6(4): article 045059. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/aatdf1>
5. Boinovich L.B. Superhydrophobic coatings are a new class of polyfunctional materials. *Bulletin of the Russian Academy of Sciences*. 2013; 8(1): 10-22. <https://doi.org/10.7868/S0869587313010039>
6. Kreder M.J., Alvarenga J., Kim P., Aizenberg J. Design of anti-icing surfaces: smooth, textured or slippery? *Nature Reviews Materials*. 2016;1(1): 15003. <https://doi.org/10.1038/natrevmats.2015.3>
7. Boinovich L.B., Emelianenko A.M. Hydrophobic materials and coatings: principles of creation, properties and application. *Advances in chemistry*. 2008; 77: 619-638). <https://doi.org/10.1070/RC2008v077n07ABEH003775>
8. Rajiv S., Kumaran S., Sathish, M. Long-term-durable anti-icing superhydrophobic composite coatings. *Journal of applied polymer science*. 2018;136(7): 47059. <https://doi.org/10.1002/app.47059>
9. Zheng Shunli, Bellido-Aguilar, Daniel Angel; Wu Xinghua. Durable Waterborne Hydrophobic Bio-Epoxy Coating with Improved Anti-Icing and Self-cleaning performance. *Acs sustainable chemistry & engineering*. 2019; 7(1): 641-649. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b04203>
10. Rongxian Qiu, Zhongxin Li, Zhilin Wu. Enhanced anti-icing and anti-corrosion properties of wear-resistant superhydrophobic surfaces based on Al alloys. *Materials research express*. 2019; 6(4): article 045059. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/aatdf1>
11. Piscitelli F., Tescione F., Mazzola L. On a simplified method to produce hydrophobic coatings for aeronautical applications. *Applied surface science*. 2019; 472(SI): 71-81. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.04.062>
12. Xinghua Wu, Silberschmidt Vadim V., Zhong-Ting Hu. When superhydrophobic coatings are icephobic: Role of surface topology. *Surface & Coatings technology*. 2019; 358: 207-214. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.11.039>
13. Boinovich L.B., Emelianenko A.M. Hydrophobic materials and coatings: principles of creation, properties and application. *Chemistry Advances*. 2008; 77(7): 619–638. <https://doi.org/10.1070/RC2008v077n07ABEH003775>
14. Loganina V.I. Study of the kinetics of freezing of a water drop on a superhydrophobic surface of coatings. *Bulletin of MGSU*. 2019;14(4):311-317. <https://doi.org/10.22227/1997-0935.2019.4.435-441>
15. Loganina V.I., Kislytsyna S.N., Sergeeva K.A. Comparative evaluation of ice adhesion to superhydrophobic and hydrophilic coatings. *Izvestiya vuzov. Construction*.2019;4: 28-34.
16. Zhang H.Y., Yang Y.L., Pan J.F. Compare study between icephobicity and superhydrophobicity. *Physica b-condensed matter*. 2019;556:118-130. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2018.12.014>
17. Nosonovsky M., Bhushan B. Superhydrophobic Surfaces and Emerging Applications: Nonadhesion, Energy, Green Engineering. *Current opinions coll. interface sci.* 2009; 14: 270–280. <https://doi.org/10.1016/j.cocis.2009.05.004>
18. Venkateswara Rao A., Latthe S.S., Nadargi D.Y., Hirashima H., Ganesan V. Preparation of MTMS based transparent superhydrophobic silica films by sol-gel method. *J. colloid interf. Sci.* 2009; 332(2):484–490. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2009.01.012>
19. Shilova O.A., Proskurina O.I., Antipov V.N., Khamova T.V., Esipova N.E., Pugachev K.E., Ladilina E.Yu., Kruchinina I.Yu. Sol-gel synthesis and hydrophobic properties of anti-friction coatings for use in high-speed mini-turbo generators. *Physics and Chemistry of Glass*. 2014; 40(3): 419–425.
20. Shen Yizhou, Wu Yu, Tao Jie. Spraying Fabrication of Durable and Transparent Coatings for Anti Icing Application: Dynamic Water Repellency, Icing Delay, and Ice Adhesion. *Acs applied materials & interfaces*. 2019; 1: 3590-3598. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b19225>

INFORMATION ABOUT THE AUTHOR

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

Svetlana N. Kislytsyna – Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor, Department of Technology of Building Materials and Woodworking, Penza State University of Architecture and Construction, Penza, Russia, kislitsyna_sn@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-5177-2890>

Evgenia V. Tkach – Dr. Sci. (Eng.), Professor, Department of Building Materials Science, National Research Moscow State University of Civil Engineering, Moscow, Russia, <https://orcid.org/0000-0003-2132-4971>

Irina V. Stepina – Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor, Department of Building Materials Science, National Research Moscow State University of Civil Engineering, Moscow, Russia, <https://orcid.org/0000-0002-5358-2935>

CONTRIBUTION OF THE AUTHORS

Valentina I. Loganina – scientific management, preparation of samples, determination of the specific surface, collection, analysis and processing of the results, writing the article.

Svetlana N. Kislitsyna – estimation of the wetting angle, wetting hysteresis.

Evgenia V. Tkach – calculation of the force of rolling a drop of water.

Irina V. Stepina – literature review.

The authors declare no conflicts of interests.

The article was submitted 07.04.2023; approved after reviewing 05.05.2023; accepted for publication 06.06.2023.

Антиобледенительное покрытие на основе силиконовой смолы SILRES® MSE100

Валентина Ивановна Логанина^{1*} , Светлана Николаевна Кислицина¹ , Евгения Владимировна Ткач² ,
Ирина Васильевна Степина² 

¹ Пензенский государственный архитектурно-строительный университет, Пенза, Россия

² Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет, Москва, Россия

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

АННОТАЦИЯ: Введение. Исследование направлено на получение антиобледенительного покрытия для строительных конструкций путем создания гидрофобного поверхностного слоя, которое регулируется поверхностной энергией и топографией поверхности. **Материалы и методы.** В работе применяли акриловые смолы A-01 и DEGALAN®, высокочлорированную полиэтиленовую смолу HCPE и силиконовую смолу SILRES® MSE 100. В качестве наполнителя применяли наночастицы аэросила марки R 972. Антиобледенительные свойства оценивали по краевому углу смачивания капли воды с покрытием, статическому и динамическому углу смачивания, гистерезису смачивания, адгезии льда к супергидрофобной поверхности.

Результаты и обсуждения. Выявлено, что покрытия на основе акриловых смол A-01, DEGALAN®, высокочлорированной полиэтиленовой смолы HCPE и силиконовой смолы SILRES® MSE100 20%-ной концентрации не обеспечивают супергидрофобных свойств. Супергидрофобный эффект сохранили покрытия на основе силиконовой смолы SILRES® MSE100 5% и 10%-ной концентрации. Сила отрыва капли с покрытия на основе силиконовой смолы SILRES® MSE100 10%-ной концентрации в 3 раза меньше, что обеспечивает более легкое скатывание капли воды с поверхности и ее антиобледенительные свойства. Количество льда на необработанной поверхности составляет 0,59кг/м², а на поверхности, обработанной составом на основе силиконовой смолы SILRES® MSE100, – 0,15кг/м². **Выводы.** Разработан состав антиобледенительного покрытия на основе силиконовой смолы SILRES® MSE100. Предлагаемый состав образует покрытие, характеризующееся антиобледенительными свойствами, сохраняющимися в процессе эксплуатации.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: супергидрофобное покрытие, наночастицы аэросила, краевой угол смачивания, антиобледенительные свойства, замораживание, адгезия.

БЛАГОДАРНОСТИ: Исследование выполнено при финансовой поддержке НИУ МГСУ в рамках конкурса 2023 года на проведение фундаментальных и прикладных исследований (НИР/НИОКР) научными коллективами организаций – членов и стратегических партнеров Отраслевого консорциума «Строительство и архитектура» (договор № ПГУАС/К-23) в целях выполнения Программы развития НИУ МГСУ на 2021–2030 годы в рамках реализации Программы стратегического академического лидерства «Приоритет-2030[ПW1]».

ДЛЯ ЦИТИРОВАНИЯ: Логанина В.И., Кислицина С.Н., Ткач Е.В., Степина И.В. Антиобледенительное покрытие на основе силиконовой смолы SILRES® MSE100 // Нанотехнологии в строительстве. 2023. Т. 15, № 3. С. 211–219. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2023-15-3-211-219>. – EDN: CYPVCS.

ВВЕДЕНИЕ

Образование сосулек на скатных крышах домов и последующее их падение может приводить к тяжелым и трагическим последствиям. Для защиты строительных конструкций и сооружений находят применение сверхгидрофобные покрытия. На отечественном рынке представлены различные составы антиобледенительных покрытий [1–3].

Назначение антиобледенительных покрытий заключается в снижении адгезии льда с поверхностью. Такие покрытия существенно уменьшают намораживание и обеспечивают быстрый сход льда при повторяющихся циклах замерзания – оттаивания [4–6].

Несмотря на большое количество предлагаемых составов, проблема борьбы с обледенением остается актуальной. Некоторые антиобледенительные покрытия обладают низким сцеплением со льдом, од-

нако покрытия не сохраняют антиобледенительных свойств в течение длительного срока [7–10].

Адгезионная прочность льда к покрытию является функцией его поверхностной энергии [11,12]. При возрастании разности между значениями поверхностного натяжения $\sigma_{\text{в}}$ воды и поверхностного натяжения σ_{kp} покрытия растекаемость воды по поверхностному слою покрытия уменьшается, что приводит к сокращению площади контакта между замерзшей водой и покрытием и, как следствие этого, к уменьшению адгезии льда к покрытию [13–15].

У большинства полимерных материалов адгезия со льдом составляет более 0,100 МПа. Практика показывает, что для борьбы с обледенением следует использовать полимеры, термодинамические характеристики которых отвечают следующим требованиям: $\sigma_{\text{kp}} < 25 \text{ мДж/м}^2$, контактный угол смачивания водой более 90° . В этом случае адгезионная прочность льда к поверхности не будет превышать 0,030 МПа.

Реальные поверхности имеют шероховатость. При полном смачивании жидкости неровностей поверхности значение угла смачивания θ' определяется уравнением Вензеля:

$$\cos\theta' = r\cos\theta, \quad (1)$$

где r – шероховатость поверхности, которая определяется как отношение истинной и кажущейся площадей поверхности.

При гетерогенном режиме смачивания капля жидкости смачивает не всю поверхность, а лишь вершины рельефа поверхности. Величина угла смачивания определяется уравнением Касси–Бакстера:

$$\cos\theta' = -1 + \Phi_s(\cos\theta + 1), \quad (2)$$

где Φ_s – доля площади поверхности, контактирующая с каплей воды.

Следовательно, супергидрофобные поверхности должны иметь малую долю площади поверхности, контактирующей с поверхностью капли воды. Таким образом, механизм антиобледенительного действия непосредственно связан с гидрофобностью поверхностного слоя, которая регулируется поверхностной энергией и топографией поверхности [16–20].

Перспективным является применение в качестве наполнителя наночастиц гидрофобного аэросила R-972, который имеет поверхностные гидрофобные метильные группы.

Исходя из вышеизложенного, разработка рецептуры антиобледенительного состава заключалась в выборе связующего и наполнителя и их оптимального содержания. При этом исходили из получения топографии поверхности покрытия, обеспечивающей гетерогенный режим смачивания.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В работе применяли акриловые смолы A-01, DEGALAN®, высокохлорированную полиэтиленовую смолу НСРЕ и силиконовую смолу SILRES® MSE100. В качестве наполнителя применяли аэросил марки R 972 с плотностью $\rho = 2360 \text{ кг/м}^3$, размерами частиц 16 нм и удельной поверхностью $S_{\text{уд}} = 12\,000 \text{ м}^2/\text{кг}$.

Степень гидрофобности оценивали по величине краевого угла смачивания (θ°) капли воды с покрытием. Краевой угол смачивания определяли методом проекции капли. Каплю жидкости на горизонтальной исследуемой поверхности проецировали на экран и по рисунку определяли угол θ по высоте (h) капли и радиусу r площади контакта капли с исследуемой поверхностью (r) по формуле:

$$\text{при } \theta < 90^\circ \\ \cos\theta = (r^2 - h^2) / (r^2 + h^2), \quad (3)$$

$$\text{при } \theta > 90^\circ \\ \cos\theta = (1-h)/r. \quad (4)$$

Дополнительно краевой угол смачивания определяли после увлажнения покрытий в течение 72 ч.

Для характеристики антиобледенительных свойств покрытий в работе применяли значение статического и динамического (наступающего и отступающего) краевого угла смачивания, а также гистерезис смачивания, для чего измеряли углы натекания $\theta_{\text{нат}}$ и углы оттекания $\theta_{\text{от}}$. Динамический краевой угол смачивания определяли методом лежащей капли. Для этого каплю воды помещали на поверхность покрытия с помощью шприца, диаметр капли составлял от 2 до 5 мм. Во время измерения натекающего угла ($\theta_{\text{нат}}$) игла шприца оставалась в капле на протяжении всего опыта. Оттекающий угол ($\theta_{\text{от}}$) измеряли при уменьшении размера капли за счет всасывания воды через шприц (рис. 1). По разнице между натекающим углом и оттекающим углом определялся гистерезис смачивания.

Методика определения критического угла, при котором капля воды с наклонной поверхности начинала скатываться, заключалась в следующем. Капля воды помещалась на металлическую пластину, которая постепенно начинала наклоняться. В качестве подложек использовались металлические пластины профнастила кровельного «MR-20» с полимерным покрытием. Состав антиобледенительного покрытия был нанесен на пластину, после отверждения которого на поверхность носилась капля воды. Статический краевой угол смачивания определялся методом лежащей капли по формуле (4).

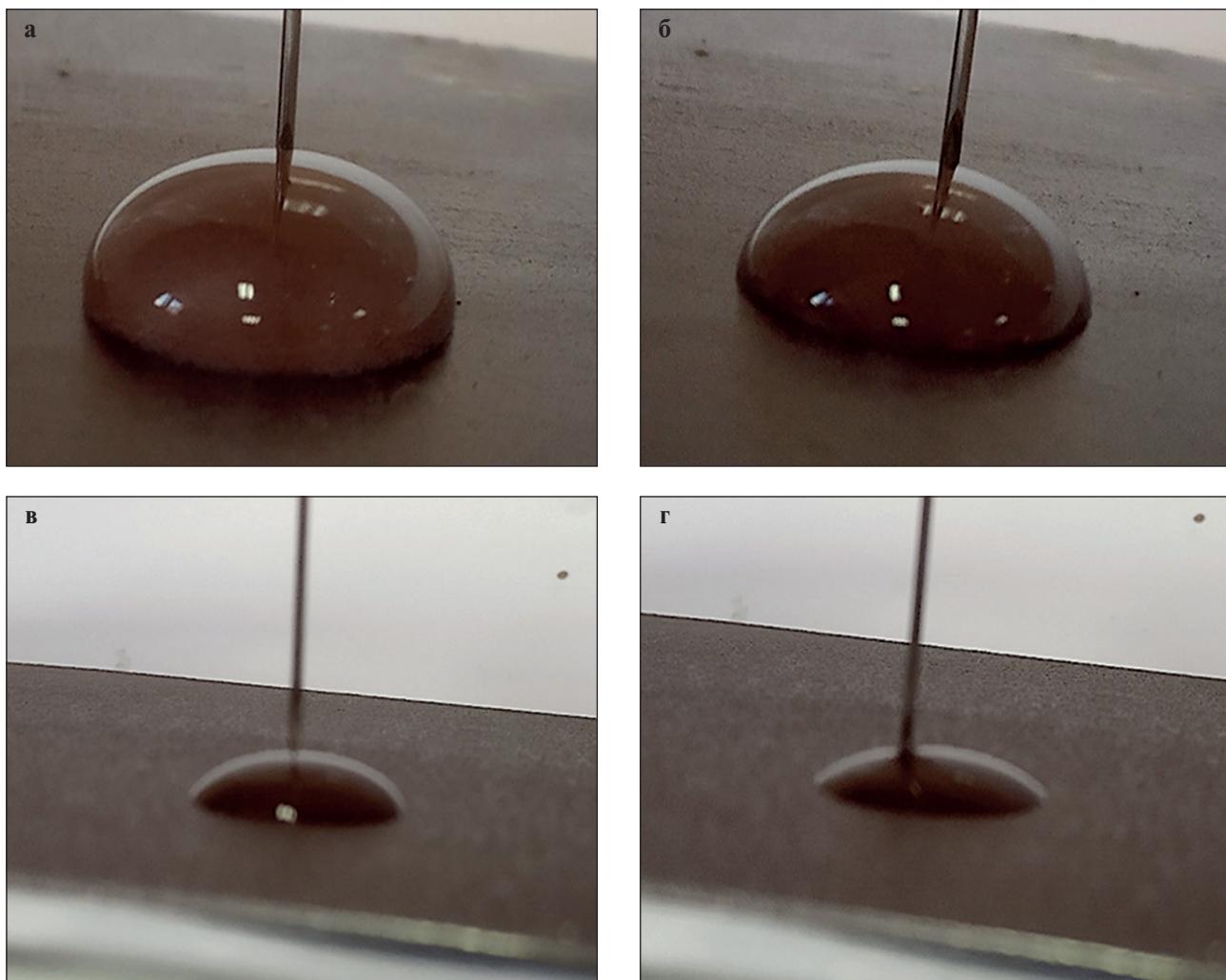


Рис. 1. Фото капли воды на металлической поверхности: а, б – на супергидрофобной поверхности; в, г – на гидрофильной поверхности; а, в – натекание; б, г – оттекание

Условную вязкость раствора полимера определяли с помощью вискозиметра ВЗ-4. Адгезию покрытий к подложке оценивали методом решетчатого надреза в соответствии с ГОСТ 15140-78 «Материалы лакокрасочные. Методы определения адгезии».

Для оценки взаимодействия пленкообразователя и наночастиц аэросила были применяли ИК фурье-спектрометр ФСМ 1201 (ООО «Инфраспек», Россия) с использованием приставки многократного нарушения полного внутреннего отражения МНПВО36 с призмой ZnSe и приставки зеркального отражения ПЗО10. Измерения проводились в спектральном диапазоне 650–3950 см⁻¹ с разрешением 4 см⁻¹. При этом осуществлялась подготовка образцов, заключающаяся в нанесении смолы на подложки из алюминиевой фольги, которая выступала в качестве образца сравнения. Образцы аэросила, представляющие собой ультрадисперсный порошок,

измерялись в рамках метода МНПВО в спектральном диапазоне 650–4250 см⁻¹ с разрешением 4 см⁻¹ – без дополнительной пробоподготовки.

Расчет оптимального содержания наполнителя производился по формуле:

$$\varphi = \frac{\rho_{\text{нас}}}{\rho_{\text{ист}} \left(\frac{\hbar S_{\text{уд}} \rho_{\text{ист}}}{6} + 1 \right)^3}, \quad (5)$$

где $S_{\text{уд}}$ – удельная поверхность наполнителя. Удельная поверхность наполнителя определялась с помощью прибора ПСХ-12.

РЕЗУЛЬТАТЫ

На рис. 2 представлена зависимость вязкости раствора смол от его концентрации в растворителе (ксилол).

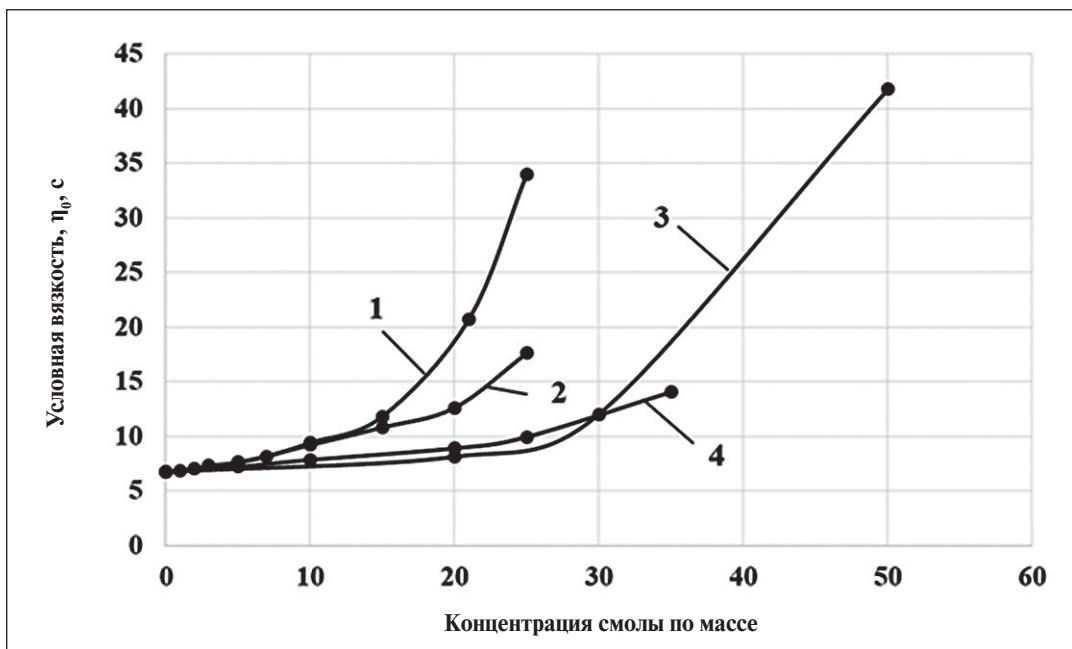


Рис. 2. Зависимость условной вязкости раствора полимера от концентрации смолы:
1 – высокохлорированная полиэтиленовая смола HCPE; 2 – акриловая смола A-01;
3 – силиконовая смола SILRES® MSE 100; 4 – акриловая смола DEGALAN

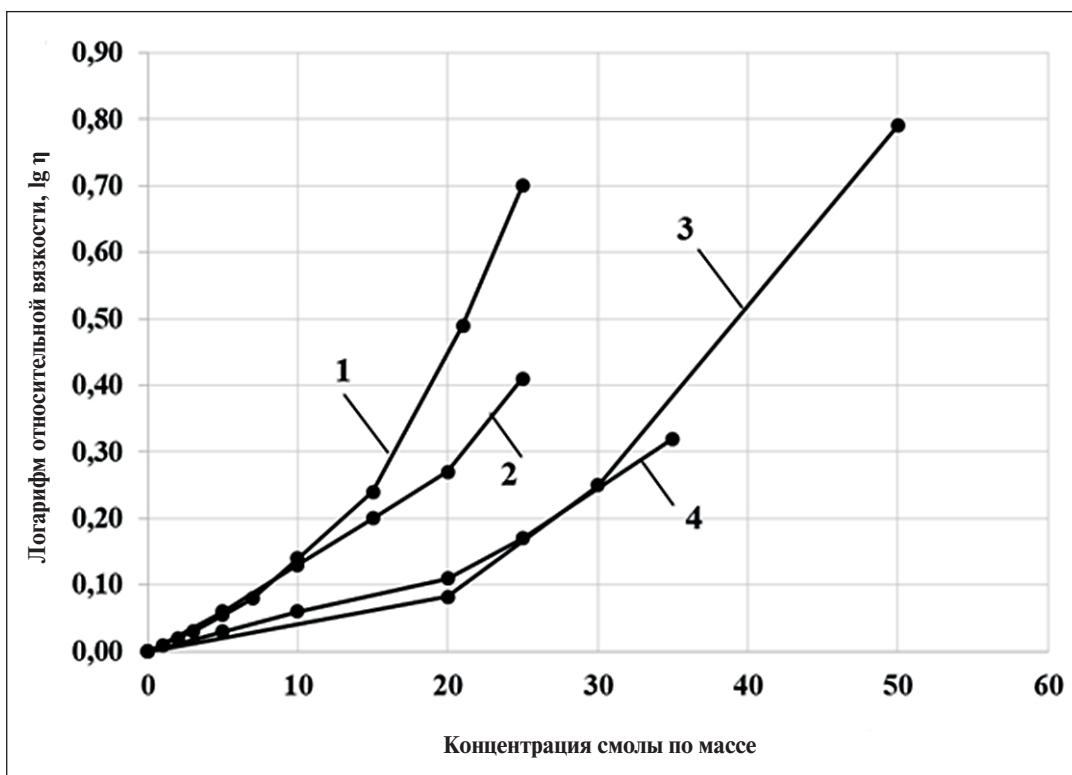


Рис. 3. Зависимость вязкости раствора полимера от концентрации смолы в полулогарифмических координатах: 1 – высокохлорированная полиэтиленовая смола HCPE;
2 – акриловая смола A-01; 3 – силиконовая смола SILRES® MSE 100; 4 – акриловая смола DEGALAN

Представив зависимость вязкости раствора полимера в полулогарифмических координатах (рис. 3), получим две пересекающиеся линии. Точка пересечения, спроектированная на ось абсцисс, будет представлять собой критическую концентрацию полимера в растворе.

Установлено, что критическая концентрация раствора полимера в ксиоле составляет для высокочлорированной полиэтиленовой смолы HCPE 12%, для акриловой смолы А-01, силиконовой смолы SILRES® MSE 100, акриловой смолы DEGALAN – 20% (рис. 3). Для дальнейших исследований принимали концентрацию смол в растворе меньше, чем критическую, так как практически применяемая концентрация полимера в растворе должна быть ниже критической.

Установлено, что оптимальное содержание наполнителя аэросила R 972 для акриловой смолы А-01, высокочлорированной полиэтиленовой смолы HCPE составляет V = 0,008, для силиконовой смолы SILRES® MSE 100 – 0,009, для акриловой смолы DEGALAN – 0,012.

В табл. 1 представлены значения краевого угла смачивания для различных составов.

Анализ данных, приведенных в табл. 1, свидетельствуют, что покрытия на основе акриловых смол А-01, DEGALAN® и высокочлорированной полиэтиленовой смолы HCPE после увлажнения не обеспечивают супергидрофобных свойств. Краевой угол смачивания менее 150 град и составляет 81–86 град (на металлической подложке) и 104–124 град (на растворной подложке). Покрытия на основе сили-

коновой смолы SILRES® MSE100 20%-ной концентрации, хотя и обладают более высоким краевым углом смачивания, однако также не обладают супергидрофобностью. Краевой угол смачивания на металлической и растворной подложках менее 150 град. Супергидрофобный эффект сохранили покрытия на основе силиконовой смолы SILRES® MSE100 5%-ной и 10%-ной концентрации – краевой угол смачивания на растворной подложке более 150 град. Адгезия покрытий к подложке после увлажнения составляет 1 балл.

На рис. 4 представлены результаты спектроскопических исследований кремнийорганического связующего типа SILRES MSE100 с добавкой аэросила и без нее, а также для сопоставления отдельно приведен ИК-спектр пропускания аэросила.

Анализ представленных ИК-спектров показывает, что порошок аэросила является химически чистым (в рамках разрешения метода) диоксидом кремния, для которого характерно наличие колебательных мод при 810 и 1110 cm^{-1} . Первая из мод отвечает скручивающим колебаниям Si_2O , а вторая может быть достоверно отнесена к валентным симметричным и асимметричным колебаниям мостикового кислорода Si—O—Si связей. Введение добавки аэросила в структуру кремнийорганического связующего SILRES MSE 100 не приводит к значительному изменению его качественного состава, о чем можно судить по практически идентичным ИК-спектрам пропускания (рис. 4). При этом новые типы колебаний, отвечающие химическому связыванию SiO_2 и кремнийорганики, не наблюдаются, что, по всей видимости, обусловлено

Таблица 1

Значение краевого угла смачивания на антиобледенительном покрытии на основе различных смол

Вид смолы	Концентрация смолы, %	Объемное содержание наполнителя	Угол смачивания (θ°), град,*	
			на растворной подложке	на металлической подложке
Высокочлорированная полиэтиленовая смола HCPE	15	0,009	150 124	170 86
Акриловая А-01	20	0,008	151 103	175 81
Акриловая смола DEGALAN®	20	0,012	152 110	154 83
Силиконовая смола SILRES® MSE100	20	0,009	152 104	176 104
Силиконовая смола SILRES® MSE100	5	0,009	160 151	–
Силиконовая смола SILRES® MSE100	10	0,004	162 153	–

Примечание. * Над чертой приведены значения краевого угла смачивания до увлажнения, под чертой – после 72 часов увлажнения

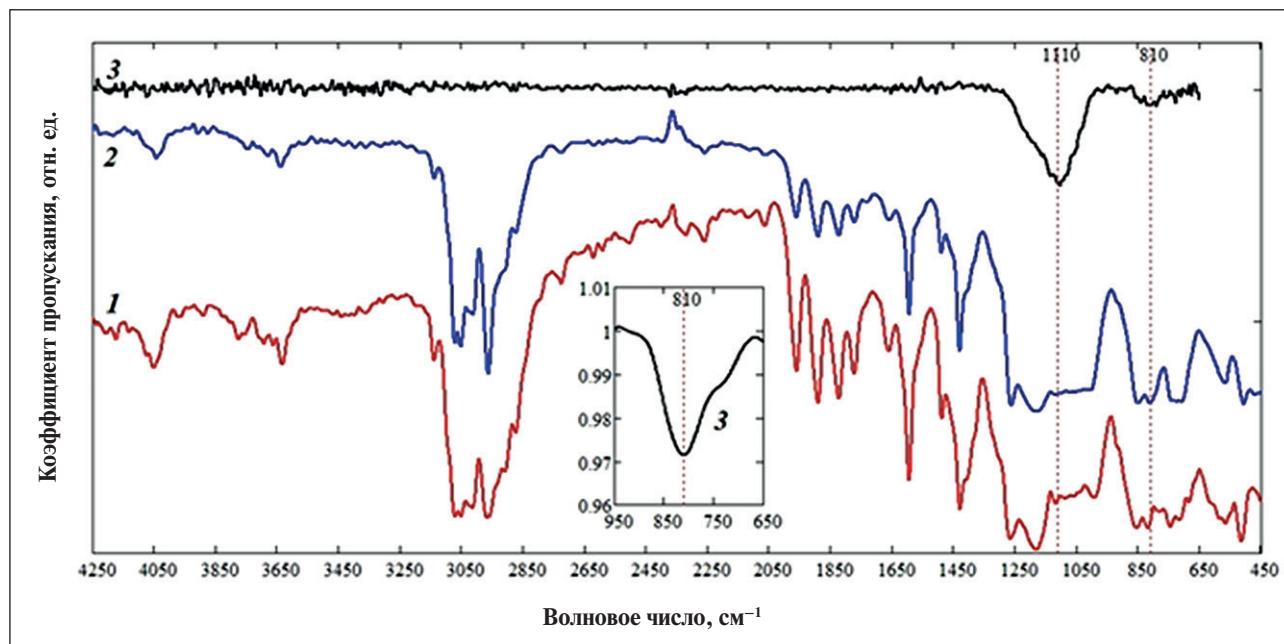


Рис. 4. ИК-спектры пропускания: 1 – кремнийорганического связующего SILRES MSE100; 2 – кремнийорганического связующего с добавкой аэросила; 3 – аэросила

физическим механизмом взаимодействия аэросила и связующего. Однако наблюдаемое на ИК-спектрах уменьшение интенсивности пиков поглощения при 1650 и 3640 см^{-1} , а также в спектральном диапазоне 1750 – 2000 см^{-1} позволяет сделать вывод о некотором влиянии наночастиц аэросила на процесс конденсаций SILRES MSE100, в частности, на удаление из его структуры воды, простых спиртов, а также циклических ангидритов.

Исследовалась зависимость характеристик смачивания в процессе растекания капли на поверхности покрытия на основе предложенного состава. Значения краевых углов представлены в табл. 2 и явно подтверждают наличие гистерезиса на поверхности.

При угле наклона металлической пластины 10° капля воды с покрытия на основе силиконовой смолы SILRES® MSE100 начинает скатываться (рис. 5).

Дополнительно был проведен расчет силы, при которой капля воды скатывается с наклонной поверхности. Объем капли воды составлял 0,05 мл

и был одинаковым для различных поверхностей. В этом случае ее масса определялась в соответствии с формулой

$$m = V\rho, \quad (6)$$

где ρ – плотность воды.

Скатывание происходит, когда отрывается задний край капли. Условие отрыва капли определяется выражением

$$F = mgsina, \quad (7)$$

где m – масса капли воды, кг;

α – угол скатывания, град;

F – усилие отрыва, н.

Усилие F является суммой величин адгезии капли воды и силы трения.

В табл. 3 приведены значения силы F для гидрофильной и супергидрофобной поверхности.

Таблица 2
Краевой угол для воды на поверхности

Тип поверхности	Статический угол смачивания	Угол оттекания, град	Угол натекания, град	Гистерезис смачивания
покрытие на основе силиконовой смолы SILRES® MSE100	164	162,8	166,5	3,7
гидрофильная	25,4	21,1	45	23,9

СТРОИТЕЛЬНОЕ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ



Рис. 5. Фото капли воды на поверхности антиобледенительного покрытия на металлической поверхности:
а – в исходном состоянии; б – через 1 сек скатывания; в – через 2 сек скатывания

Таблица 3
Угол скатывания капли воды с поверхности

Тип поверхности	Угол скатывания, град	Сила отрыва, н
пластины профнастила кровельного «MR-20» (гидрофильная поверхность)	31	$2,55 \cdot 10^{-4}$
пластины профнастила кровельного «MR-20» обработаны составом на основе силиконовой смолы SILRES® MSE100	10	$0,85 \cdot 10^{-4}$

Выявлено уменьшение в 3 раза силы отрыва капли с антиобледенительного покрытия, что обеспечивает более легкое скатывание капли воды с поверхности.

Установлено, что удаление льда с супергидрофобной поверхности при комнатной температуре при угле наклона пластины 90 град начинается через 1 минуту 55 сек, а через 3 минуты лед падает

с пластины (рис. 6). Удаление льда с гидрофильной поверхности не наблюдается, через 6 минут нахождения при комнатной температуре лед растворяется (рис. 7).

Выявлено, что количество льда на гидрофильной поверхности составляет $0,59 \text{ кг}/\text{м}^2$, а на поверхности, обработанной составом на основе силиконовой смолы SILRES® MSE100, – $0,15 \text{ кг}/\text{м}^2$.

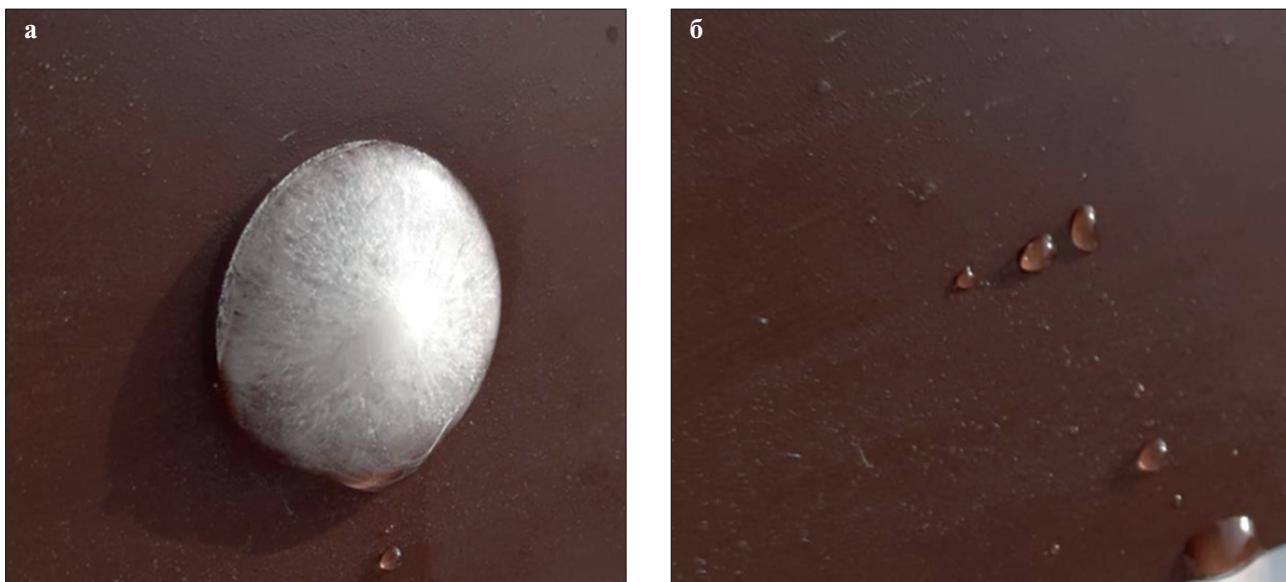


Рис. 6. Фото изображения скатывания льда с поверхности, обработанной составом на основе силиконовой смолы SILRES® MSE100: а – начало скатывания льда; б – после скатывания



Рис. 7. Фото изображения скатывания льда с гидрофильной поверхности (температура замораживания -10°C)

ВЫВОДЫ

Разработан состав антиобледенительного покрытия на основе силиконовой смолы SILRES® MSE100 5%-ной и 10%-ной концентрации и наночастиц аэросила марки R 972. Состав предназначен для защиты строительных конструкций от обледенения. Результаты проведенных исследований свидетельствуют, что предлагаемый состав образует покрытие, характеризующееся антиобледенительными свойствами, сохраняющимися в процессе эксплуатации.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Шевченко В.Я., Шилова О.А., Кочина Т.А., Баринова Л.Д., Белый О.В. Ресурсосбережение и безопасность на транспорте за счет внедрения экологически безопасных защитных покрытий. *Физика и химия стекла*. 2019. 45(1). 3-15. <https://doi.org/10.1134/S0132665119010074>
2. Соловьянчик Л.В., Кондрашов С.В., Нагорная В.С., Мельников А.А. Особенности получения антиобледенительных покрытий. *Труды ВИАМ*. 2018. 6. 77–98. <https://doi.org/10.18577/2307-6046-2018-0-6-77-98>
3. Liu J., Wang J., Mazzola L., Memon H., Barman T., Turnbull B. Development and evaluation of poly(dimethylsiloxane) based composite coatings for icephobic applications. *Surface and coatings technology*. 2018; 349: 980–985. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.06.066>
4. Rongxian Qiu, Zhongxin Li, Zhilin Wu. Enhanced anti-icing and anti-corrosion properties of wear-resistant superhydrophobic surfaces based on Al alloys. *Materials research express*. 2019; 6(4): article 045059. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/aatdf1>
5. Бойнович Л.Б. Супергидрофобные покрытия – новый класс полифункциональных материалов. *Вестник Российской АН*. 2013. 8(1). 10-22. <https://doi.org/10.7868/S0869587313010039>
6. Kreder M.J., Alvarenga J., Kim P., Aizenberg J. Design of anti-icing surfaces: smooth, textured or slippery? *Nature Reviews Materials*. 2016;1(1): 15003. <https://doi.org/10.1038/natrevmats.2015.3>
7. Бойнович Л.Б., Емельяненко А.М. Гидрофобные материалы и покрытия: принципы создания, свойства и применение. *Успехи химии*. 2008. 77. 619–638. <https://doi.org/10.1070/RC2008v077n07ABEH003775>
8. Rajiv S., Kumaran S., Sathish, M. Long-term-durable anti-icing superhydrophobic composite coatings. *Journal of applied polymer science*. 2018;136(7): 47059. <https://doi.org/10.1002/app.47059>
9. Zheng Shunli, Bellido-Aguilar, Daniel Angel; Wu Xinghua. Durable Waterborne Hydrophobic Bio-Epoxy Coating with Improved Anti-Icing and Self-cleaning performance. *Acs sustainable chemistry & engineering*. 2019; 7(1): 641-649. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b04203>
10. Rongxian Qiu, Zhongxin Li, Zhilin Wu. Enhanced anti-icing and anti-corrosion properties of wear-resistant superhydrophobic surfaces based on Al alloys. *Materials research express*. 2019; 6(4): article 045059. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/aatdf1>
11. Piscitelli F., Tescione F., Mazzola L. On a simplified method to produce hydrophobic coatings for aeronautical applications. *Applied surface science*. 2019; 472(SI): 71-81. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.04.062>
12. Xinghua Wu, Silberschmidt Vadim V., Zhong-Ting Hu. When superhydrophobic coatings are icephobic: Role of surface topology. *Surface & Coatings technology*. 2019; 358: 207-214. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.11.039>
13. Boinovich L.B., Emelianenko A.M. Hydrophobic materials and coatings: principles of creation, properties and application. *Chemistry Advances*. 2008; 77(7): 619–638. <https://doi.org/10.1070/RC2008v077n07ABEH003775>

СТРОИТЕЛЬНОЕ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ

14. Логанина В.И. Исследование кинетики замерзания капли воды на супергидрофобной поверхности покрытий. *Вестник МГСУ*. 2019. 14(4). 311–317. <https://doi.org/10.22227/1997-0935.2019.4.435-441>
15. Логанина В.И., Кислицына С.Н., Сергеева К.А. Сравнительная оценки адгезии льда к супергидрофобным и гидрофильтральным покрытиям. *Известия вузов. Строительство*. 2019. 4. 28–34.
16. Zhang H.Y., Yang Y.L., Pan J.F. Compare study between icephobicity and superhydrophobicity. *Physica b-condensed matter*. 2019;556: 118-130. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2018.12.014>
17. Nosonovsky M., Bhushan B. Superhydrophobic Surfaces and Emerging Applications: Nonadhesion, Energy, Green Engineering. *Current opinions coll. interface sci.* 2009; 14: 270–280. <https://doi.org/10.1016/j.cocis.2009.05.004>
18. Venkateswara Rao A., Latthe S.S., Nadargi D.Y., Hirashima H., Ganesan V. Preparation of MTMS based transparent superhydrophobic silica films by sol-gel method. *J. colloid interf. Sci.* 2009; 332(2): 484–490. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2009.01.012>
19. Шилова О.А., Проскурина О.И., Антипov В.Н., Хамова Т.В., Есипова Н.Е., Пугачев К.Э., Ладилина Е.Ю., Кручинина И.Ю. Золь-гель синтез и гидрофобные свойства антифрикционных покрытий для использования в высокооборотных минитурбогенераторах. *Физика и химия стекла*. 2014. 40(3). 419–425.
20. Shen Yizhou, Wu Yu, Tao Jie. Spraying Fabrication of Durable and Transparent Coatings for Anti Icing Application: Dynamic Water Repellency, Icing Delay, and Ice Adhesion. *Acs applied materials & interfaces*. 2019; 1: 3590-3598. <https://doi.org/10.1021/acsmami.8b19225>

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

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

Кислицына Светлана Николаевна – кандидат технических наук, доцент кафедры «Технология строительных материалов и деревообработки» Пензенского государственного университета архитектуры и строительства, Пенза, Россия, kislitsyna_sn@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-5177-2890>

Ткач Евгения Владимировна – доктор технических наук, профессор кафедры «Строительное материаловедение» Национального исследовательского Московского государственного строительного университета, Москва, Россия, <https://orcid.org/0000-0003-2132-4971>

Степина Ирина Васильевна – кандидат технических наук, доцент кафедры «Строительное материаловедение» Национального исследовательского Московского государственного строительного университета, Москва, Россия, <https://orcid.org/0000-0002-5358-2935>

ВКЛАД АВТОРОВ

Логанина В.И. – научное руководство, подготовка образцов, определение удельной поверхности, сбор, анализ и обработка результатов, написание статьи.

Кислицына С.Н. – оценка краевого угла смачивания, гистерезис смачивания.

Ткач Е.В. – расчет силы скатывания капли воды.

Степина И.В. – обзор литературы.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Статья поступила в редакцию 07.04.2023; одобрена после рецензирования 05.05.2023; принята к публикации 06.06.2023.

Patterns of structure formation in lime composites with additive based on amorphous aluminosilicates

Kristina V. Zhegera^{1*} , Anton D. Ryzhov¹ , Julia A. Sokolova² , Nikolay I. Shestakov² 

¹ Penza State University of Architecture and Construction, Penza, Russia

² National Research Moscow State University of Civil Engineering, Moscow, Russia

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

ABSTRACT: Introduction. One of the reasons for coating destruction enclosing structures is the formation of condensate at the boundary of the fence and the finishing layer. As a result of external impact and freezing of moisture in the pores of the plaster coating, a network of small cracks is formed, and it is also possible to peel off the finishing layer. To test this hypothesis, the facades of three different buildings were examined. It is established that all the studied plaster coatings are made on the basis of cement mortar. It is also known that lime mixture is used less often due to the lack of sufficient resistance to moisture. Therefore, there is a need to increase the resistance of coatings based on lime compositions. This can be achieved by introducing an aluminosilicate-based modifying additive into it. **Materials and methods.** Liquid sodium glass, aluminum powder PAP-1 and distilled water were used for the synthesis of the additive. Slaked lime (pushonka) with an activity of 84% was used to prepare test samples. Fritsch particle sizer Analysette 22 was used to analyze the granulometric composition of the additive. Compressive strength was determined on the samples measuring 20×20×20 mm. A testing machine of the type "IR 5057-50" was used for the study of compressive strength of samples. The analysis of rheological properties was determined by the Shvedov-Bingham equation. To study the plastic strength (ultimate shear stress) of the finishing mixture, a conical plastometer KP-3 was used. The plastic viscosity of the composition was determined with a rotary viscometer BCH – 3. **Results and discussions.** The synthesized additive is a light powder of light gray color with a bulk density of $0.55 \pm 0.05 \text{ g/cm}^3$. The synthesized additive revealed a high content of oxides Al_2O_3 , SiO_2 , Na_2O respectively, amounting to 51.03%, 36.36%, 11.89%. The additive consists of particles of 100.0–200.0 microns, which make up more than 20% of the total composition. The influence of an aluminosilicate additive on a lime binder on rheological properties was investigated, a slight increase in static shear stress was revealed, respectively, an increase in the percentage of the additive. The value of the dynamic shear stress increases significantly with an additive content of more than 10%. **Conclusions.** The regularities of hardening of a lime binder with a nanostructured additive based on amorphous aluminosilicates are established, and the optimal content of an aluminosilicate additive in the amount of 10% by weight of lime is determined.

KEYWORDS: modifying additive, aluminosilicates, lime, thermal insulation, dry mixes.

ACKNOWLEDGMENTS: The research was carried out with the financial support of the NRU MGSU within the framework of the 2023 competition for conducting fundamental and applied research (R&D) by scientific collectives of member organizations and strategic partners of the Industry Consortium "Construction and Architecture" (contract No. PGUAS/K-23 dated 05.06.2023) in order to implement the NRU MGSU Development Program for 2021-2030 in as part of the implementation of the Strategic Academic Leadership Program "Priority-2030".

FOR CITATION: Zhegera K.V., Ryzhov A.D., Sokolova J.A., Shestakov N.I. Patterns of structure formation in lime composites with additive based on amorphous aluminosilicates. *Nanotechnologies in construction*. 2023; 15(3): 220–227. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2023-15-3-220-227>. – EDN: GAEQFT.

INTRODUCTION

When using protective and decorative coatings on the external enclosing structures of buildings, these coatings are exposed to moisture caused by rains, high moisture content in the air and the movement of water

vapor in the thickness of the fence, due to the difference in partial pressure [1–3]. As a result of the influence of external factors on the coating, partial destruction of the plaster layer is possible, manifested in the form of detachments or small cracks. To protect the enclosing structures from the effects of moisture, various types of protective

coatings are used, such as waterproofing materials, paints, varnishes and others. However, the choice of coating depends on many factors, including climatic conditions and design characteristics. In addition, it is important to properly prepare the surface before applying a protective coating to ensure the best adhesion of the coating to the surface and increase its resistance to external factors.

When analyzing the issue of the condition of coatings after prolonged exposure to external factors, the facades of buildings in Penza on Tsiolkovsky St. (Fig. 1), Kalinin St. (Fig. 2), Mozhaiskiy St. (Fig. 3) were examined.

Plastering works on these streets were carried out using cement-based plasters. After studying the situation, it was revealed that the main problems are peeling and cracking of the coating on the end of the building.

For outdoor work, dry building mixes based on cement binder are most often used, since lime binder has a low resistance of coatings based on it. Cement-based plasters are well suited for outdoor work, as they have high strength and resistance to weather conditions. However, when using such plasters, it must be borne in mind that they may be less flexible than lime-based plasters, which can lead to cracks when temperature and humidity change.

Lime coatings are characterized by greater crack resistance, better perceive tensile forces, have good vapor permeability and resistance to bio-damage [4–6]. At the moment, dry mixtures containing lime as the main binder remain the only finishing compounds that provide connectivity with the finishing materials of historical buildings [7].

Therefore, it is most advisable to use lime binder in decorative plaster compositions.

However, the disadvantage of these compounds is their low strength and water resistance. In addition, lime binders harden very slowly, which makes it difficult to carry out finishing work. To accelerate the curing of lime and increase water resistance, strength and reduce shrinkage deformation, various additives are introduced into the formulation in order to increase the durability of lime coatings. To improve the performance characteristics of binders based on lime compositions, the introduction of active mineral additives into the formulation is proposed [8–12]. Crushed clay that has undergone heat treatment to increase the content of kaolinite ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) is one of the active mineral additives [13, 14]. Its use in the finely ground state ensures the plasticity of the composition and the absence of stickiness, as well as gives them hydraulic properties, which makes it possible to produce high-quality dry mixtures.

Natural materials such as granulated blast furnace slag, fuel ash and silica waste residues containing a large amount of active silicates and aluminates are also used as active mineral additives [15–29]. One of the ways to impart hydraulic properties to the binder is the use of active fine silica. Due to calcium hydrosilicates formed during

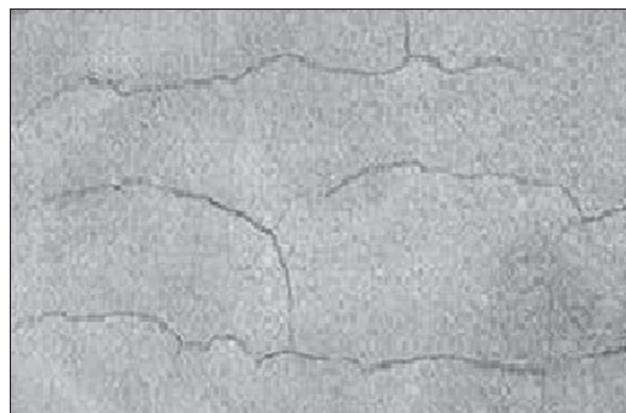


Fig. 1. Covering the facade of the building on Tsiolkovsky Street after 3 years of operation, Penza



Fig. 2. Covering the facade of the building on Kalinin Street after 3 years of operation, Penza



Fig. 3. Covering the facade of the building along Mozhaiskiy Street after 6 years of operation, Penza

interaction with lime binder, the composition acquires the ability to harden under the action of moisture after carbonization of lime dough in air, without reducing strength characteristics, as well as leaching resistance [20, 21].

There are both domestic and imported additives based on amorphous aluminum oxides ($\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$) and aluminum hydroxide $\text{Al}(\text{OH})_3$ [28–30].

In [24, 25], it is proposed to introduce additives based on synthesized calcium hydrosilicates (HSC) into the formulation of lime finishing compositions. The use of synthesized calcium hydrosilicates as additives in lime binder accelerates the hardening process and increases strength, which is due to their high activity. When interacting with a lime binder, these additives form a mixture of low-base and high-base hydrosilicates that improve the adhesion of lime to the filler.

Currently, materials containing amorphous aluminosilicates are used as ion exchangers (for example, for water purification), as adsorbents in chromatography, in the purification, drying and separation of gases, as well as in the catalytic cracking of petroleum products [26].

In this regard, it is of interest to study the possibility of using additives containing amorphous aluminosilicates in the formulation of lime mixtures. The interaction of lime binder with aluminosilicates implies an increase in water resistance, acceleration of curing, and improvement of strength characteristics.

Table 1
Physical properties and chemical composition of aluminum powder

Brand mark	PAP-1	PAP-2	PAG-1	PAG-2	PAG-3
Covering capacity on water, cm^2/g , not less	7000	10000	6000	8000	10 000
Floatability, %, not less	80	80	—	—	—
<i>Granulometric composition</i>					
Residue on sieves, %, no more					
+008	1.0	—	1.5	—	—
+0056	—	0.3	-	0.7	—
+0045	—	0.5	—	—	0.5
<i>Chemical composition, %</i>					
Active aluminum, not less than	—	—	90	88	86
Impurities, no more					
iron	0.5	0.5	—	—	—
silicon	0.4	0.4	—	—	—
copper	0.05	0.05	—	—	—
manganese	0.01	0.01	—	—	—
moisture	0.2	0.2	—	—	—
fatty additives	3.8	3.8	2.4	3.0	3.2

measurement range is from 50 to 50,000 N with an accuracy of 1N (0.1 kgf), the load application rate is from 1 to 100 mm /min (according to the displacement). The compressive strength (MPa) of the samples was determined by the formula:

$$R_{comp} = P/F, \quad (1)$$

where P is the breaking force, N ;

F is the cross-sectional area of the sample before testing, m^2 .

The influence of the content of additives based on amorphous aluminosilicates in the lime binder on the rheological properties was studied. Since lime compositions are plastic systems, their rheological behavior is described by the Shvedov-Bingham equation.

$$\tau = \tau_0 + \eta\gamma, \quad (2)$$

where τ_0 – is the ultimate shear stress;

η – plastic viscosity;

γ – shear rate.

The plastic strength (ultimate shear stress) of the finishing mixture was determined using a KP-3 conical plastometer. At the moment the cone reaches equilibrium, the shear stress τ in the composition becomes equal to the yield strength τ_0 and is determined by the formula:

$$\eta = \tau = \tau_0 = P/h^2, \quad (3)$$

where η – is plastic strength;

τ – is the shear stress;

τ_0 – is the yield point;

k – is a coefficient depending on the value of the vertex angle of the cone; for a metal cone with an angle at the top of 30° – $k = 1,116$;

P – is the weight of the moving part of the device (load);

h – is the depth of immersion of the cone into the mortar mixture.

Tests for the determination of plastic viscosity, dynamic and static shear stress of lime systems were carried out using a rotational viscometer BCH-3.

RESULTS AND DISCUSSIONS

The synthesized additive is a light gray powder with a bulk density of $0.55 \pm 0.05 \text{ g/cm}^3$. During the synthesis of the additive, a large amount of gaseous molecular hydrogen is formed, which creates pores of various sizes and shapes in the additive. The output of the finished product is 90%.

The oxide composition is presented in Table 2. It was found that aluminum oxides predominate, making up 51.03%.

Table 2

The content of oxides in the composition of the additive

Oxide	Content, %
Al_2O_3	51.03
SiO_2	36.36
Na_2O	11.89
Fe_2O_3	0.110
CaO	0.107
MgO	0.105
SO_3	0.0290
TiO_2	0.0124
K_2O	0.0112
Other	0.3454
Amount	99.6546

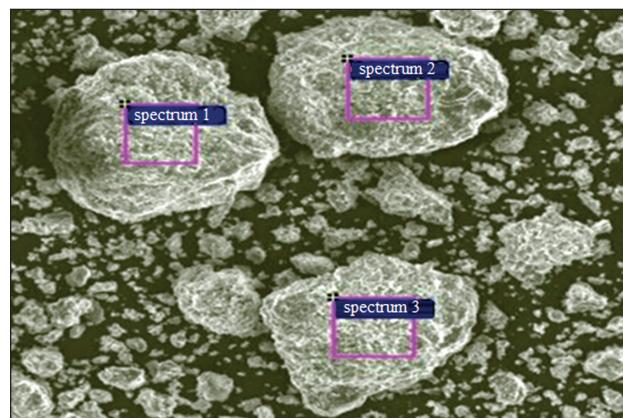


Fig. 4. Microstructure of synthesized aluminosilicates

A high content of oxides Al_2O_3 , SiO_2 , Na_2O was revealed, which is respectively 51.03%, 36.36%, 11.89%.

The microstructure of the additive is shown in Fig. 4.

When evaluating the properties of the additive, the particle size distribution was analyzed using Fritsch particle sizer Analysette 22 (Table 3).

The data obtained show that the additive consists of particles of $100.0\text{--}200.0 \mu\text{m}$, which make up more than 20% of the total composition.

During operation, repeated temperature changes contribute to the movement of water vapor in the thickness of the building envelope, and can also cause its condensation and freezing on the contact surfaces of the wall structure and the finishing layer. Moisture intensively affects the inner surface of the coatings and exerts a significant force aimed at tearing off the coating from the base. This, in turn, causes the formation of cracks and other damage. To maintain the heat and moisture regime of the building envelope, the materials used for finishing must have a certain vapor permeability.

Table 3
Granulometric composition of the additive

Fraction, μm	Percentage content, %
0.01–2.0	2.48
2.0–5.0	7.50
5.0–10.0	10.81
10.0–20.0	13.35
20.0–45.0	18.60
45.0–80.0	17.92
80.0–100.0	8.20
100.0–200.0	21.08
200.0–300.0	0.07

When evaluating the porous structure of the studied composite, it was found that an increase in porosity is observed. So, the total porosity of the sample based on lime binder is $P = 53.8\%$, and with the use of an alumi-

nosilicate additive $P = 70–74\%$. Despite the increase in the porosity of the samples based on the developed additive, they are characterized by increased strength, which is apparently due to the chemical interaction of lime with the synthesized aluminosilicates.

Table 4 shows a comparative analysis of the effect of an aluminosilicate additive in an amount of 1–30% on the process of structure formation of samples based on lime with an activity of 84%.

The samples hardened in air-dry conditions at a temperature of 18–20°C and a relative humidity of 60–70%. The test results are shown in Table 4 and Fig. 5.

The compressive strength of the samples with the use of an additive in the amount of 10% by weight of lime after 28 days of air hardening is $R_{\text{str}} = 2.71 \pm 0.108$ MPa. The data obtained indicate that the introduction of the additive in an amount of 10% corresponds to the maximum strength index.

After 28 days of hardening, composites prepared on the basis of compositions with a high content of alumi-

Table 4
Strength of lime composite with an additive based on amorphous aluminosilicates

Additive content, % by weight of lime	Compressive strength, MPa, age, days			
	3	7	14	28
Control, water/lime = 1.0	0.33	0.51	0.75	1.00
1%	0.62	1.35	1.58	1.75
5%	0.82	1.56	2.00	2.16
10%	0.90	1.88	2.80	2.71
20%	0.64	1.73	2.23	2.00
30%	0.65	1.82	2.20	2.00

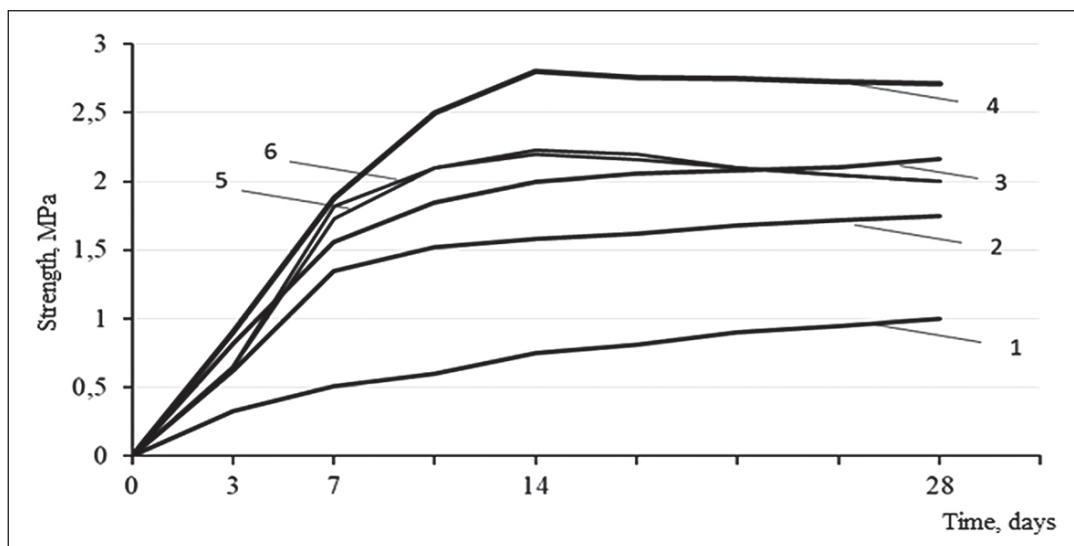


Fig. 5. Change in compressive strength of lime composite with different content of aluminosilicate additive: 1 – control sample ($\text{W/I} = 1$); 2 – 1% additives; 3 – 5% additives; 4 – 10% additive; 5 – 20% additives; 6 – 30% additives

Table 5
Dependence of shear stress on additive content

Supplement content	–	1	5	10	20	30
Static shear stress, MPa	0.0004	0.00041	0.00042	0.00043	0.00045	0.00046
Dynamic shear stress, MPa, at rotation speed, RPM	200–400	0.000176	0.000185	0.000194	0.000205	0.000215
	300–600	0.000276	0.000285	0.000294	0.000298	0.000312
Plastic viscosity, Pas, at rotation speed, RPM	200–400	45.18	45.18	45.18	45.18	49.69
	300–600	57.23	57.23	57.23	57.23	66.26

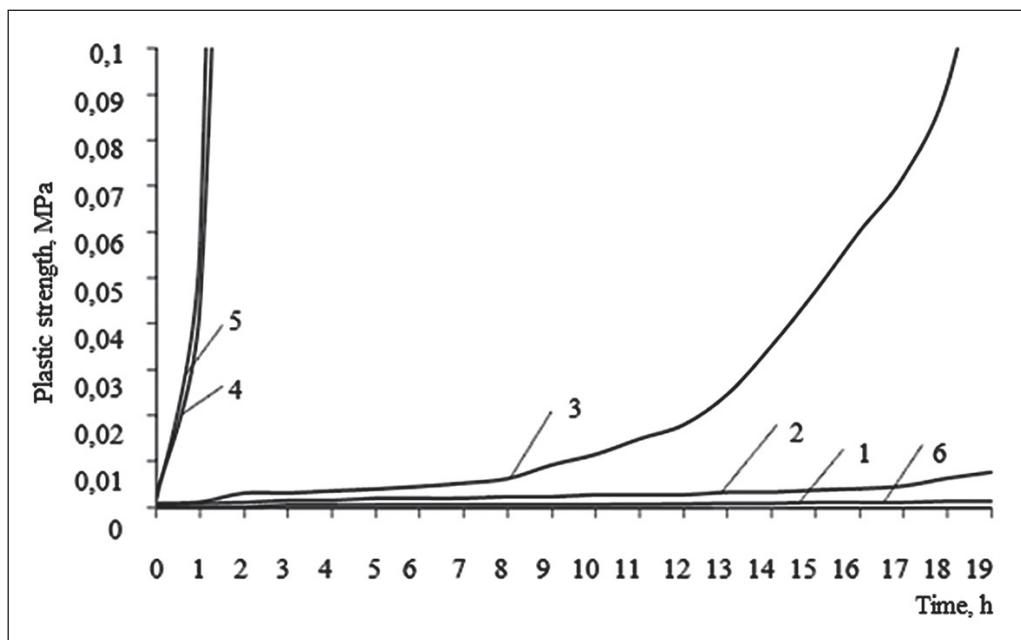


Fig. 6. Change in plastic strength of lime paste with aluminosilicates: 1 – the content of the additive is 1% by weight of lime; 2 – the content of the additive is 5% by weight of lime; 3 – the content of the additive is 10% by weight of lime; 4 – additive content of 20% by weight of lime; 5 – additive content of 30% by weight of lime; 6 – control sample (without additive content)

nosilicate additives (20–30% by weight of lime) show a decrease in strength.

The influence of the content of additives based on amorphous aluminosilicates in the lime binder on the rheological properties was studied (Table 5).

An increase in the additive content of more than 10% is characterized by an increase in static shear stress, values of dynamic shear stress, as well as an increase in plastic viscosity. So, the dynamic shear stress of the lime composition at a speed of 200–400 rpm is $\tau = 0.000176$ MPa, and for the composition based on a composite binder with

an additive content of 5% – $\tau = 0.000194$ MPa, with an additive content of 20% – $\tau = 0.000215$ MPa.

Also, the use of an additive in a lime mixture leads to an acceleration of the set of plastic strength. The plastic strength of the composition with a content of 10% additive by weight of lime after 8 hours of hardening is $\tau = 0.006217$ MPa (Fig. 6, curve 3), and the control composition (without additive) $\tau = 0.001004$ MPa (Fig. 6, curve 6). At the same time, with an increase in the content of the additive in the composition of the solution, the plastic strength also increases.

REFERENCES

1. Morgun V.N., Morgun L.V., Cherenkova I.A. On the issue of the effectiveness of thermal insulation of facades of civil buildings. Housing Construction. 2015. No. 4:21-24.
2. Ilyinsky V.M. Building thermal physics (enclosing structures and the microclimate of buildings). M.: Higher school. 1974:320.
3. Mishin M.A. Thermal regime of residential buildings. Polzunovskiy vestnik. 2011;1:104-115.
4. Rumyantseva V.E., Panchenko D.A., Panchenko Yu.F. Development of the composition of a dry plaster mixture based on lime. Architecture, construction, transport. 2022;2:39-46.
5. Zagorodnyuk L.Kh., Lesovik V.S., Glagoev E.S. Theoretical foundations for the creation of dry building mixtures. Bulletin of BSTU named after V. G. Shukhov. 2016;9:40-52.
6. Pukharenko Yu.V., Kharitonov A.M., Shangina N.N., Safonova T.Yu. Restoration of historical objects with the use of modern dry building mixtures. Bulletin of Civil Engineers. 2011; 1(26): 98-103.
7. Loganina V.I. Dry building mixes for the restoration of historical buildings. Regional Architecture and Engineering. 2015;3(24): 34-42.
8. Repina I.I., Karpova E.A., Ignatieve A.D. Dispersed additives for building materials based on mineral binders. The Journal of Science and Education of North-West Russia. 2015;3(1): 20-25.
9. Shakhova L.D., Kucherov D.E., Aksyutin Yu.A., Gridchina A.A. Evaluation of the activity of mineral additives for composite binders. Scientific research, nanosystems and resource-saving technologies in the building materials industry: coll. report International Scientific-practical. Conf., Belgorod, 5–8 Oct. 2010 / Belgor. state technol. un-t. – Belgorod: BSTU Publishing House. 2010. Part 2: 306-314.
10. Loganina V.I. Lime-diatomite mortar for finishing the walls of buildings. Nanotechnologies in construction. 2022;2(14): 96–104. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2022-14-2-96-104>
11. Belyakova V.S., Demyanova V.S. Practical application of solar thermal power plant in the industry of building materials. Bulletin of the Magistracy. 2014. 9(36): 12-14.
12. Loganina V.I., Frolov M.V. Investigation of the synergistic effect of additives based on calcium hydrosilicates and hydroaluminosilicates. Bulletin of BSTU named after V.G. Shukhov. 2019;7:8-13.
13. Cachim P., Velosa A., Rocha F. Effect of Portuguese metakaolin on hydraulic lime concrete using different curing conditions. Construction and Building Materials. 2010; No. 24:71-78.
14. Zakharov S.A., Kalachik B.S. Highly active metakaolin – a modern active mineral modifier of cement systems. Construction Materials. 2007;5:56-57.
15. Balykov A.S., Volodin V.V., Korovkin D.I., Nizina T.A., Oshkina L.M. Influence of thermoactivated clay additives on the strength of cement stone. Ogarev-Online. 2019;5(126) Access mode: <https://journal.mrsu.ru/arts/vliyanie-dobavok-termoaktivirovannoj-gliny-na-prochnost-cementnogo-kamnya>
16. Nazhekenova A.Zh., Iskakov K.M. Modified concrete on a composite binder using metallurgical waste. Science and technology of Kazakhstan. 2019;1:6(14).
17. Dergunov S.A., Odintsova D.S., Gurieva V.A. Perspective Directions for the Use of Mineral Waste in the Production of Building Materials. Symbol of science. 2022;6(2): 18-20.
18. Barabanshchikova T.K., Pushkarskaya O.Yu. Industrial wastes of the region in the composition of building compositions. International Journal of Applied and Fundamental Research. 2017; 5(1): 12-16.
19. Loganina V.I., Zaitseva M.V. Lime compositions for the restoration of plaster. Regional Architecture and Engineering. 2022; 3(52): 80-95. https://doi.org/10.54734/20722958_2022_3_80
20. Loganina V.I., Kislytsyna S.N., Zhernovsky I.V., Sadovnikova M.A. Lime finishing compositions with the use of synthesized aluminosilicates. Bulletin of BSTU named after V. G. Shukhov. 2014; 2:55-57.
21. Zhegera K.V. Application of amorphous aluminosilicates as a modifying additive in the recipe of a cementitious adhesive for tiles. Modern Science. 2017; 4(1): 65-68.
22. Okhlopkova A.A., Struchkova T.S., Vasiliev A.P. Investigation of the influence of aluminum oxide on the structure and properties of PTFE. Fundamental research. 2014; 12(12): 2557-2562.
23. Loganina V.I., Pyshkina I.S. Lime composite binder with the use of synthesized calcium hydrosilicates. Bulletin of BSTU named after V.G. Shukhov. 2014;6:29-32.
24. Loganina V.I., Makarova L.V., Bogomolova V.S. Structure formation of lime composites in the presence of calcium hydrosilicates. Bulletin of BSTU named after V.G. Shukhov. 2013;5:7-10.
25. Akulinin E.I., Gladyshev N.F., Dvoretsky S.I. Perspective technologies and methods for creating composite sorption-active materials for cyclic adsorption processes. Transactions of the TSTU. 2017;1(23): 85-103.

27. Electronic fund of legal and regulatory documents [Electronic resource] – <https://docs.cntd.ru/document/1200180909>. – (15.04.2023).
28. Electronic fund of legal and regulatory documents [Electronic resource] – <https://docs.cntd.ru/document/1200192746>. – (15.04.2023).
29. Federal Institute of Industrial Property [Electronic resource] – <https://www1.fips.ru/iiss/document.xhtml?faces-redirect=true&id=d6967cf1e5ff4f6220f948abf6ce87b>. – (15.04.2023).
30. Electronic fund of legal and regulatory documents [Electronic resource] – <https://docs.cntd.ru/document/901710699>. – (15.04.2023).

INFORMATION ABOUT AUTHORS

Kristina V. Zhegera – Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor, Associate Professor, Department Quality Management and Construction Technology, Penza State University of Architecture and Construction, Penza, Russia, jegera@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8539-9687>

Anton D. Ryzhov – Senior Lecturer, Department of Information and Computing Systems, Penza State University of Architecture and Construction, Penza, Russia, penza48@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0003-4861-7352>

Yulia A. Sokolova – Dr. Sci. (Eng.), Professor, Member of the Academy RAACS, Consultant for the Department of Building Materials Science, National Research Moscow State University of Civil Engineering, Moscow, Russia, inep_s@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-7333-0559>

Nikolay I. Shestakov – Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor, Department of Urban Planning, National Research Moscow State University of Civil Engineering, Moscow, Russia, SHestakovNI@mgsu.ru, <https://orcid.org/0000-0002-6809-4993>

CONTRIBUTION OF THE AUTHORS

Kristina V. Zhegera – processing of test results, writing an article, scientific editing of the text, identifying dependencies.

Anton D. Ryzhov – preparation of samples, carrying out tests, analysis, and processing of the results, writing the article.

Yulia A. Sokolova – writing an article, scientific editing of the text.

Nikolay I. Shestakov – writing an article, identifying dependencies.

The authors declare no conflicts of interests.

The article was submitted 06.06.2023; approved after reviewing 11.06.2023; accepted for publication 12.06.2023.

Закономерности структурообразования известковых композитов с добавкой на основе аморфных алюмосиликатов

Кристина Владимировна Жегера^{1*} , Антон Дмитриевич Рыжов¹ , Юлия Андреевна Соколова² ,
Николай Игоревич Шестаков² 

¹ Пензенский государственный университет архитектуры и строительства, Пенза, Россия

² Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет, Москва, Россия

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

АННОТАЦИЯ: **Введение.** Одной из причин разрушения покрытия ограждающих конструкций является образование конденсата на границе ограждения и отделочного слоя. В результате внешних воздействий и замерзания влаги в порах штукатурного покрытия образуется сеть мелких трещин, а также возможно отслоение отделочного слоя. Для проверки этой гипотезы обследованы фасады трех разных зданий. Установлено, что все исследуемые штукатурные покрытия изготовлены на основе цементного раствора. Также известно, что известковая смесь используется реже в связи с отсутствием достаточной стойкости к воздействиям влаги. Поэтому возникает необходимость повысить стойкость покрытий на основе известковых составов. Этого можно добиться путем введения в нее модифицирующей добавки на основе алюмосиликата. **Материалы и методы.** Для синтеза добавки применялись жидкое натриевое стекло, пудра алюминиевая ПАП-1 и дистиллированная вода. Для приготовления образцов для испытаний использовали гашенную известь (пушонка) активностью 84%. Для анализа гранулометрического состава добавки применяли Fritsch particle sizer Analysette 22. Прочность при сжатии определялась на образцах размером 20×20×20 мм. В качестве испытательного оборудования для исследования прочности при сжатии образцов использовалась испытательная машина типа «ИР 5057-50». Анализ реологических свойств определялся по уравнению Шведова–Бингама. Для исследования пластической прочности (пределного напряжения сдвига) отделочной смеси применялся конический пластометр КП-3. Пластическая вязкость состава определялась с помощью ротационного вискозиметра ВСН-3. **Результаты и обсуждения.** Синтезируемая добавка представляет собой легкий порошок светло-серого цвета с насыпной плотностью $0,55 \pm 0,05 \text{ г}/\text{см}^3$. В синтезируемой добавке выявлено высокое содержание оксидов Al_2O_3 , SiO_2 , Na_2O , составляющее соответственно 51,03%, 36,36%, 11,89%. Добавка состоит из частиц 100,0–200,0 мкм, составляющих более 20% от общего состава. Исследовалось влияние алюмосиликатной добавки на известковом вяжущем на реологические свойства, выявлено незначительное увеличение статического напряжения сдвига соответственно увеличению процентного содержания добавки. Значение динамического напряжения сдвига значительно увеличивается при содержании добавок более 10%. **Выводы.** Установлены закономерности твердения известкового вяжущего сnanoструктуройированной добавкой на основе аморфных алюмосиликатов, а также определено оптимальное содержание алюмосиликатной добавки в количестве 10% от массы извести.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: модифицирующая добавка, алюмосиликаты, известь, теплоизоляция, сухие смеси.

БЛАГОДАРНОСТИ: Исследование выполнено при финансовой поддержке НИУ МГСУ в рамках конкурса 2023 года на проведение фундаментальных и прикладных исследований (НИР/НИОКР) научными коллективами организаций – членов и стратегических партнеров Отраслевого консорциума «Строительство и архитектура» (договор № ПГУАС/К-23 от 05.06.2023) в целях выполнения Программы развития НИУ МГСУ на 2021–2030 годы в рамках реализации Программы стратегического академического лидерства «Приоритет-2030».

ДЛЯ ЦИТИРОВАНИЯ: Жегера К.В., Рыжов А.Д., Соколова Ю.А., Шестаков Н.И. Закономерности структурообразования известковых композитов с добавкой на основе аморфных алюмосиликатов // Нанотехнологии в строительстве. 2023. Т. 15, № 3. С. 220–227. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2023-15-3-220-227>. – EDN: GAEQFT.

ВВЕДЕНИЕ

При использовании защитно-декоративных покрытий на внешних ограждающих конструкциях зданий эти покрытия подвергаются воздействию влаги, вызванной дождями, высоким содержанием влаги в воздухе и движением водяного пара в толще ограждения, за счет разности парциального давления [1–3]. В результате воздействия внешних факторов на покрытие возможно частичное разрушение штукатурного слоя, проявляющееся в виде отслоений или мелких трещин. Для защиты ограждающих конструкций от воздействия влаги используются различные виды защитных покрытий, такие как гидроизоляционные материалы, краски, лаки и другие. Однако выбор покрытия зависит от многих факторов, включая климатические условия и характеристики конструкции. Кроме того, важно правильно подготовить поверхность перед нанесением защитного покрытия, чтобы обеспечить наилучшее сцепление покрытия с поверхностью и увеличить его стойкость к воздействию внешних факторов.

При анализе вопроса состояния покрытий после длительного воздействия внешних факторов были обследованы фасады зданий в г. Пензе по ул. Циолковского (рис. 1), ул. Калинина (рис. 2), ул. Можайского (рис. 3)

Штукатурные работы по данным улицам проведены с использованием штукатурок на цементной основе. Изучив ситуацию, было выявлено, что основными проблемами являются отслоение и расщепление покрытия по торцу здания.

Для наружных работ чаще всего используют сухие строительные смеси на цементном вяжущем, так как известковое вяжущее обладает низкой стойкостью покрытий на его основе. Штукатурки на цементной основе хорошо подходят для наружных работ, так как обладают высокой прочностью и стойкостью к воздействию погодных условий. Однако при использовании таких штукатурок необходимо учитывать, что они могут быть менее гибкими, чем штукатурки на известковой основе, что может привести к трещинам при изменении температуры и влажности.

Известковые покрытия отличаются большей трещиностойкостью, лучше воспринимают растягивающие усилия, обладают хорошими показателями паропроницаемости и стойкостью к биоповреждениям [4–6]. На данный момент сухие смеси, имеющие в составе известь в качестве основного вяжущего, остаются единственными отделочными составами, которые обеспечивают связность с отделочными материалами зданий исторической застройки [7].

Поэтому наиболее целесообразно применение известкового вяжущего в декоративных штукатурных составах.

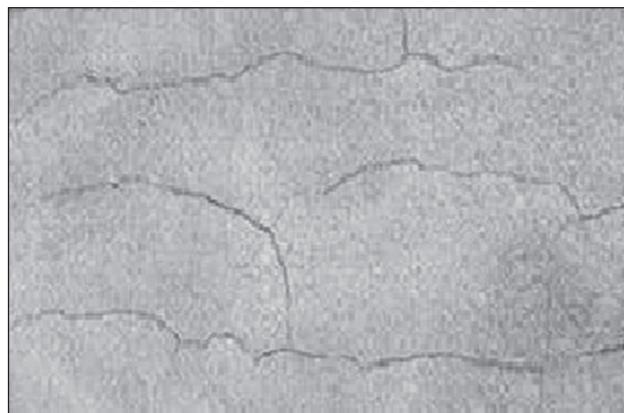


Рис. 1. Покрытие фасада здания по улице Циолковского после 3-х лет эксплуатации, г. Пенза

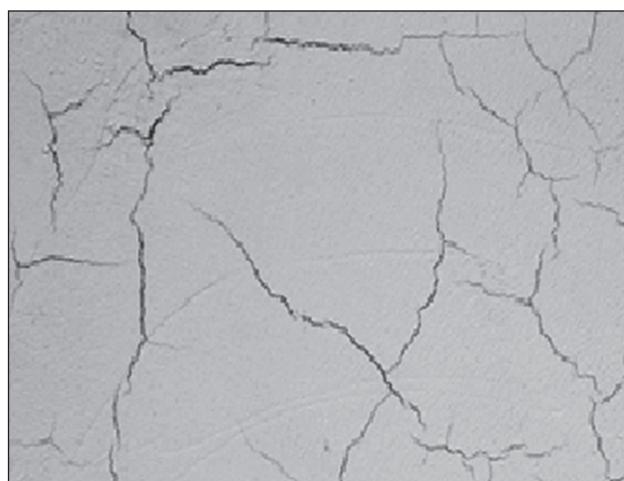


Рис. 2. Покрытие фасада здания по улице Калинина после 3-х лет эксплуатации, г. Пенза

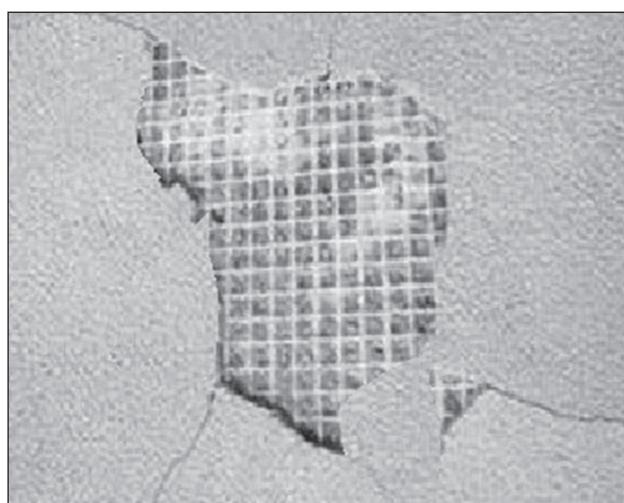


Рис. 3. Покрытие фасада здания по улице Можайского после 6 лет эксплуатации, г. Пенза

Однако недостатком этих составов является их низкая прочность и водостойкость. Кроме того, известковые вяжущие отвердевают очень медленно, что затрудняет проведение отделочных работ. Для ускорения отверждения извести и повышения водостойкости, прочности и уменьшения усадочной деформации в рецептуру вводят различные добавки с целью повышения долговечности известковых покрытий. Для улучшения эксплуатационных характеристик вяжущих на основе известковых композиций предложено введение в рецептуру активных минеральных добавок [8–12]. Измельченная глина, прошедшая термическую обработку для повышения содержанием каолинита ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), является одной из активных минеральных добавок [13, 14]. Ее применение в тонкомолотом состоянии обеспечивает пластичность составам и отсутствие липкости, а также придает им гидравлические свойства, что позволяет производить качественные сухие смеси.

В качестве активных минеральных добавок также используются природные материалы, такие как гранулированные доменные шлаки, топливная зола и остатки кремнеземных отходов, содержащие большое количество активных силикатов, алюминиев. [15–19]. Одним из способов придания гидравлических свойств вяжущему является использование активного мелкодисперсного кремнезема. Благодаря гидросиликатам кальция, образовавшимся при взаимодействии с известковым вяжущим, состав приобретает способность твердеть под действием влаги после карбонизации известкового теста на воздухе, без снижения прочностных характеристик, а также сопротивления выщелачиванию [20, 21].

Существуют как отечественные, так и импортные добавки на основе аморфных оксидов алюминия ($\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$) и гидроксида алюминия $\text{Al}(\text{OH})_3$, [28–30].

В работах [24, 25] предлагается вводить в рецептуру известковых отделочных составов добавки на основе синтезированных гидросиликатов кальция (ГСК). Использование синтезированных гидросиликатов кальция в качестве добавок в известковом вяжущем способствует ускорению процесса твердения и повышению прочности, что обусловлено их высокой активностью. При взаимодействии с известковым вяжущим данные добавки образуют смесь низкоосновных и высокоосновных гидросиликатов, улучшающих сцепление извести с заполнителем.

В настоящее время материалы, содержащие аморфные алюмосиликаты, применяют как ионообменники (например, для очистки воды), как адсорбенты в хроматографии, при очистке, осушке и разделении газов, а также при каталитическом крекинге нефтепродуктов [26].

В связи с этим представляет интерес исследование возможности применения в рецептуре известковых смесей добавок, содержащих аморфные алюмосиликаты. Взаимодействие известкового вяжущего с алюмосиликатами предполагает повышение водостойкости, ускорение отверждения, улучшение прочностных характеристик.

МЕТОДЫ И МАТЕРИАЛЫ

Для приготовления добавки использовались следующие материалы:

- жидкое натриевое стекло [27];
- дистиллированная вода;
- пудра алюминиевая ПАП-1 [28], которая характеризуется показателями, представленными в табл. 1.

Для приготовления сухой смеси использовали следующие материалы:

- гашеная известь (пушонка) активностью 84%, истинной плотностью 2200 кг/м³, насыпной плотностью 280 кг/м³, с удельной поверхностью 13 478 см²/г.

В работе применялась технология синтеза алюмосиликатной добавки, заключающаяся в добавлении микродисперсных порошков алюминия в натриевое жидкое стекло при температуре 60–90°C в течение 30–120 минут [29]. Микроструктура синтезируемой добавки изучена с помощью электронного растрового микроскопа с увеличением в 20 000 раз.

Гранулометрический состав добавки исследовался с помощью Fritsch particle sizer Analysette 22.

Прочность при сжатии образцов определялась по ГОСТ 5802 [30]. Испытывались образцы размером 20×20×20 мм. В качестве испытательного оборудования для исследования прочности при сжатии образцов использовалась испытательная машина типа «ИР 5057-50», диапазон измерения усилий составляет от 50 до 50 000 Н с точностью до 1 Н (0,1 кгс), скорость приложения нагрузки от 1 до 100 мм/мин (по величине перемещения). Прочность при сжатии (МПа) образцов определялась по формуле:

$$R_{\text{сж}} = P/F, \quad (1)$$

где P – разрушающая сила, Н;

F – площадь поперечного сечения образца до испытания, м².

Исследовалось влияние содержания в известковом вяжущем добавки на основе аморфных алюмосиликатов на реологические свойства. Так как известковые составы представляют собой пластические системы, то их реологическое поведение описывается уравнением Шведова–Бинггама:

Таблица 1
Физические свойства и химический состав алюминиевой пудры

Марка	ПАП-1	ПАП-2	ПАГ-1	ПАГ-2	ПАГ-3
Кроющая способность на воде, см ² /г, не менее	7000	10000	6000	8000	10 000
Всплываемость, %, не менее	80	80	—	—	—
<i>Гранулометрический состав</i>					
Остаток на ситах, %, не более					
+008	1,0	—	1,5	—	—
+0056	—	0,3	—	0,7	—
+0045	—	0,5	—	—	0,5
<i>Химический состав, %</i>					
Активный алюминий, не менее	—	—	90	88	86
Примеси, не более					
железо	0,5	0,5	—	—	—
кремний	0,4	0,4	—	—	—
медь	0,05	0,05	—	—	—
марганец	0,01	0,01	—	—	—
влага	0,2	0,2	—	—	—
жировые добавки	3,8	3,8	2,4	3,0	3,2

$$\tau = \tau_0 + \eta\gamma, \quad (2)$$

где τ_0 – предельное напряжение сдвига;

η – пластическая вязкость;

γ – скорость сдвига.

Пластическую прочность (предельное напряжение сдвига) отдельной смеси определяли коническим пластометром КП-3. В момент достижения конусом равновесия напряжение сдвига τ в составе становится равным пределу текучести то и определяется по формуле:

$$\eta = \phi = \tau_0 = P/h^2, \quad (3)$$

где η – пластическая прочность;

τ – напряжение сдвига;

τ_0 – предел текучести;

k – коэффициент, зависящий от значения вершинного угла конуса; для металлического конуса с углом при вершине 30° – $k = 1,116$;

P – вес подвижной части прибора (нагрузка);

h – глубина погружения конуса в растворную смесь.

Испытания на определение пластической вязкости, динамического и статического напряжения сдвига известковых систем проводились с помощью ротационного вискозиметра ВСН-3.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Синтезируемая добавка представляет собой легкий порошок светло-серого цвета с насыпной плотностью $0,55 \pm 0,05 \text{ г}/\text{см}^3$. В ходе синтеза добавки образуется большое количество газообразного молекулярного водорода, который создает в добавке поры различного размера и формы. Выход готового продукта составляет 90%.

Оксидный состав представлен в табл. 2. Установлено, что преобладают оксиды алюминия, составляющие 51,03%.

Выявлено высокое содержание оксидов Al_2O_3 , SiO_2 , Na_2O , составляющее соответственно 51,03%, 36,36%, 11,89%.

Микроструктура добавки представлена на рис. 4.

При оценке свойств добавки проведен анализ гранулометрического состава с помощью Fritsch particle sizer Analysette 22 (табл. 3).

Полученные данные показывают, что добавка состоит из частиц 100,0–200,0 $\mu\text{м}$, составляющих более 20% от общего состава.

В процессе эксплуатации неоднократные изменения температур способствуют перемещению водяного пара в толще ограждающей конструкции, а также могут являться причиной его конденсации

Таблица 2
Содержание оксидов в составе добавки

Наименование оксида	Содержание, %
Al ₂ O ₃	51,03
SiO ₂	36,36
Na ₂ O	11,89
Fe ₂ O ₃	0,110
CaO	0,107
MgO	0,105
SO ₃	0,0290
TiO ₂	0,0124
K ₂ O	0,0112
Другие	0,3454
Σ	99,6546

Таблица 3
Гранулометрический состав добавки

Фракция, мкм	Процентное содержание, %
0,01–2,0	2,48
2,0–5,0	7,50
5,0–10,0	10,81
10,0–20,0	13,35
20,0–45,0	18,60
45,0–80,0	17,92
80,0–100,0	8,20
100,0–200,0	21,08
200,0–300,0	0,07

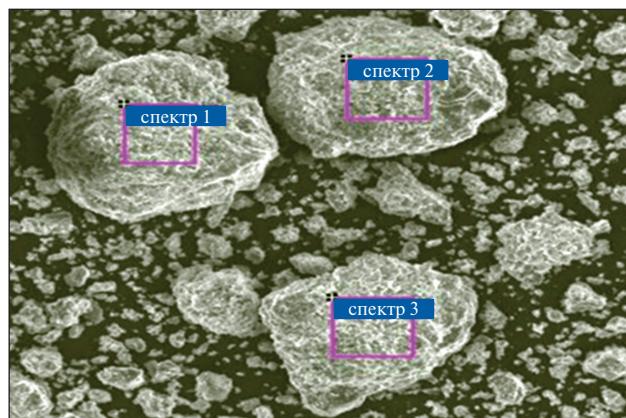


Рис. 4. Микроструктура синтезированных алюмосиликатов

и замерзания на контактных поверхностях стеновой конструкции и отделочного слоя. Влага интенсивно воздействует на внутреннюю поверхность покрытий

и при значительном усилии, направленном на отрыв покрытия от основания. Это, в свою очередь, вызывает образование трещин и иных повреждений. Для сохранения тепловлажностного режима ограждающих конструкций материалы, применяемые для отделки, должны обладать определённой паропроницаемостью.

При оценке пористой структуры исследуемого композита установлено, что наблюдается увеличение пористости. Так, общая пористость образца на основе известкового вяжущего составляет $\Pi = 53,8\%$, а с применением алюмосиликатной добавки $\Pi = 70–74\%$. Несмотря на повышение пористости образцов на основе разрабатываемой добавки, они характеризуются повышенной прочностью, что, видимо, обусловлено химическим взаимодействием извести с синтезированными алюмосиликатами.

В табл. 4 приведен сравнительный анализ влияния алюмосиликатной добавки в количестве 1–30% на процесс структурообразования образцов на основе извести с активностью 84%.

Образцы твердели в воздушно-сухих условиях при температуре 18–20°C и относительной влажности

Таблица 4
Прочность известкового композита с добавкой на основе аморфных алюмосиликатов

Содержание добавки, % от массы извести	Прочность при сжатии, МПа, возраст, сут			
	3	7	14	28
Контрольный, В/И = 1,0	0,33	0,51	0,75	1,00
1%	0,62	1,35	1,58	1,75
5%	0,82	1,56	2,00	2,16
10%	0,90	1,88	2,80	2,71
20%	0,64	1,73	2,23	2,00
30%	0,65	1,82	2,20	2,00

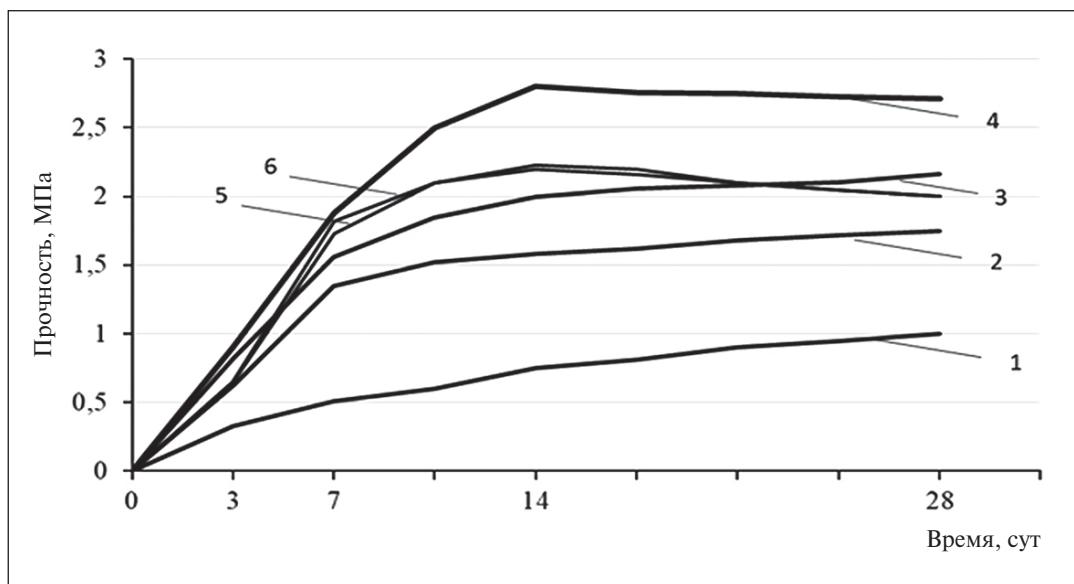


Рис. 5. Изменение прочности при сжатии известкового композита с разным содержанием алюмосиликатной добавки: 1 – контрольный образец (В/И=1); 2 – 1% добавки; 3 – 5% добавки; 4 – 10% добавки; 5 – 20% добавки; 6 – 30% добавки

воздуха 60–70%. Результаты испытаний приведены в табл. 4 и на рис. 5.

Прочность при сжатии образцов с применением добавки в количестве 10% от массы извести спустя 28 суток воздушного твердения составляет $R_{сж} = 2,71 \pm 0,108$ МПа. Полученные данные указывают на то, что введение добавки в количестве 10% соответствует максимальному показателю прочности.

Спустя 28 суток твердения у композитов, приготовленных на основе составов с большим содержанием алюмосиликатной добавки (20–30% от массы извести), наблюдается снижение прочности.

Исследовалось влияние содержания в известковом вяжущем добавки на основе аморфных алюмосиликатов на реологические свойства (табл. 5).

Увеличение содержания добавки более 10% характеризуется возрастанием статического напряже-

ния сдвига, значений динамического напряжения сдвига, а также ростом пластической вязкости. Так, динамическое напряжение сдвига у известкового состава при числе оборотов 200–400 об/мин составляет $\tau = 0,000176$ МПа, а у состава на основе композиционного вяжущего с содержанием добавки 5% – $\tau = 0,000194$ МПа, с содержанием добавки 20% – $\tau = 0,000215$ МПа.

Также применение добавки в известковой смеси приводит к ускорению набора пластической прочности. Пластическая прочность состава с содержанием 10% добавки от массы извести спустя 8 часов твердения составляет $\tau = 0,006217$ МПа (рис. 6, кривая 3), а контрольный состав (без добавки) $\tau = 0,001004$ МПа (рис. 6, кривая 6). При этом с увеличением содержания добавки в составе раствора пластическая прочность также возрастает.

Таблица 5
Зависимость напряжения сдвига от содержания добавки

Содержание добавки		–	1	5	10	20	30
Статическое напряжение сдвига, МПа		0,0004	0,00041	0,00042	0,00043	0,00045	0,00046
Динамическое напряжение сдвига, МПа, при скорости вращения, об/мин	200–400	0,000176	0,000185	0,000194	0,000205	0,000215	0,000217
	300–600	0,000276	0,000285	0,000294	0,000298	0,000312	0,000316
Пластическая вязкость, Пас, при скорости вращения, об/мин	200–400	45,18	45,18	45,18	45,18	49,69	49,69
	300–600	57,23	57,23	57,23	57,23	57,23	66,26

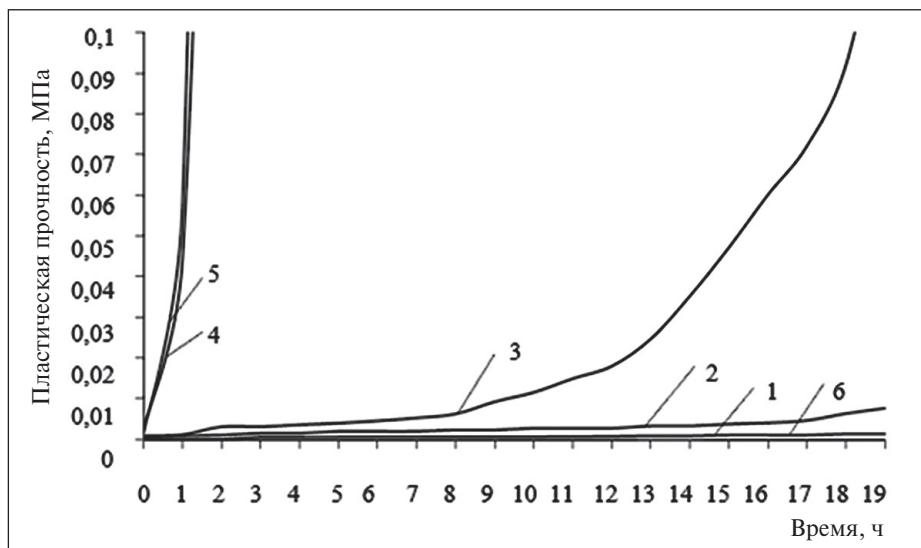


Рис. 6. Изменение пластической прочности известкового теста с применением алюмосиликатов: 1 – содержание добавки 1% от массы извести; 2 – содержание добавки 5% от массы извести; 3 – содержание добавки 10% от массы извести; 4 – содержание добавки 20% от массы извести; 5 – содержание добавки 30% от массы извести; 6 – контрольный образец (без содержания добавки)

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Моргун В.Н., Моргун Л.В., Черенкова И.А. К вопросу об эффективности теплоизоляции фасадов гражданских зданий // *Жилищное строительство*. 2015. 4. 21–24.
2. Ильинский В.М. *Строительная теплофизика (ограждающие конструкции и микроклимат зданий)*. М.: Высшая школа, 1974. 320 с.
3. Мишин М.А. Тепловой режим жилых зданий // *Ползуновский вестник*. 2011. (1). 104–115.
4. Румянцева В.Е., Панченко Д.А., Панченко Ю.Ф. Разработка состава сухой штукатурной смеси на основе извести // *Архитектура, строительство, транспорт*. 2022. 2. 39–46.
5. Загороднюк Л.Х., Лесовик В.С., Глагоев Е.С. Теоретические основы создания сухих строительных смесей // *Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова*. 2016. 9. 40–52.
6. Пухаренко Ю.В., Харитонов А.М., Шангина Н.Н., Сафонова Т.Ю. Реставрация исторических объектов с применением современных сухих строительных смесей // *Вестник гражданских инженеров*. 2011. 1(26). 98–103.
7. Логанина В.И. Сухие строительные смеси для реставрации зданий исторической застройки // *Региональная архитектура и строительство*. 2015. 3(24). 34–42.
8. Репина И.И., Карпова Е.А., Игнатьева А.Д. Дисперсные добавки для строительных материалов на основе минеральных вяжущих // *Вестник науки и образования Северо-Запада России*. 2015. 3(1). 20–25.
9. Шахова Л.Д., Кучеров Д.Е., Аксютин Ю.А., Гридчина А.А. Оценка активности минеральных добавок для композиционных вяжущих // *Научные исследования, наносистемы и ресурсосберегающие технологии в промышленности строительных материалов: сб. докл. Междунар. Науч.-практ. Конф.*, Белгород, 5–8 окт. 2010 г./ Белгор. гос. технол. ун-т. – Белгород: Изд-во БГТУ, 2010. Ч. 2. 306–314.
10. Логанина В.И. Известково-диатомитовый раствор для отделки стен зданий // *Нанотехнологии в строительстве*. 2022. 2(14). 96–104. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2022-14-2-96-104>
11. Белякова В.С., Демьянова В.С. Практическое применение зол тэц в промышленности строительных материалов // *Вестник магистратуры*. 2014. 9(36). 12–14.
12. Логанина В.И., Фролов М.В. Исследование синергетического эффекта добавки на основе гидросиликатов и гидроалюмосиликатов кальция // *Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В. Г. Шухова*. 2019. 7. 8–13.
13. Cachim P., Velosa A., Rocha F. Effect of Portuguese metakaolin on hydraulic lime concrete using different curing conditions. *Construction and Building Materials*. 2010; No. 24:71–78.
14. Захаров С.А., Калачик Б.С. Высокоактивный метакаолин – современный активных минеральный модификатор цементных систем // *Строительные материалы*. 2007. 5. 56–57.
15. Балыков А.С., Володин В.В., Коровкин Д.И., Низина Т.А., Ошкина Л.М. Влияние добавок термоактивированной глины на прочность цементного камня // *Ogarëv-Online*. 2019. 5(126). Режим доступа: <https://journal.mrsu.ru/arts/vliyanie-dobavok-termoaktivirovannoj-gliny-na-prochnost-cementnogo-kamnya>

СТРОИТЕЛЬНОЕ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ

16. Нажекенова А.Ж., Исаков К.М. Модифицированный бетон на композиционном вяжущем с использованием металлургических отходов // Наука и техника Казахстана. 2019. 1. 6-14.
17. Дергунов С.А., Одинцова Д.С., Гурьева В.А. Перспективные направления использования минеральных отходов при производстве строительных материалов // Символ науки. 2022. 6(2). 18-20.
18. Барабанщикова Т.К., Пушкарская О.Ю. Отходы промышленности региона в составах строительных композиций // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. 2017. 5(1). 12-16.
19. Акжигитова Э.Р. Органоминеральная добавка для сухих строительных смесей // Технологический аудит и резервы производства. 2012. 6. 2 (8). 23-24.
20. Логанина В.И., Зайцева М.В. Известковые составы для реставрации штукатурки // Региональная архитектура и строительство. 2022. 3(52). 80-95. – https://doi.org/10.54734/20722958_2022_3_80
21. Логанина В.И., Кислицына С.Н., Жерновский И.В., Садовникова М.А. Известковые отделочные составы с применением синтезированных алюмосиликатов // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. 2014. 2. 55-57.
22. Zhegera K.V. Application of amorphous aluminosilicates as a modifying additive in the recipe of a cementitious adhesive for tiles. Modern Science. 2017; 4(1): 65-68.
23. Охлопкова А.А., Стручкова Т.С., Васильев А.П. Исследование влияния оксида алюминия на структуру и свойства ПТФЭ // Фундаментальные исследования. 2014. 12(12). 2557-2562.
24. Логанина В.И., Пышкина И.С. Известковое композиционное вяжущее с применением синтезированных гидросиликатов кальция // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. 2014. 6. 29-32.
25. Логанина В.И., Макарова Л.В., Богомолова В.С. Структурообразование известковых композитов в присутствии гидросиликатов кальция // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. 2013. 5. 7-10.
26. Акулинин Е.И., Гладышев Н.Ф., Дворецкий С.И. Перспективные технологии и методы создания композиционных сорбционно-активных материалов для циклических адсорбционных процессов // Вестник Тамбовского государственного технического университета. 2017. 1(23). 85-103.
27. Электронный фонд правовых и нормативно-технических документов [Электронный ресурс] – <https://docs.cntd.ru/document/1200180909>. – (15.04.2023).
28. Электронный фонд правовых и нормативно-технических документов [Электронный ресурс] – <https://docs.cntd.ru/document/1200192746>. – (15.04.2023).
29. Федеральный институт промышленной собственности [Электронный ресурс] – <https://www1.fips.ru/iiss/document.xhtml?faces-redirect=true&id=d6967cf1e5f4f6220f948abf6ce87b>. – (15.04.2023).
30. Электронный фонд правовых и нормативно-технических документов [Электронный ресурс] – <https://docs.cntd.ru/document/901710699>. – (15.04.2023).

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Жегера Кристина Владимировна – кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры «Управление качеством и технология строительного производства», Пензенский государственный университет архитектуры и строительства, Пенза, Россия, jegera@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8539-9687>

Рыжов Антон Дмитриевич – старший преподаватель кафедры «Информационно-вычислительные системы», Пензенский государственный университет архитектуры и строительства, Пенза, Россия, penza48@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0003-4861-7352>

Соколова Юлия Андреевна – д.т.н., профессор, академик РААСН, консультант кафедры «Строительное материаловедение», Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет, Москва, Россия, inep_s@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-7333-0559>

Шестаков Николай Игоревич – кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры «Градостроительство», Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет, Москва, Россия, SHestakovNI@mgsu.ru, <https://orcid.org/0000-0002-6809-4993>

ВКЛАД АВТОРОВ

Жегера К.В. – научное руководство, сбор, анализ и обработка результатов, написание статьи.

Рыжов А.Д. – подготовка образцов, проведение испытаний, написание статьи.

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

Шестаков Н.И. – обзор литературы.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Статья поступила в редакцию 06.06.2023; одобрена после рецензирования 11.06.2023; принята к публикации 12.06.2023.

How Nanocarbon Fillers Influence Properties of the Composite Materials

Vlada N. Ilyina* , Stepan V. Ilyin , Victoria A. Gafarova , Iskander R. Kuzeev 

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

* Corresponding author: e-mail: moskovkina.vlada@mail.ru

ABSTRACT: Introduction. Currently the most promising type of repair uses composite materials to fill in fractures or fracture-like defects. In order to be effective, the composite material must possess high fluidity in its liquid state to ensure it can fill the cavity of the defect, adhesion to steel to bond the edges of the crack, and plasticity to compensate for any deformation caused by regular and static loading of the structure. **Methods and materials.** Composite materials with nanocarbon fillers were studied, including fullerenes, nanotubes, and graphene. The solutions to the problems were obtained using both standard and independently developed methods, statistical data processing techniques, and modern software complexes. **Results and discussion.** The composite material with a fullerene filler demonstrates a sustainable fluidity in comparison to other studied composites. This allows to recommend such a material for fixing cracks with a slight opening. The composite with a carbon nano tube filler maintains the fluidity at the same level within 35 minutes on average. It can be used as a repair material in cases where the location of the defect does not allow for its sealing to be carried out in a short period of time. **Conclusion.** The conducted research allows to solve the direct and inverse problem: a) studying properties of a composite material and designing its structure allow to determine, if it fit to certain dimensions of the crack; b) a detected crack with a certain configuration of the cavity can be offered the most suitable properties of the composite by adjusting its content.

KEYWORDS: fill in fractures, composite materials, fullerenes, carbon nanotubes, graphene.

FOR CITATION: Ilyina V.N., Ilyin S.V., Gafarova V.A., Kuzeev I.R. How Nanocarbon Fillers Influence Properties of the Composite Materials. *Nanotechnologies in Construction*. 2023;15(3):228-237. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2023-15-3-228-237>. – EDN: DMAYTS.

INTRODUCTION

The experience of studying structures many years shows that many defects such as inclusions of various origins, constellations of disturbances and vacancies, microcracks appear during fabrication. During operation areas around such defects form new cracks and spread existing ones due to high concentration stress. This leads to local or total destruction of the item.

Currently the most promising type of repair uses composite materials to fill in fractures or fracture-like defects. . If a liquid composite material is injected inside such a defect, the material's structure forms in a restricted way; the composite adheres to the crack edges. It limits further opening of the defect [2]. The computational modelling of a crack fixed with a composite shows that secured edges reduce stress to the apex of the crack. Consequently, possible value singularity is prevented [3–6].

Majorly, epoxy filled composites are intended for aviation and space equipment [7–9], instrument and mechanical engineering [10, 11, 29, 31], construction [12–15], oil & gas industry [1, 30, 32–39]. To fix the cracks, the composite material should be highly fluid in the liquid state to effectively fill the defective cavities. It should be adhesive to steel to secure edges of a fracture. It should be moldable to compensate deformative shifts, when the structure is exposed to regular or static stress.

METHODS AND MATERIALS

The matrix of composite material should ensure integrity of the material and distribute internal stress. The research uses ED-20 epoxy-diane resin as the polymeric matrix. The structural formula of the resin is given in Fig. 1.

For the epoxy resin to cure, polyethylene polyamine was used. Its structural formula is given in Fig. 2. Poly-

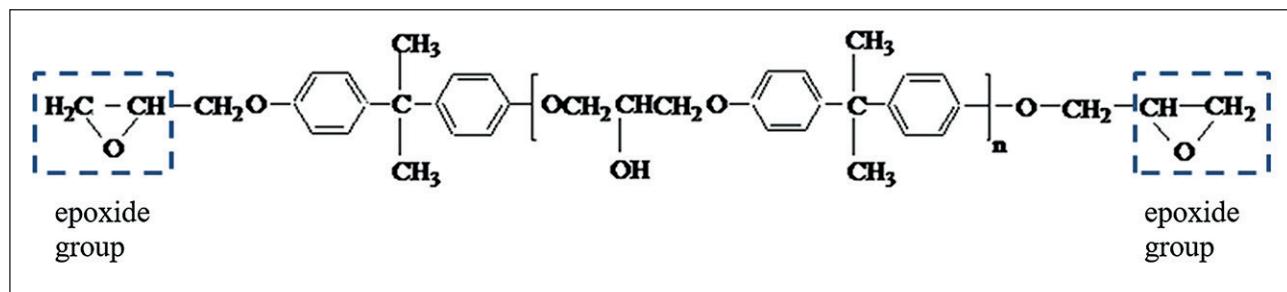


Fig. 1. The structural formula of ED-20

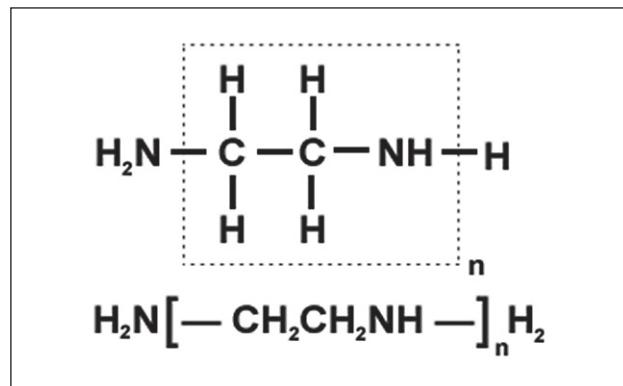


Fig. 2. The structural formula of polyethylene polyamine

ethylene polyamine allows curing at the ambient air temperature of 20–25°C.

The study researches composite materials with nano-carbon fillers, such as fullerenes, nanotubes and graphene.

Carbon nanotubes are monodimensional, as their length is several times bigger than their diameter. They are folded sheets of graphene that form hollow cylindrical molecules. Carbon atoms in them are in the state of sp^2 -hybridization. The specific surface area is around 500–1000 m^2/g [16]. The typical structure of carbon nanotubes is shown in Fig. 3b.

Graphene is two-dimensional allotropic carbon. It is a flat aromatic molecule with a developed and bilaterally accessible surface (the free surface area is up to 2630 m^2/g), the carbon atoms are in the state of sp^2 -hybridization [16]. The typical structure of graphene is shown in Fig. 3a.

Fullerenes are three-dimensional fillers. They are enclosed-volume carbon molecules with high curvature. The specific surface area is around 1340 m^2/g [40]. They are multi-atom molecules and have the form of pentagons or hexagons with common edges. The carbon atoms are in the state of sp^2 -hybridization. The typical structure of fullerene is shown in Fig. 3c.

The diluent is gasoline-based magnetic fluid with Fe_2O_3 magnetic particles of size from 5 to 30 nm. The study's [1] authors use magnetic fluid to reduce movement resistance in the flow through narrow channels.

When epoxy resins form structures and cure, the mixture is heated up. To explore the pattern of how composite material's components influence the flow of the exothermic reaction of composite polymerization, the researchers record the thermal effects with a thermographic camera Ti55 IR Flexcam.

The composites' fluidity is defined by metering the velocity of one drop of the composite material moving down a slope plate to determine the time/distance ratio.

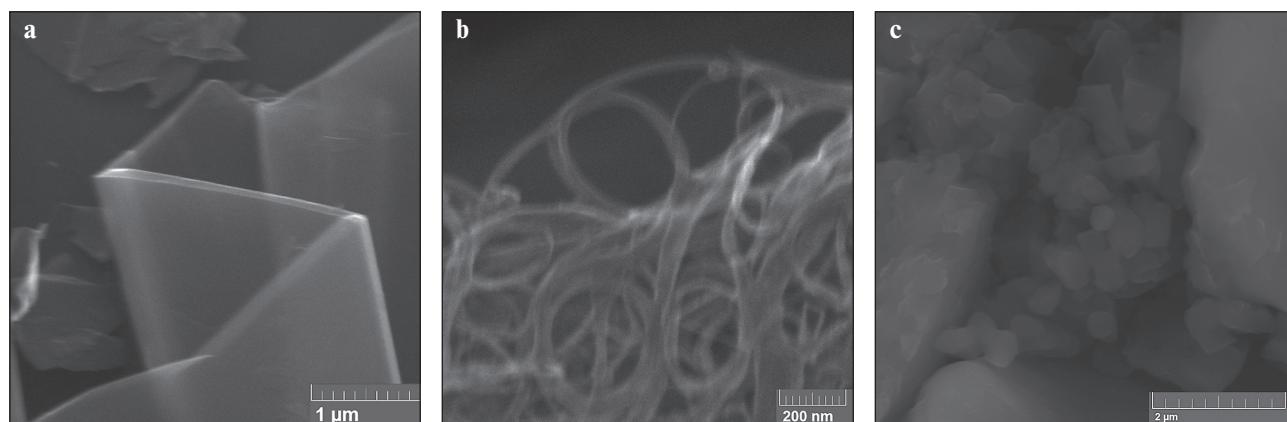


Fig. 3. The typical structure of nanocarbon fillers: a – graphene, b – carbon nanotubes, c – fullerenes

The ability to wet metal surfaces with the composite material is researched in the following manner. Drops of the composite were applied one by one to a metal plate. Right after the drops are photographed. Then, the photos are processed with Kompas-3D software to determine the wetting angle.

To research how metal surface roughness affects the adhesive strength between the composite material and steel, two substandard specimens are used. They are counter-parts. One them has a cavity to be filled with the composite while the other has a cylindrical stem (Fig. 4). The assumed scope of application of the composite material is filling actual cracks. Therefore, the range of research was selected by measuring the surface roughness formed in the sample crack (Fig. 5). The roughness is assessed with a profilometer TR200. The parts' adhesion was tested with a tension test machine Instron 8801.

The composite material's shrinking due to polymerization is tested filling in metal slots with the researched material and measuring the distance between the slot top edge and the hardened composite. The measurements are made with a beam-compass.

RESULTS AND DISCUSSION

When epoxy resin hardens due to interaction of epoxy and aminogen groups, chemical and thermodynamic processes happen and form cross-linked networks (Fig. 6). Liquid oligomer turns hard stage-wise. The first stage is branched macromolecules. They form and then start to interact with one another to form nodes of the network while the mixture becomes thicker. Then, the material completely loses its fluidity [18].

V.A. Gafarova in her study [1] used thermograms to research how composite material components interact. The findings show that this method can be used to study how the dispersion phase is distributed in the composition. Therefore, a series of experiments is arranged to determine the pattern of how composite material's components influence the flow of the exothermic reaction of composite polymerization.

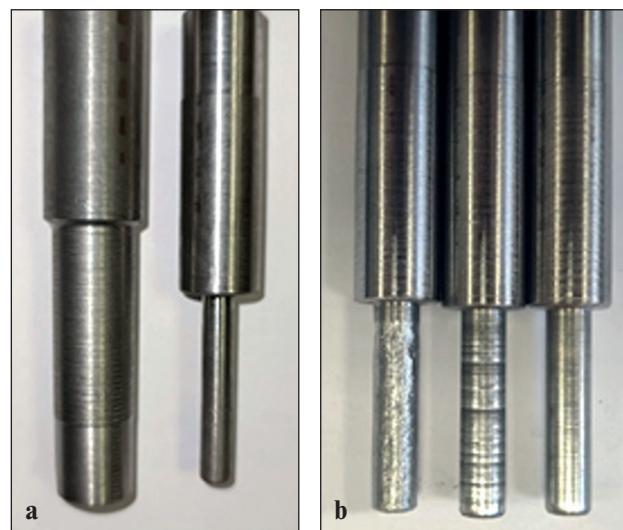


Fig. 4. The substandard test specimens used to research how metal surface roughness affects the adhesive strength between the composite material and steel: a – specimen appearance; b –specimen with various stem roughness

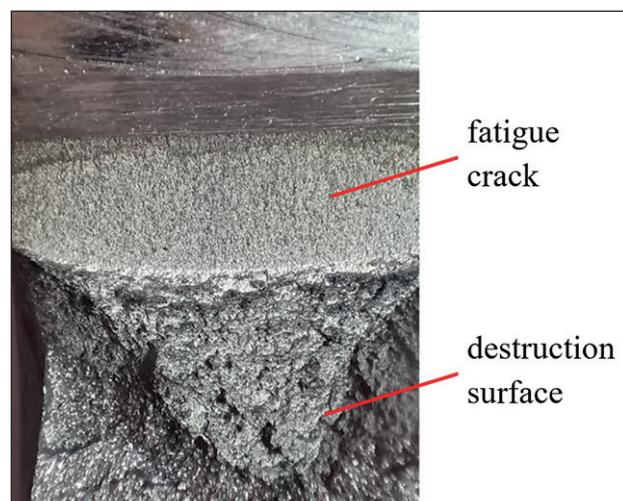


Fig. 5. Specimen surface with formed crack whose roughness was assessed with a profilometer TR200

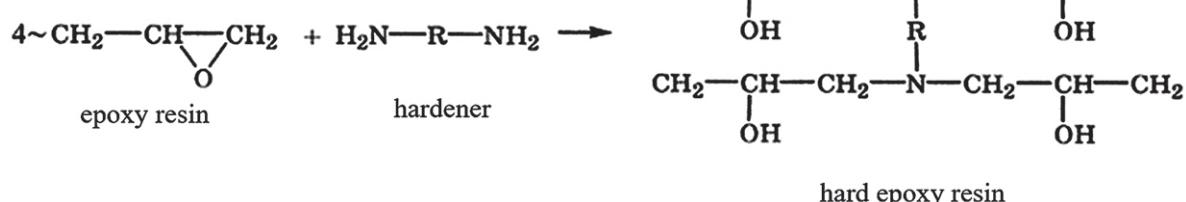


Fig. 6. Epoxy resin hardening reaction with polyethylene polyamine hardener

There are a few hypotheses on how nanosized fillers influence composite materials.

The authors [19] claim, that when a filler is injected in the epoxy base it may alter the stoichiometric ratio at the surface joining the matrix and the filler. Hardening may lead to extra links between the resin and the filler or it may lead to changes in the structure of the formed matrix

resulting in impact on the hardening completeness or the mechanical properties of the resin.

It is displayed [41–47], that the high modifying power of the nano-fillers is determined by the significant specific surface area. Due to that fact that nano-particles have the high surface energy, they tend to adsorb various macromolecules [16]. The authors [15, 20, 9] assume

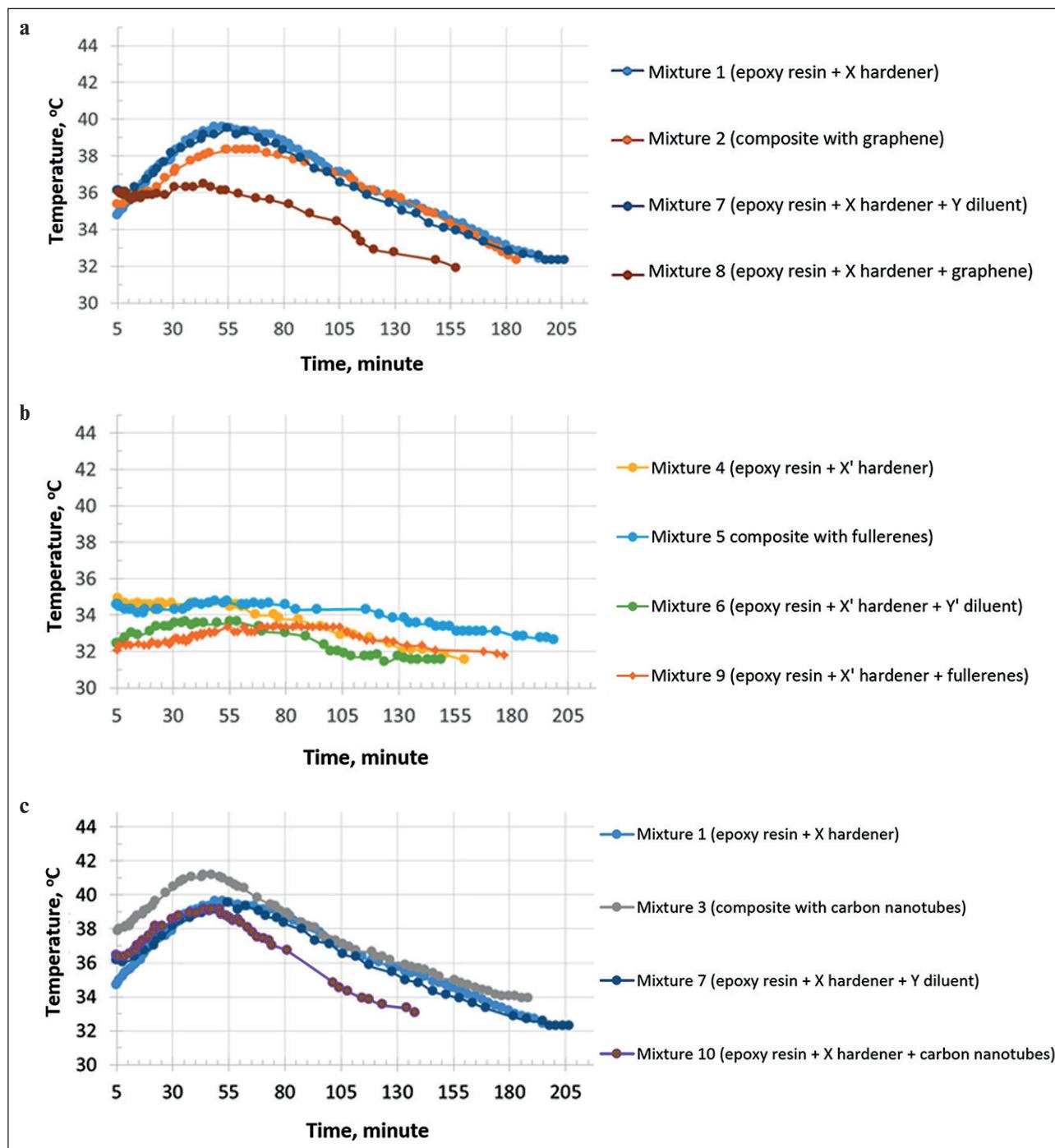


Fig. 7. Temperature curves of composites with carbon fillers: graphene (a), fullerenes (b), carbon nanotubes (c): X, X' – amount of the hardener in the mixture; Y, Y' – amount of the diluent in the mixture

that if the epoxy base and the filler enter an adsorption process, it may reduce the mobility of macromolecules and consequently their reactivity.

Besides, the authors [9] suggest that the high adsorption capacity allow nano-particles to become centers of chemical linking in polymers.

To check-prove the above hypotheses they studied how nano-sized carbon fillers influence hardening of the composite material.

The component ration in composites is selected based on the earlier complete factorial experiment [17]. The experiments find the best recipes ensuring the best sought adhesion and cohesion strengths of the composite materials.

The composite temperature curves during polymerization are presented in Fig. 7. The nature of temperature changes during polymerization can be described with two stages. At the stage one temperature of the mixture increases until it hits the peak. During stage two the mixture is cooling down.

All graphs show that polymerization curves for the developed composite materials (mixtures 2, 5 and 3) are higher than curves of epoxy resin+hardener+filler mixtures (mixtures 8, 9, 10). This can be related to the fact that carbon nano-materials (fullerenes, graphene and carbon nanotubes) have the high surface energy, intense adhesion properties and tend to form agglomerates hundreds of micrometers big. The more the agglomerate is getting, the less adsorbing it becomes due to the decreasing specific surface area. As the result, the number of oligomer macromolecules in the intermediary-phase structures drops. If a diluent is added in to reduce the mixture's viscosity, it breaks the agglomerates down and makes the particles distribute evenly in the composite material.

To make the composite material fill in the crack cavity, the composite should be very fluid. They study how the

composite's fluidity alters in terms of time since polymerization started. The findings are given in Fig. 8.

The fluidity of composite material with nanocarbon-tube-filled composite filler remains at the same level for 35 minutes, after which it sharply decreases (Fig. 8). This can be attributed to the fact that the temperature of the nanocarbon-tube-filled composite material is significantly higher at the beginning of the experiment compared to other investigated composites. Additionally, throughout the 39-minute testing period, there is a self-heating of the mixture which prevents the fluidity from decreasing in this particular composite. (Fig. 9). This property allows to recommend the nanocarbon-tube-filled composite material for fixing defects that take long to fix because of their complex location. The fullerene-filled composite material demonstrates sustainably high fluidity in comparison to other reviewed composites (Fig. 8), therefore, it is recommended to fix cracks with slightly open edges.

When the composite material flows down the metal surface, it is one of the factors affecting the adhesion strength between the adhesive and the substrate [23]. Fig. 10 displays a few options for wetting differently rough surfaces with a liquid.

If the liquid is good at wetting a highly rough surface, the area of actual contact increases in comparison to the smooth surface, as it is shown in Fig. 10a and 10b.

If the liquid is bad at wetting a highly rough surface, the outcome is opposite. The area of actual contact decreases in comparison to the smooth surface, as it is shown in Fig. 10c and 10d.

Thus, wetting the crack walls with the composite material plays the vital role in its filling degree: the less the wetting angle is, the higher the crack filling degree is [28].

The study considers how the composite wets the metal surface. The findings are given in Table 1.

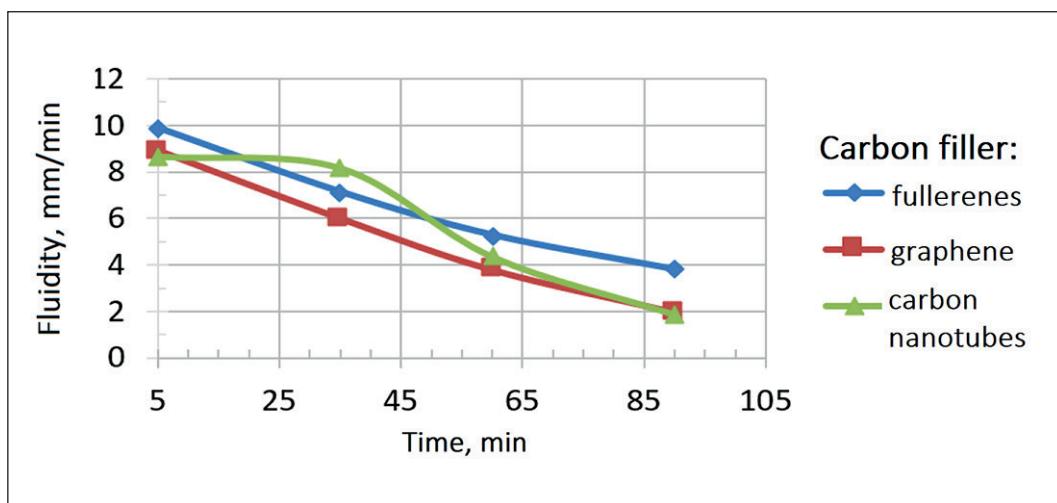


Fig. 8. Dependence of composite material fluidity on time since polymerization started

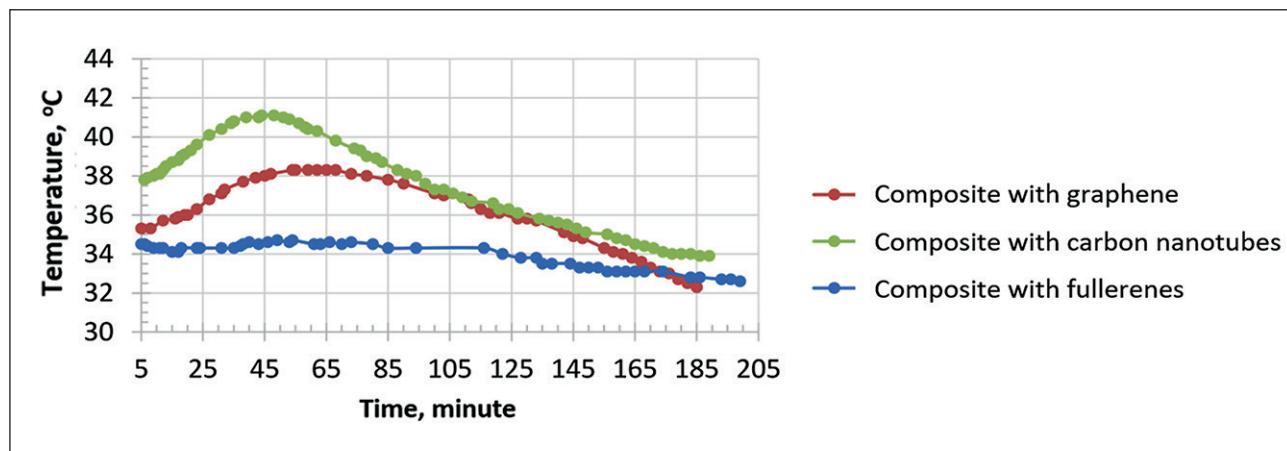


Fig. 9. Patterns of temperature changes in composite materials with three types of nano-sized carbon fillers

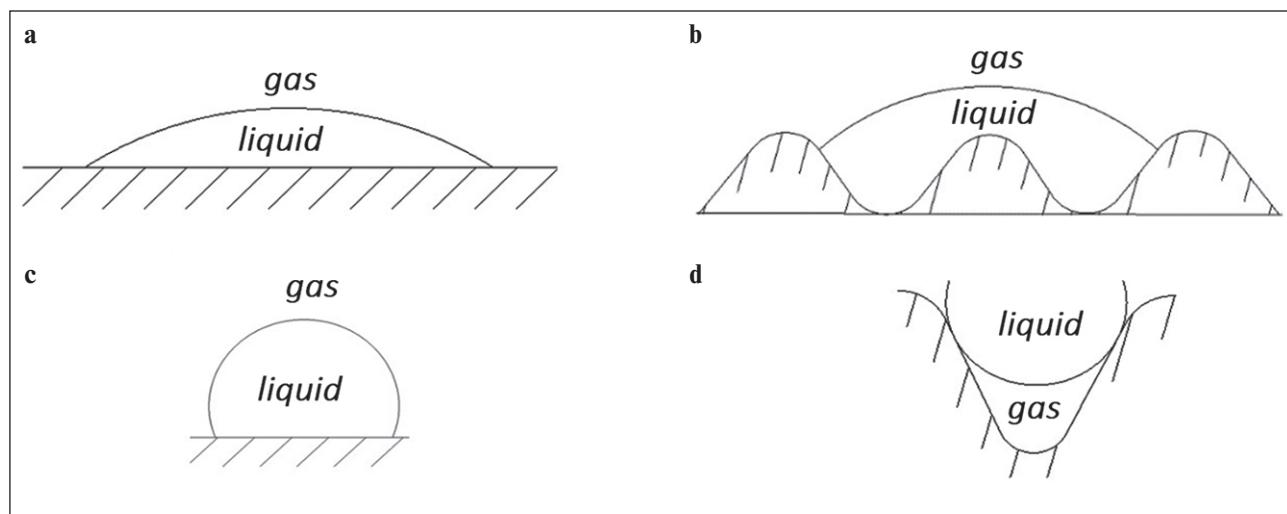


Fig. 10. Wetting of surfaces with different roughness by a liquid: smooth surface, good wetting (a); rough surface, good wetting (b); smooth surface, bad wetting (c); rough surface, bad wetting (d) [23]

Table 1
Angle of wetting metal surface with composite

Angle of wetting, °	Filler		
	Carbon nanotubes	Graphene	Fullerenes
№ 1	55	55	56
№ 2	53	55	55
№ 3	50	53	53
average	53	54	55

All the reviewed composite materials effectively wet the metal surface, as the wetting angle lays in the range $0^\circ < \theta < 90^\circ$.

There is a hypothesis [23, 24] suggesting that the rougher the surface is, the better the adhesion strength is between a liquid and a metal in connection with

the bigger actual contact area. The check-prove this hypothesis a series of experiments is conducted. The findings allow to display how the adhesive strength between the composite material and metal correlates with the metal surface roughness. The findings are given in Fig. 11.

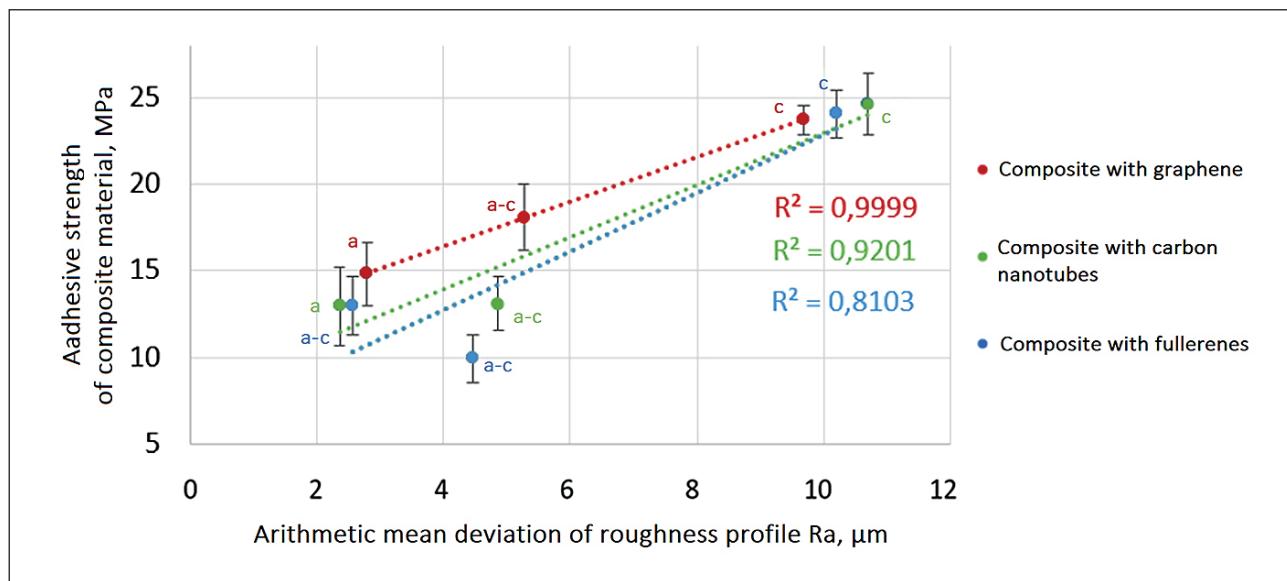


Fig. 11. How the adhesive strength between the composite material and metal correlates with the metal surface roughness

Table 2
Measurements of composite shrinkage during polymerization

Carbon filler	Shrinkage, mm			
	Experiment No. 1	Experiment No. 2	Experiment No. 3	Average
Graphene	0.05	0	0.05	0.03
Carbon nanotubes	0.02	0.01	0.02	0.02
Fullerenes	0.01	0	0	0

As it is shown in Fig. 11, all reviewed recipes of composites demonstrate better adhesive strength between the composite and the metal, if the surfaces are rougher. It is confirmed by the fact that having roughness around $R_a = 12 \mu\text{m}$, composites with all types of filler tend to cohesive destruction.

While composite materials are hardening, certain amounts of volatile components are produced, which leads to shrinking. Under the shrinkage stress the layer of polymer materials forms irreversible deformations leading to residual stress. They substantially affect the composite's properties leading to a worse strength, cracks and defects [25, 9, 15]. The findings of measuring the composite shrinkage during polymerization are given in Table 2.

All reviewed materials demonstrate little-to-none shrinkage, which speaks for minor residual stress caused by composite polymerization.

CONCLUSION

The conducted research allows to solve the direct and inverse problem: a) studying properties of a composite material and designing its structure allow to determine, if it fit to certain dimensions of the crack; b) a detected crack with a certain configuration of the cavity can be offered the most suitable properties of the composite by adjusting its content.

The analysis shows that the composite material with a fullerene filler demonstrates a sustainable fluidity in comparison to other studied composites. This allows to recommend such a material for fixing cracks with a slight opening.

The composite with a carbon nano tube filler maintains the fluidity at the same level within 35 minutes on average. It can be used as a repair consumable, if the defect does not allow fixing within a short period of time.

REFERENCES

1. Gafarova V.A. Materials and method of sealing cracks in oil and gas equipment during the maintenance period of operation: diss. ... cand. tech. sciences: 05.16.09. Ufa. 2019. 132 p. (In Russ.).
2. Gafarova V.A., Krioni N.K., Mingazhev A.D. Restoration repair of the main pipeline during its operation. *Prom-Engineering: III International Scientific and Technical Conference*. 2017;121-125. (In Russ.).
3. Gafarova V.A., Babin A.Yu., Bazarova Yu.V., Kuzeev A.M. Influence of composite material on stress distribution in the crack region *Modern technologies of composite materials*. 2019;295-296. (In Russ.).
4. Gafarova, V.A., Babin A.Yu., Gareeva E.R., Abdurakhmanova K.N., Lomakina L.N. Influence of a filler on strength characteristics of the properties of a composite material based on epoxy resin. *Materials Today: Proceedings*. 2019;11:252-257.
5. Abdurakhmanova K. N., Babin A.Yu., Gareeva E.R., Gafarova, V.A. Modeling of crack filling with composite material in the Abaqus software package. *Industrial safety expertise and diagnostics of hazardous production facilities*. 2018;135-140. (In Russ.).
6. Gafarova V. A., Nevezorov V.N. Modeling of the process of penetration of composite material into the crack cavity. *Welding and control – 2016*. Ufa. 2016;85-86. (In Russ.).
7. Kondrashov S.V., Shashkeev K.A., Petrova G.N., Mekalina I.V. Polymer composite materials of structural purpose with functional properties. *Aviation materials and technologies*. 2017; 405-419. <https://doi.org/10.18577/2071-9140-2017-0-S-405-419>. (In Russ.).
8. Zagora A.G., Kondrashov S.V., Antyufeeva N.V., Pykhtin A.A. Investigation of the influence of technological modes of manufacturing epoxinanocomposites with carbon nanotubes on their heat resistance. *Proceedings of VIAM*. 2019;1(73):64-73. <https://doi.org/10.18577/2307-6046-2019-0-1-64-73>. (In Russ.).
9. Pykhtin A.A. *High - tech epoxy nanodispersions and nanocomposites with a controlled structure and a set of properties*: diss. ... cand. tech. sciences: 05.17.06. Moscow: 2017. (In Russ.).
10. Ivanov V.A. *Methods of restoration of technological and auxiliary equipment with wear-resistant composite materials*: diss. ... cand. tech. sciences: 05.02.13. Moscow; 2015. (In Russ.).
11. Brusentseva T.A., Filippov A.A., Fomin V.M. Composite materials based on epoxy resin and nanoparticles. *Proceedings of the Altai State University*. 2014;1-1(81):25-27. [https://doi.org/10.14258/izvasu\(2014\)1.1-04](https://doi.org/10.14258/izvasu(2014)1.1-04). (In Russ.).
12. Chebotareva E.G. *Nanomodified composites for construction purposes using epoxy resin*: abstract of the dissertation of the candidate of technical sciences: 05.23.05. Belgorod; 2010. (In Russ.).
13. Novoselova S.N. *Development and research of properties of low-viscosity polymer composites of functional purpose*: abstract of the dissertation of the candidate of technical sciences: 05.17.06. Biysk; 2012. (In Russ.).
14. Gorbunov F.K., Shevtsov Yu.N., Berdnikova L.K. Thermodynamic characteristics of materials used for the repair of road and airfield coatings. *Roads and bridges*. 2017;2(38):21. (In Russ.).
15. Gorbacheva S.N., Gorbunova I.Y., Kerber M.L., Antonov S.V. Properties of composite polymer materials based on epoxy resin modified with boron nitride. *Advances in chemistry and chemical technology*. 2017;11(192):35-36. (In Russ.).
16. Irzhak V.I. *Structure and properties of polymer materials*: textbook. Saint Petersburg: Lan; 2019. URL: <https://elanbook.com/book/123663> (accessed: 11.22.2022). (In Russ.).
17. Ilyina V.N., Gafarova V.A., Bugai D.E., Ilyin S.V., Kuzeev I.R. Adhesive and cohesive strength of composite material with carbon fillers for sealing cracks. *Petroleum engineering*. 2021;19(6):124-133. <https://doi.org/10.17122/ngdelo-2021-6-124-133>. (In Russ.).
18. Chen Ya., Marakhovsky P.S., Malysheva G.V. Determination of thermophysical properties of epoxy materials during their curing. *Works of VIAM*. 2018;9(69):119-123. <https://doi.org/10.18577/2307-6046-2018-0-9-119-123>. (In Russ.).
19. Brusentseva T., Zobov K., Filippov A. Introduction of nanopowders and mechanical properties of materials based on epoxy resins. *Nanoindustry*. 2013;3(41):24-31. (In Russ.).
20. Mostovoy A.S. *Development of compositions, technologies and determination of properties of micro- and nanofilled epoxy composites of functional purpose*: abstract of the dissertation of the candidate of technical sciences. 05.17.06. Saratov; 2014. (In Russ.).
21. Samoilova D.O. Investigation of the conditions for the introduction of carbon nanotubes into a polymer-carbon composite in order to increase strength. *Chelyabinsk: SUSU. ET*. 2018;443:138 p. (In Russ.).
22. Marakhovsky P.S., Kondrashov S.V., Akatenkov R.V. About modification of heat-resistant epoxy binders by carbon nanotubes. *Bulletin of the Bauman Moscow State Technical University. Mechanical Engineering series*. 2015;2(101):118-127. (In Russ.).

23. Topolyansky P.A. Investigation of adhesive properties and the mechanism of formation of a coating applied by the method of finishing plasma hardening. Part 2. *Mater. 7th international. practical conference-exhibitions “Technologies of repair, restoration and hardening of machine parts, mechanisms, equipment, tools and technological equipment”*. 12–15th April 2005. St. Petersburg. 2005:316–333. (In Russ.).
24. Zimon A.D. *Adhesion of films and coatings*. Moscow: Chemistry; 1977 (In Russ.).
25. *The use of intelligent materials in the production, diagnosis and repair of machines. Second edition, revised and expanded*. Moscow: Limited Liability Company “Scientific and Publishing Center INFRA-M”; 2015 (In Russ.).
26. Ognev A.Yu., Teplykh A.M., Bataev V.A. Polymer composite material based on epoxy resin, reinforced with multilayer carbon nanotubes. *Scientific Bulletin of the Novosibirsk State Technical University*. 2009;4(37):115–122. (In Russ.).
27. Khvostov S.A. *Principles of modification of epoxy binders by carbon nanoparticles and technology for obtaining composites based on them*: specialty 05.02.01: abstract of the dissertation for the degree of candidate of technical sciences. Barnaul; 2007. (In Russ.).
28. Ghanem A, Lang Y. Introduction to polymer adhesion. *ResearchGate: Network Journal*. 2017. URL: https://www.researchgate.net/publication/319098070_Introduction_to_polymer_adhesion (accessed: 03.24.2023).
29. Panin S.V., Kornienko L.A., Aleksenko V.O. Influence of carbon nanofibers/nanotubes on the formation of physico-mechanical and tribotechnical characteristics of polymer composites based on thermoplastic UHMWPE and PEEK matrices. *News of higher educational institutions. Series: Chemistry and Chemical Technology*. 2017;60(9):45–51. <https://doi.org/10.6060/tct.2017609.7y>. (In Russ.).
30. Krutikov I.Y. *Restoration of operability of parts of technical devices with crack-like defects by composite materials*: diss. ... cand. tech. sciences: 05.02.13. Ufa; 2010. (In Russ.).
31. Gvozdev A.A. Ways to improve the technology of repair of parts and joints with HMS compounds – cold molecular welding. *Vladimirsky husbandman*. 2014;4(70):39–40. (In Russ.).
32. Patent No. 2157306 C1 Russian Federation, IPC B23P 6/04. Method of repair of defects in protective coatings: No. 99116373/02. application. 28.07.1999, publ. 10.10.2000. V.V. Kravtsov, I.R. Kuzeev, O.V. Shingarkina. The applicant is Ufa State Petroleum Technical University. (In Russ.).
33. Sungatullin I.R. *Increasing the security of hazardous production facilities during the operation of critical elements with cracks*: dissertation ... cand. tech. sciences. 05.26.03. Ufa; 2022. (In Russ.).
34. Gafarova V.A. Application of composite materials for containment of crack growth in oil and gas equipment. *Petroleum engineering*. 2018;16(5):99–107. <https://doi.org/10.17122/ngdelo-2018-5-99-107>. (In Russ.).
35. Gafarova V.A. Carbon in condensed hydrocarbon phases, steels and cast irons. *Nanotechnologies in construction*. 2017;9(6):111–128. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2017-9-6-111-128>. (In Russ.).
36. Patent for invention No. 2601782 Method of pipeline restoration repair and device for its implementation. Kuzeev I.R., Gafarova V.A., Mingazhev A.D. (RF). Application no. 2015122333. Announced on 10.11.2015. Zareg. 14.10.2016 Publ. 10.11.2016, Byul. No. 31. (In Russ.).
37. Tlyasheva R.R., Gafarova V.A., Vaganova K.R., Kuzeev A.M. Composite material for filling the cavity of cracks and crack-like defects. *Bashkir Chemical Journal*. 2016;23(3):56–62. (In Russ.).
38. Gafarova V.A., Vaganova K.R. The nature of the interaction of composite material with the surface of steel with different levels of roughness. *Industrial safety expertise and diagnostics of hazardous production facilities*. 2015; 56–59. (In Russ.).
39. Gafarova V.A., Kravtsov V.V., Kuzeev I.R. Analysis of methods and review of composite materials for sealing cracks in structures. *Actual problems of science and technology: materials of the VII International Scientific and Practical Conference of Young Scientists, Ufa, November 18–20, 2014. Ufa*. 2014;2:104–106. (In Russ.).
40. Berezkin V.I., Viktorovsky I.V., Vul A.Ya. Fullerene microcrystals as adsorbents of organic compounds. *Physics and Technology of semiconductors*. 2003;37(7):802–810. (In Russ.).
41. Smirnov I.V. *Modeling of physical and mechanical properties and climatic resistance of epoxy composites*: diss. ... cand. tech. sciences: 05.23.05. Saransk; 2017. (In Russ.).
42. Kondrashov S.V., Shashkeev K.A., Popkov O.V., Solovyanchik L.V. Promising technologies for obtaining functional materials for structural purposes based on nanocomposites with CNT (review). *Proceedings of VIAM*. 2016;3(39):7. <https://doi.org/10.18577/2307-6046-2016-0-3-7-7>. (In Russ.).
43. Yeletsky A.V. Sorption properties of carbon nanostructures. *Successes of physical sciences*. 2004;174(11):1191–1231. (In Russ.).
44. Bondaletova L.I., Bondaletov V.G. Polymer composite materials: textbook. Tomsk: Publishing House of Tomsk Polytechnic University; 2013. (In Russ.).

45. Korneev A.D., Burkov P.V., Klyshnikov A.A., Papin I.V. Structuring of protective polymer coatings. *Bulletin of the Volgograd State University of Architecture and Civil Engineering. Series: Construction and Architecture.* 2011;22(41):69-72. (In Russ.).
46. Danchenko Yu., Andronov V., Teslenko M., Permiakov V., Rybka E., Meleshchenko R., Kosse A. Study of the free surface energy of epoxy composites using an automated measurement system. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies.* 2018;12:9-17.
47. Lizunov D.A. *Development of high-strength carbon fiber plastics based on epoxy-containing oligomers:* diss. ... cand. tech. sciences: 05.17.06. Moscow; 2014. (In Russ.).

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Vlada N. Ilyina – Postgraduate student, lecturer, Technological Machines and Equipment Department, Ufa State Petroleum Technological University, Ufa, Russia, moskovkina.vlada@mail.ru, <https://orcid.org/0009-0004-7010-4937>

Stepan V. Ilyin – Postgraduate student, lecturer, Technological Machines and Equipment Department, Ufa State Petroleum Technological University, Ufa, Russia, stephan91@mail.ru, <https://orcid.org/0009-0003-6840-8344>

Victoria A. Gafarova – Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor, Technological Machines and Equipment Department, Ufa State Petroleum Technological University, Ufa, Russia, gafarova.vika@bk.ru, <https://orcid.org/0000-0002-9793-2394>

Iskander R. Kuzeev – Dr. Sci. (Eng.), Professor, head of the Technological Machines and Equipment Department, Ufa State Petroleum Technological University, Ufa, Russia, kuzeev2002@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3569-1086>

CONTRIBUTION OF THE AUTHORS

Ilyina V.N. – literature review; conducting the experimental part of the study; processing of results; graphical and tabular presentation of results.

Ilyin S.V. – conducting the experimental part of the study; research results analysis.

Gafarova V.A. – scientific consulting; participation in the preparation of the experimental work plan.

Kuzeev I.R. – scientific guidance; research concept; drawing up a plan for experimental work; conclusions of the article.

The authors declare no conflict of interest.

The article was submitted 10.04.2023; approved after reviewing 02.05.2023; accepted for publication 05.05. 2023.

Влияние наноуглеродных наполнителей на свойства композиционных материалов

Влада Николаевна Ильина* , Степан Викторович Ильин , Виктория Александровна Гафарова ,
Искандер Рустемович Кузеев 

Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа, Россия

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

АННОТАЦИЯ: **Введение.** Наиболее перспективным в настоящее время является метод ремонта, заключающийся в использовании композиционных материалов для заделки трещин и трещиноподобных дефектов. Для этого композит должен обладать высокой текучестью в жидком состоянии, достаточной для заполнения полости дефекта, адгезией к стали, необходимой для скрепления берегов трещины, и пластичностью, которая позволит ему компенсировать деформационные сдвиги при циклическом и статическом нагружении конструкции. **Методы и материалы.** Изучались композиционные материалы с наноуглеродными наполнителями, в качестве которых использовали фуллерены, нанотрубки и графен. Решение поставленных задач осуществлялось при помощи стандартных и самостоятельно разработанных методик, методов статистической обработки данных и применения современных программных комплексов. **Результаты и их обсуждение.** Композиционный материал с фуллереном в качестве наполнителя демонстрирует стабильно высокую текучесть по сравнению с другими исследованными композитами. Это позволяет рекомендовать его для заделки трещин с небольшой шириной раскрытия. Композит с наполнителем УНТ сохраняет жидкотекучесть на одном уровне в среднем около 35 минут. Он может быть использован в качестве ремонтного материала в том случае, когда расположение дефекта не позволяет провести его заделку в короткий промежуток времени. **Заключение.** Проведенные исследования позволяют решить прямую и обратную задачу: а) изучение свойств композиционного материала и проектирование его структуры дают возможность определить, подходит ли он для заделки конкретной геометрии трещины; б) для обнаруженной трещины с определенной конфигурацией полости можно осуществить подбор оптимальных свойств композита, изменяя его состав.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: заделка трещин, композиционный материал, фуллерен, углеродные нанотрубки, графен.

ДЛЯ ЦИТИРОВАНИЯ: Ильина В.Н., Ильин С.В., Гафарова В.А., Кузеев И.Р. Влияние наноуглеродных наполнителей на свойства композиционных материалов // Нанотехнологии в строительстве. 2023. Т. 15, № 3. С. 228–237. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2023-15-3-228-237>. – EDN: DMAYTS.

ВВЕДЕНИЕ

Многолетний опыт изучения конструкций показывает, что многие дефекты, такие как: включения различного происхождения, скопления дислокаций и вакансий, микротрещины – возникают еще на стадии изготовления. В процессе эксплуатации в окрестностях таких дефектов из-за высокой концентрации напряжений происходит зарождение новых или рост уже имеющихся трещин, что приводит к локальному или полному разрушению объекта.

Наиболее перспективным в настоящее время является метод ремонта, заключающийся в использовании композиционных материалов для заделки трещин и трещиноподобных дефектов. При введении

в полость такого дефекта жидкого композиционного материала формирование его структуры происходит в ограниченном объеме; композит взаимодействует с берегами трещины по адгезионному механизму, что ограничивает возможность дальнейшего раскрытия дефекта [2]. Результаты численного моделирования процесса заделки трещины композитом показывают, что скрепление берегов приводит к снижению напряжений в ее вершине, вследствие чего удается предотвратить образование области возможной сингулярности их значений [3–6].

Основными сферами применения наполненных эпоксидных композитов являются авиационная и космическая техника [7–9], приборо- и машиностроение [10, 11, 29, 31], строительная индустрия

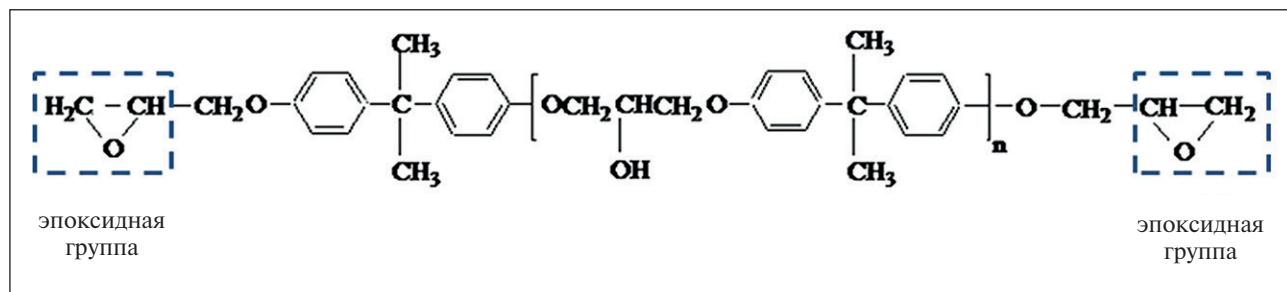


Рис. 1. Структурная формула ЭД-20

[12–15], а также нефтегазовая отрасль [1, 30, 32–39]. Для заделки трещин композиционный материал должен обладать высокой текучестью в жидком состоянии, достаточной для заполнения полости дефекта, адгезией к стали, необходимой для скрепления берегов трещины, и пластичностью, которая позволит ему компенсировать деформационные сдвиги при циклическом и статическом нагружении конструкции.

МЕТОДЫ И МАТЕРИАЛЫ

Матрица в композиционном материале должна обеспечивать целостность материала, а также распределение внутренних напряжений. В данной работе в качестве полимерной матрицы использовалась эпоксидно-диановая смола ЭД-20, структурная формула которой представлена на рис. 1.

Для отверждения эпоксидной смолы применялся полиэтиленполиамин (ПЭПА), структурная формула которого приведена на рис. 2. Использование ПЭПА позволяет проводить процесс полимеризации при температуре окружающей среды 20–25°C.

В данной работе изучались композиционные материалы сnanoуглеродными наполнителями, в качестве которых использовали фуллерены, нанотрубки и графен.

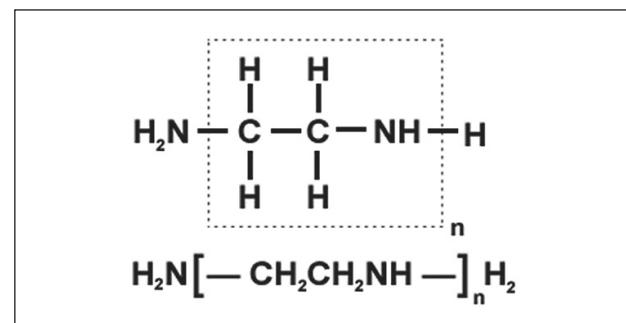


Рис. 2. Структурная формула ПЭПА

Углеродные нанотрубки (УНТ) являются одномерными структурами, так как их длина в несколько раз превосходит диаметр. Они представляют собой свернутые листы графена, которые образуют полые молекулы цилиндрической формы, атомы углерода в которых находятся в состоянии sp^2 -гибридизации, удельная площадь поверхности составляет около 500–1000 $\text{m}^2/\text{г}$ [16]. Типичная структура УНТ приведена на рис. 3б.

Графен является двумерной аллотропной формой углерода. Он представляет собой плоскую ароматическую молекулу с развитой и доступной с двух сторон поверхностью (площадь свободной поверхности доходит до 2630 $\text{m}^2/\text{г}$), атомы углерода находятся в со-

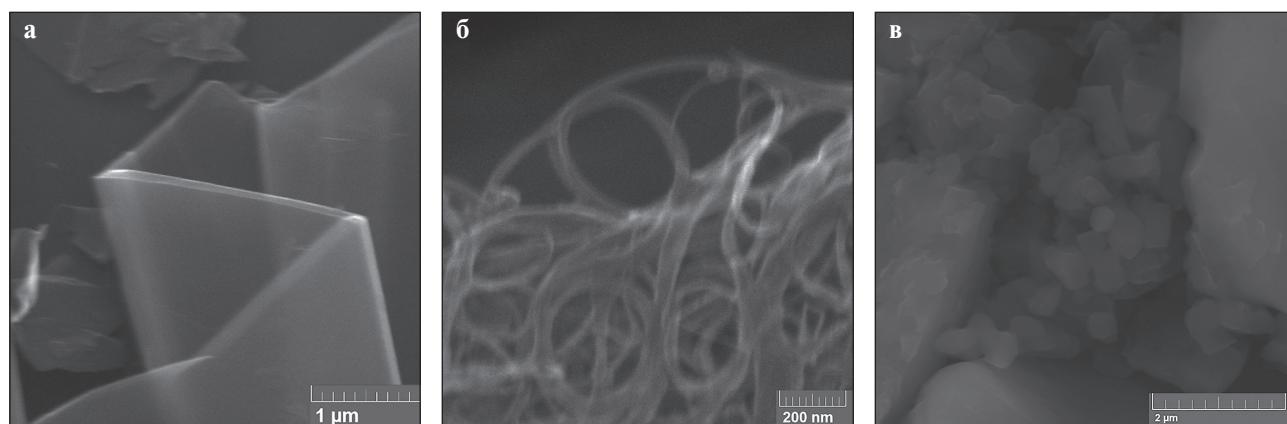


Рис. 3. Типичная структура углеродных наполнителей: а – графен, б – УНТ, в – фуллерены

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ НАНОМАТЕРИАЛОВ

состоянии sp^2 -гибридизации [16]. Типичная структура графена приведена на рис. 3а.

Фуллерены относятся к трехмерным наполнителям, так как являются молекулярной формой углерода с замкнутым объемом и поверхностью большой кривизны, удельная площадь поверхности составляет около $1340 \text{ м}^2/\text{г}$ [40]. Они представляют собой многоатомные молекулы в виде объединенных пяти- и шестиугольников с общими ребрами, атомы углерода при этом находятся в состоянии sp^2 -гибридизации. Типичная структура фуллерена приведена на рис. 3в.

В качестве разбавителя использовалась магнитная жидкость на основе керосина, которая содержит магнитные частицы Fe_2O_3 размером от 5 до 30 нм. В работе [1] авторы применяли магнитную жидкость для снижения сопротивления движению при течении в узких каналах, что позволило увеличить проникающую способность рассматриваемого композиционного материала.

Структурообразование эпоксидных смол при их отверждении сопровождается нагревом смеси. Для выявления закономерностей влияния компонентов композиционного материала на характер протекания экзотермической реакции в процессе полимеризации композитов осуществлялась фиксация тепловых эффектов методом тепловизионной съемки с помощью Тепловизора Ti55 IR Flexcam.

Исследование текучести композитов заключалось в измерении скорости перемещения одной капли композиционного материала по наклонной пластине за определенный промежуток времени.

Методика исследования смачиваемости поверхности металла композиционным материалом заключалась в следующем: на металлическую пластину наносилось по одной капле композита, сразу же после этого проводилась фотосъемка капель, далее полученные снимки обрабатывались в программном комплексе Компас-3D для определения угла смачивания.

Для проверки влияния шероховатости поверхности металла на адгезионную прочность при склеивании композиционного материала со сталью использовались нестандартные образцы, которые представляют собой две ответные детали: полость на одной из деталей, в которую заливается композит, и цилиндрический стержень — на другой (рис. 4). Планируемая область применения композиционного материала — заполнение реальных трещин, в связи с этим диапазон для исследования был выбран путем измерения шероховатости поверхности пророщенной на образце трещины (рис. 5). Шероховатость контролировалась профилометром TR200. Разрушение соединения деталей осуществлялось на разрывной машине Instron 8801.

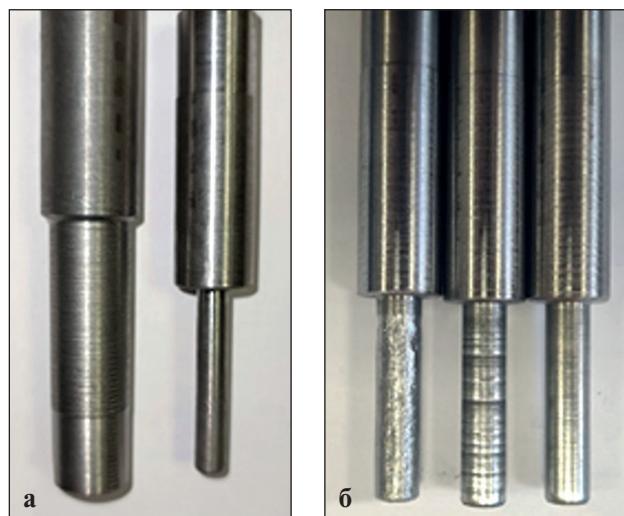


Рис. 4. Нестандартные образцы для исследования влияния шероховатости поверхности металла на адгезионную прочность при взаимодействии композиционного материала со сталью: а — внешний вид образцов; б — образцы с разной шероховатостью стержней



Рис. 5. Поверхность образца с пророщенной трещиной, шероховатость которой измерялась профилометром TR200

Определение усадки композиционных материалов в процессе полимеризации осуществлялось путем заполнения ячеек металлической формы исследуемым составом и измерения расстояния от верхней грани ячейки до отверженного композита с помощью штангенциркуля.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В процессе отверждения эпоксидной смолы при взаимодействии эпоксидных и аминных групп про-

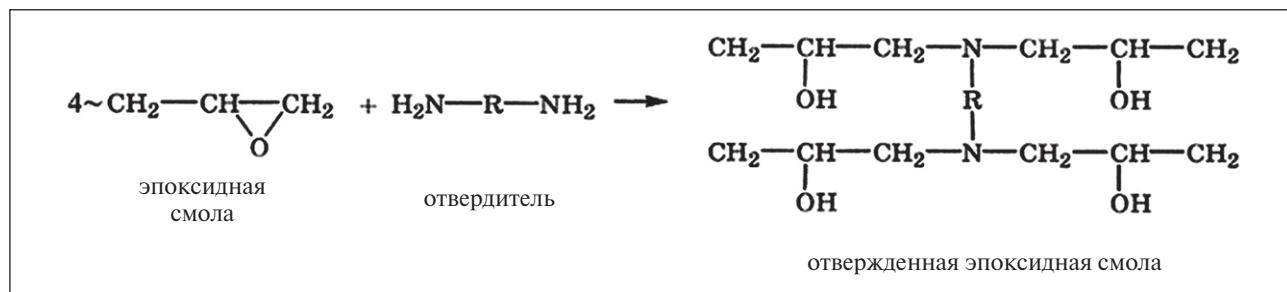


Рис. 6. Реакция отверждения эпоксидной смолы при использовании отвердителя ПЭПА

исходят химические и термодинамические процессы с образованием пространственно-сшитой сетки (рис. 6). Переход жидкого олигомера в твердое агрегатное состояние происходит в несколько этапов. Сначала образуются разветвленные макромолекулы, далее они взаимодействуют друг с другом, формируя узлы сетки, смесь при этом становится более вязкой. Далее материал полностью теряет текучесть [18].

Изучение взаимодействия компонентов композиционного материала с помощью снятия термограмм в работе Гафаровой В.А [1] показало перспективность применения данного метода для изучения характера распределения дисперсной фазы в композиции. Исходя из этого была поставлена серия экспериментов для выявления закономерностей влияния компонентов композита на характер протекания экзотермической реакции в процессе его полимеризации.

Существует несколько гипотез влияния наноразмерных наполнителей на отверждение композиционных материалов.

Авторы [19] утверждают, что при введении наполнителей в эпоксидную основу может изменяться стехиометрическое соотношение вблизи поверхности раздела матрицы и наполнителя. При отверждении могут создаваться дополнительные связи смолы с наполнителем либо может изменяться структура формирующейся матрицы, что повлияет на полноту отверждения и ее механические свойства.

Показано [41–47], что высокая модифицирующая способность нанонаполнителей определяется значительной удельной площадью поверхности. В связи с тем, что поверхностная энергия наночастиц высока, для них типична адсорбция различных макромолекул [16]. Авторы [15, 20, 9] предполагают, что, если между эпоксидной основой и наполнителем происходит адсорбционное взаимодействие, это может привести к снижению подвижности макромолекул и, соответственно, к их реакционной способности.

Также автором [9] выдвинуто предположение, что благодаря высокой адсорбционной способности наночастицы способны становиться центрами химической сшивки в полимерах.

Для проверки вышеизложенных гипотез было проведено исследование влияния углеродных наноразмерных наполнителей на процесс отверждения композиционного материала.

Соотношения компонентов в композитах были выбраны исходя из проведенных ранее полных факторных экспериментов [17], в результате которых определены оптимальные составы для обеспечения баланса адгезионной и когезионной прочности композиционных материалов.

Кривые изменения температуры композитов в процессе их полимеризации представлены на рис. 7. Характер изменения температуры в процессе полимеризации можно разделить на два этапа: на первом этапе происходит увеличение температуры смеси до достижения максимального значения, на втором этапе происходит ее охлаждение.

На всех графиках кривые полимеризации разработанных композиционных материалов (смеси 2, 5 и 3) находятся выше кривых, соответствующих смесям эпоксидной смолы, отвердителя и наполнителя (смеси 8, 9 и 10). Это может быть связано с тем, что углеродные наноматериалы (фуллерен, графен и УНТ), обладающие большой поверхностной энергией, проявляют повышенную склонность к слипанию и образованию агломератов, размер которых может достигать сотен микрометров. В результате увеличения размера агломератов их адсорбционная способность уменьшается в связи с уменьшением удельной поверхности. Как следствие количество макромолекул олигомера, которые входят в состав гранично-фазовых структур, сокращается. При добавлении разбавителя происходит снижение вязкости смеси, что приводит к разбиению агломератов и равномерному распределению частиц в композите.

Для того чтобы композиционный материал мог заполнить полость трещины, он должен обладать высокой текучестью. Было проведено исследование изменения текучести композитов от времени, прошедшего от начала процесса полимеризации. Результаты приведены на рис. 8.

Текучесть композиционного материала с наполнителем УНТ сохраняется на одном уровне в течение

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ НАНОМАТЕРИАЛОВ

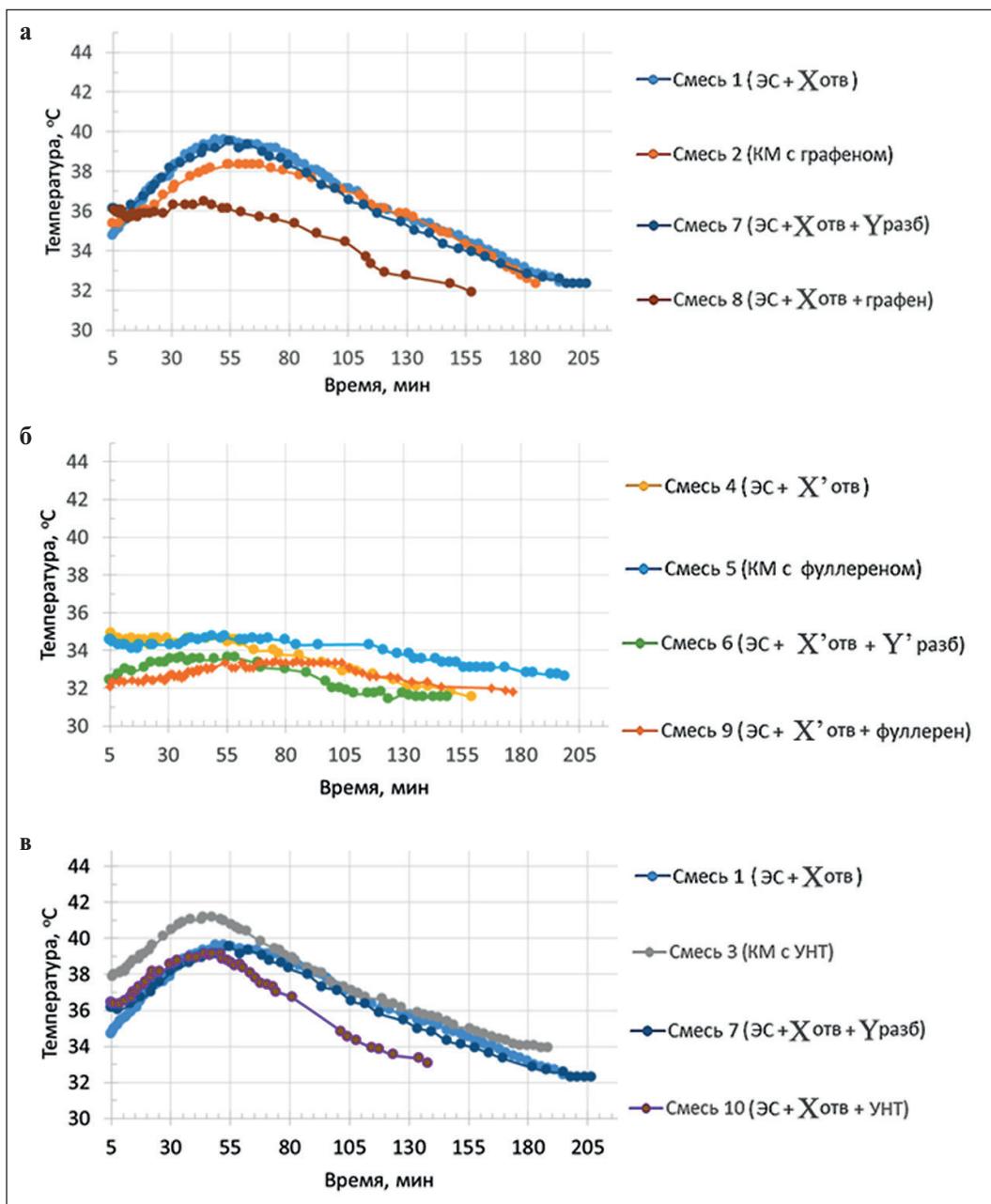


Рис. 7. Кривые изменения температуры композитов с углеродными наполнителями: графеном (а), фуллеренами (б), УНТ (в): X, X' – количество отвердителя в смеси; Y, Y' – количество разбавителя в смеси

35 минут, после чего происходит ее резкое снижение (рис. 8). Это можно связать с тем, что температура композиционного материала с УНТ в начальный момент времени значительно выше, чем у других исследуемых композитов, также в течение 39 минут происходит саморазогрев смеси, что предотвращает снижение текучести данного композита (рис. 9). Данное свойство позволяет рекомендовать в качестве ремонтного материала композит с наполнителем УНТ в том случае, когда расположение дефекта не позволяет провести его заделку в короткий промежуток

времени. Композиционный материал с наполнителем фуллерен демонстрирует стабильно высокую текучесть по сравнению с другими исследуемыми композитами (рис. 8), поэтому он рекомендуется для заделки трещин с небольшим расхождением берегов.

Растекание композиционного материала по поверхности металла является одним из факторов, влияющих на адгезионную прочность соединения адгезив-субстрат [23]. На рис. 10 приведено несколько вариантов смачивания жидкостью поверхностей с разной шероховатостью.

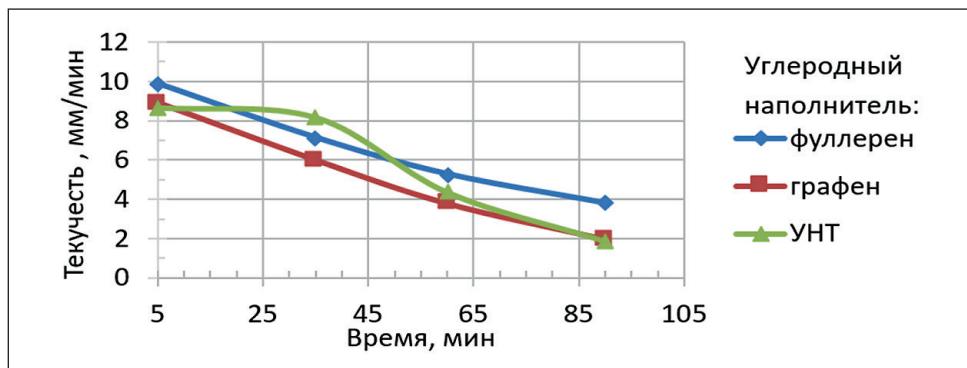


Рис. 8. Зависимости текучести КМ от времени, прошедшего с начала процесса полимеризации

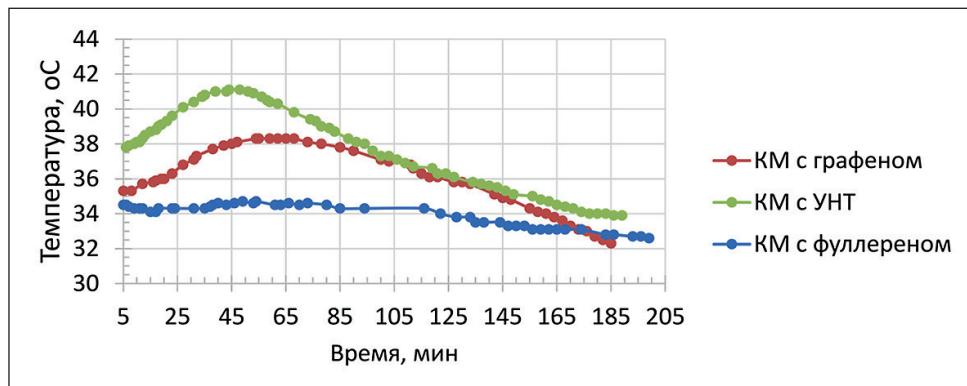


Рис. 9. Зависимости изменения температуры КМ с тремя видами углеродных наноразмерных наполнителей

В случае если жидкость хорошо смачивает поверхность с высокой шероховатостью, площадь фактического контакта увеличивается по сравнению с гладкой поверхностью, как это показано на рис. 10а и 10б.

При плохом смачивании поверхности с высокой шероховатостью, наоборот, площадь фактического контакта уменьшается по сравнению с гладкой поверхностью (рис. 10в и 10г).

Таким образом, смачивание композиционным материалом поверхности стенок трещины играет ключевую роль в степени ее заполнения: при уменьшении угла смачивания степень заполнения трещины увеличивается [28].

Было проведено исследование смачиваемости поверхности металла композитом, результаты приведены в табл. 1.

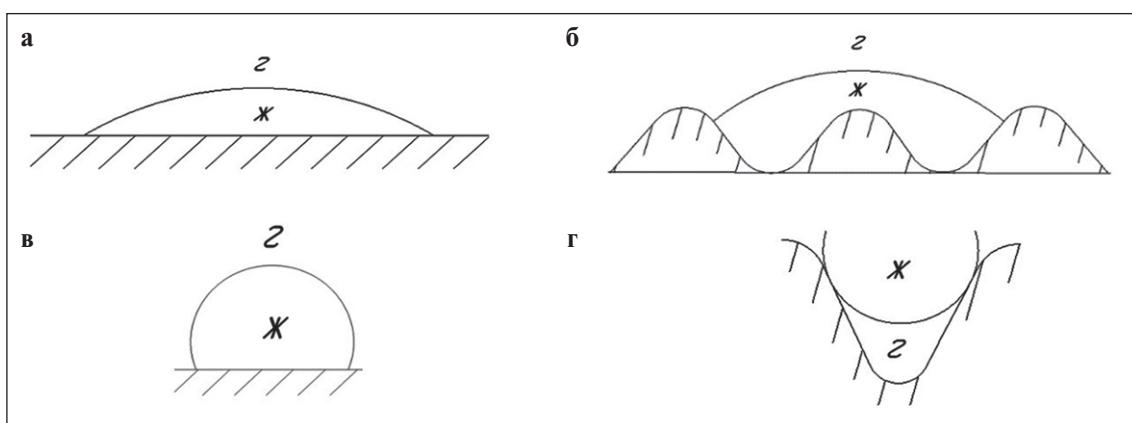


Рис. 10. Смачивание жидкостью поверхностей с разной шероховатостью: гладкая поверхность, смачивание хорошее (а); шероховатая поверхность, смачивание хорошее (б); гладкая поверхность, смачивание плохое (в); шероховатая поверхность, смачивание плохое (г) [23]

Таблица 1
Углы смачивания композитом поверхности металла

Угол смачивания, °	Наполнитель		
	УНТ	Графен	Фуллерен
№ 1	55	55	56
№ 2	53	55	55
№ 3	50	53	53
среднее значение	53	54	55

Все рассмотренные композиционные материалы хорошо смачивают поверхность металла, так как угол смачивания лежит в диапазоне $0^\circ < \theta < 90^\circ$.

Существует гипотеза [23, 24], согласно которой при повышении шероховатости поверхности адгезионная прочность сцепления жидкости и металла будет также расти за счет увеличения площади фактического контакта. Для проверки этой гипотезы была поставлена серия экспериментов. В результате исследования построены зависимости адгезионной прочности соединения композиционного материала с металлом от шероховатости поверхности металла. Результаты представлены на рис. 11.

Как видно из рис. 11, у всех рассматриваемых составов композиционных материалов происходит увеличение адгезионной прочности соединения композита с металлом при повышении шероховатости поверхности. Это подтверждается и тем, что при шероховатости в области $Ra = 12 \text{ мкм}$ композиты со всеми видами наполнителей разрушаются когезионно.

В процессе отверждения композиционных материалов происходит выделение некоторого количества летучих компонентов, что приводит к усадке. Под действием усадочных напряжений в слое

полимерных материалов возникают необратимые деформации, в результате которых образуются остаточные напряжения. Они оказывают существенное влияние на свойства композитов, так как являются причиной снижения их прочности за счет появления трещин и дефектов [25, 9, 15]. Результаты измерения усадки КМ в процессе полимеризации приведены в табл. 2.

Все рассмотренные материалы показали практически полное отсутствие усадки, что говорит о незначительных остаточных напряжениях, возникающих при полимеризации композитов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования позволяют решить прямую и обратную задачу: а) изучение свойств композиционного материала и проектирование его структуры дают возможность определить, подходит ли он для заделки конкретной геометрии трещины; б) для обнаруженной трещины с определенной конфигурацией полости можно осуществить подбор оптимальных свойств композита, изменяя его состав.

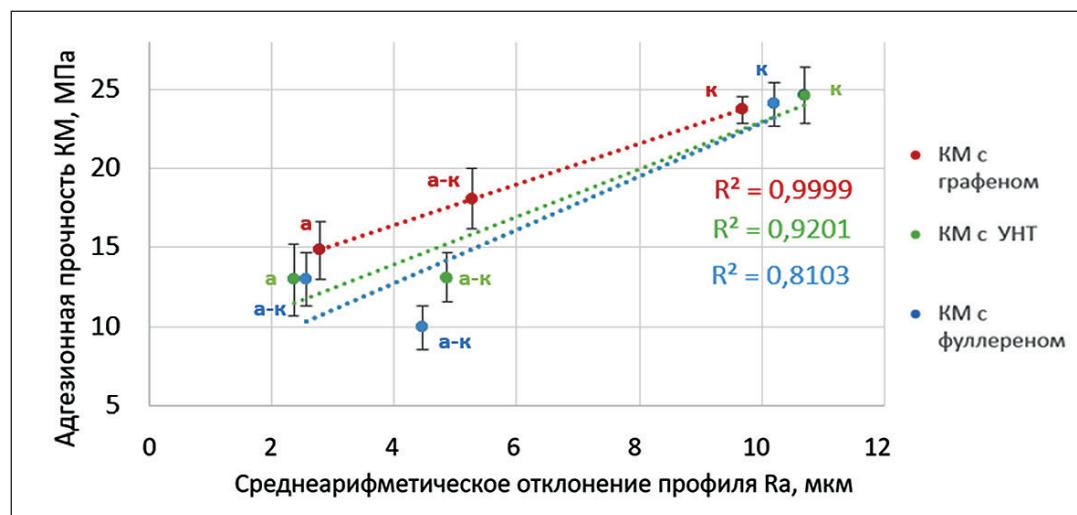


Рис. 11. Зависимость адгезионной прочности соединения КМ с металлом от шероховатости поверхности металла

Таблица 2
Результаты измерения усадки КМ в процессе полимеризации

Вид углеродного наполнителя	Усадка, мм			
	Эксперимент № 1	Эксперимент № 2	Эксперимент № 3	Среднее значение
Графен	0,05	0	0,05	0,03
УНТ	0,02	0,01	0,02	0,02
Фуллерен	0,01	0	0	0

Анализ полученных результатов показывает, что композиционный материал с фуллереном в качестве наполнителя демонстрирует стабильно высокую текучесть по сравнению с другими исследованными композитами. Этот позволяет рекомендовать его для заделки трещин с небольшой шириной раскрытия.

Композит с наполнителем УНТ сохраняет жидкотекучесть на одном уровне в среднем около 35 минут. Он может быть использован в качестве ремонтного материала в том случае, когда расположение дефекта не позволяет провести его заделку в короткий промежуток времени.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Гафарова В.А. Материалы и способ заделки трещин в нефтегазовом оборудовании в межремонтный период эксплуатации: дис. ... канд. техн. наук: 05.16.09. Уфа, 2019. 132 с.
2. Гафарова В.А. Криони Н.К., Мингажев А.Д. Восстановительный ремонт магистрального трубопровода в процессе его эксплуатации // Пром-Инжиниринг: материалы III Международной научно-технической конференции. Челябинск. 2017. С. 121–125.
3. Влияние композиционного материала на распределение напряжений в области трещины / В.А. Гафарова, А.Ю. Бабин, Ю.В. Базрова, А.М. Кузеев // Современные технологии композиционных материалов. 2019. С. 295–296.
4. Gafarova, V.A., Babin A.Yu., Gareeva E.R., Abdrahmanova K.N., Lomakina L.N. Influence of a filler on strength characteristics of the properties of a composite material based on epoxy resin. *Materials Today: Proceedings*. 2019;11:252–257.
5. Моделирование заполнения трещины композитным материалом в программном комплексе Abagus / К.Н. Абдрахманова, А.Ю. Бабин, Э.Р. Гареева, В.А. Гафарова // Экспертиза промышленной безопасности и диагностика опасных производственных объектов: материалы Международной научно-практической конференции. Уфа. 2018. С. 135–140.
6. Гафарова В.А., Невзоров В.Н. Моделирование процесса проникновения композиционного материала в полость трещины // Сварка и контроль: материалы научно-практической конференции. Уфа. 2016. С. 85–86.
7. Полимерные композиционные материалы конструкционного назначения с функциональными свойствами / С.В. Кондрашов, К.А. Шашкеев, Г.Н. Петрова, И.В. Мекалина // Авиационные материалы и технологии. 2017. № S. С. 405-419. – <https://doi.org/10.18577/2071-9140-2017-0-S-405-419>
8. Исследование влияния технологических режимов изготовления эпоксигидрокомпозитов с углеродными нанотрубками на их теплостойкость / А.Г. Загора, С.В. Кондрашов, Н.В. Антюфеева, А.А. Пыхтин // Труды ВИАМ. 2019. № 1(73). С. 64–73. – <https://doi.org/10.18577/2307-6046-2019-0-1-64-73>
9. Пыхтин А.А. Высокотехнологичные эпоксидные нанодисперсии и нанокомпозиты с регулируемой структурой и комплексом свойств: дисс. ... канд. техн. наук.: 05.17.06. Москва, 2017. 125 с.
10. Иванов В.А. Методы восстановления технологического и вспомогательного оборудования износостойкими композиционными материалами: дисс. ... канд. техн. наук: 05.02.13. Москва, 2015. 195 с.
11. Брусенцева Т.А., Филиппов А.А., Фомин В.М. Композиционные материалы на основе эпоксидной смолы и наночастиц // Известия Алтайского государственного университета. 2014. № 1-1(81). С. 25–27. – [https://doi.org/10.14258/izvasu\(2014\)1.1-04](https://doi.org/10.14258/izvasu(2014)1.1-04)
12. Чеботарева Е.Г. Наномодифицированные композиты строительного назначения с использованием эпоксидной смолы: автореф. на соиск. ученой степени канд. техн. наук: 05.23.05. Белгород, 2010. 19 с.
13. Новоселова С.Н. Разработка и исследование свойств низковязких полимерных композитов функционального назначения: автореф. на соиск. ученой степени канд. техн. наук: 05.17.06. Бийск, 2012. 16 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ НАНОМАТЕРИАЛОВ

14. Горбунов Ф.К., Шевцов Ю.Н., Бердникова Л.К. Термодинамические характеристики материалов, применяемых для ремонта дорожного и аэродромного покрытий // Дороги и мосты. 2017. № 2(38). С. 317–327.
15. Свойства композиционных полимерных материалов на основе эпоксидной смолы, модифицированных нитридом бора / С.Н. Горбачева, И.Ю. Горбунова, М.Л. Кербер, С.В. Антонов // Успехи в химии и химической технологии. 2017. № 11(192). С. 35–36.
16. Иржак В.И. Структура и свойства полимерных материалов : учеб. пособие. Санкт-Петербург : Лань, 2019. 168 с. – URL: <https://e.lanbook.com/book/123663> (дата обращения: 22.11.2022).
17. Адгезионная и когезионная прочность композиционного материала с углеродными наполнителями для заделки трещин / В.Н. Ильина, В.А. Гафарова, Д.Е. Бугай, С.В. Ильин, И.Р. Кузеев // Нефтегазовое дело. 2021. № 19(6). С. 124–133. – <https://doi.org/10.17122/ngdelo-2021-6-124-133>
18. Чэн Я., Мараховский П.С., Малышева Г.В. Определение теплофизических свойств эпоксидных материалов в процессе их отверждения // Труды ВИАМ. 2018. № 9(69). С. 119–123. – <https://doi.org/10.18577/2307-6046-2018-0-9-119-123>
19. Введение нанопорошков и механические свойства материалов на основе эпоксидных смол / Т. Брусенцева, К. Зобов, А. Филиппов [и др.] // Наноиндустрия. 2013. № 3(41). С. 24–31.
20. Мостовой А.С. Разработка составов, технологии и определение свойств микро- и нанонаполненных эпоксидных композитов функционального назначения: автореф. на соиск. ученой степени канд. техн. наук. 05.17.06. Саратов, 2014. 20 с.
21. Самойлова Д.О. Исследование условий введения углеродных нанотрубок в полимер-углеродный композит с целью повышения прочности. Челябинск: ЮУрГУ, 2018. 138 с. – URI: <http://dspace.susu.ru/handle/0001.74/23510> (дата обращения: 22.11.2022).
22. Мараховский П.С., Кондрашов С.В., Акаденков Р.В. О модификации теплостойких эпоксидных связующих углеродными нанотрубками // Вестник Московского государственного технического университета им. Н.Э. Баумана. Серия Машиностроение. 2015. № 2(101). С. 118–127.
23. Тополянский П.А. Исследование адгезионных свойств и механизма образования покрытия, наносимого методом финишного плазменного упрочнения. Ч. 2 // Технологии ремонта, восстановления и упрочнения деталей машин, механизмов, оборудования, инструмента и технологической оснастки: материалы 7-й Международной практической конференции-выставки Санкт-Петербург. 2005. С. 316–333.
24. Зимон А.Д. Адгезия пленок и покрытий. Москва: Химия, 1977. 352 с.
25. Зорин В.А., Баурова Н.И. Применение интеллектуальных материалов при производстве, диагностировании и ремонте машин. Изд. 2-е, переработ. и доп. М. : ООО «Научно-издательский центр ИНФРА-М», 2015. 110 с.
26. Огнев А.Ю., Теплыkh А.М., Батаев В.А. Полимерный композиционный материал на основе эпоксидной смолы, упрочненный многослойными углеродными нанотрубками // Научный вестник Новосибирского государственного технического университета. 2009. № 4(37). С. 115–122.
27. Хвостов С.А. Принципы модификации углеродными наночастицами эпоксидных связующих и технология получения композитов на их основе: автореф. на соиск. ученой степени канд. техн. наук: 05.02.01. Барнаул, 2007. 19 с.
28. Ghanem A, Lang Y. Introduction to polymer adhesion. ResearchGate: Network Journal. 2017. URL: https://www.researchgate.net/publication/319098070_Introduction_to_polymer_adhesion (accessed: 03.24.2023).
29. Панин С.В., Корниенко Л.А., Алексенко В.О. Влияние углеродных нановолокон/нанотрубок на формирование физико-механических и триботехнических характеристик полимерных композитов на основе термопластичных матриц СВМПЭ и ПЭЭК // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. 2017. № 60(9). С. 45–51. – <https://doi.org/10.6060/tcct.2017609.7>
30. Крутиков И.Ю. Восстановление работоспособности деталей технических устройств с трещиноподобными дефектами композитными материалами: дисс. ... канд. техн. наук: 05.02.13. Уфа, 2010. 124 с.
31. Гвоздев А.А. Пути совершенствования технологии ремонта деталей и соединений составами ХМС – холодная молекулярная сварка // Владимирский земледелец. 2014. № 4(70). С. 39–40.
32. Способ ремонта дефектов в защитных покрытиях: пат. 2157306 Рос. Федерация № 99116373/02 / Кравцов В.В., Кузеев И.Р., Шингаркина О.В. ; заявл. 28.07.1999 ; опубл. 10.10.2000, Бюл. № 28. 6 с.
33. Сунгатуллин И.Р. Повышение защищенности опасных производственных объектов при эксплуатации критических элементов с трещинами: дисс. ... канд. техн. наук: 05.26.03. Уфа, 2022. 114 с.
34. Гафарова В.А. Применение композиционных материалов для сдерживания роста трещин в нефтегазовом оборудовании // Нефтегазовое дело. 2018. № 16(5). С. 99–107. – <https://doi.org/10.17122/ngdelo-2018-5-99-107>
35. Гафарова В.А. Углерод в конденсированных углеводородных фазах, сталях и чугунах // Нанотехнологии в строительстве. 2017. № 9(6). С. 111–128. – <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2017-9-6-111-128>
36. Способ восстановительного ремонта трубопровода и устройство для его осуществления: пат. 2601782 Рос. Федерация 2015122333/06 / Кузеев И.Р., Гафарова В.А., Мингажев А.Д.; заявл. 10.11.2015; опубл. 10.11.2016, Бюл. № 31. 11 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ НАНОМАТЕРИАЛОВ

37. Композиционный материал для заполнения полости трещин и трещиноподобных дефектов / Р.Р. Тляшева, В.А. Гафарова, К.Р. Вагазова, А.М. Кузеев // Башкирский химический журнал. 2016. № 23(3). С. 56–62.
38. Гафарова В.А., Вагазова К.Р. Характер взаимодействия композиционного материала с поверхностью стали с различным уровнем шероховатости // Экспертиза промышленной безопасности и диагностика опасных производственных объектов. 2015. № 5. С. 56–59.
39. Гафарова В.А., Кравцов В.В., Кузеев И.Р. Анализ способов и обзор композиционных материалов для заделки трещин в конструкциях // Актуальные проблемы науки и техники: материалы VII Международной научно-практической конференции молодых ученых. Уфа. 2014. С. 104–106.
40. Березкин В.И., Викторовский И.В., Вуль А.Я. Фуллереновые микрокристаллы как адсорбенты органических соединений // Физика и техника полупроводников. 2003. № 37(7). С. 802–810.
41. Смирнов И.В. Моделирование физико-механических свойств и климатической стойкости эпоксидных композитов: дисс. ... канд. техн. наук: 05.23.05. Саранск, 2017. 252 с.
42. Перспективные технологии получения функциональных материалов конструкционного назначения на основе нанокомпозитов с УНТ (обзор) / С.В. Кондрашов, К.А. Шашкеев, О.В. Попков, Л.В. Соловьянчик // Труды ВИАМ. 2016. № 3(39). С. 7. – <https://doi.org/10.18577/2307-6046-2016-0-3-7-7>
43. Елецкий А.В. Сорбционные свойства углеродныхnanoструктур // Успехи физических наук. 2004. № 174(11). С. 1191–1231.
44. Бондалетова Л.И., Бондалетов В.Г. Полимерные композиционные материалы: учеб. пособие. Томск: Изд-во Томского политехнического университета. 2013. 111 с.
45. Структурообразование защитных полимерных покрытий / А.Д. Корнеев, П.В. Борков, А.А. Клышников, И.В. Папин // Вестник Волгоградского государственного архитектурно-строительного университета. Серия: Строительство и архитектура. 2011. № 22(41). С. 69–72.
46. Danchenko Yu., Andronov V., Teslenko M., Permiakov V., Rybka E., Meleshchenko R., Kosse A. Study of the free surface energy of epoxy composites using an automated measurement system. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2018;12:9–17.
47. Лизунов Д.А. Разработка высокопрочных углепластиков на основе эпоксидсодержащих олигомеров: дисс. ... канд. техн. наук: 05.17.06. Москва, 2014. 243 с.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Ильина Влада Николаевна – аспирант, преподаватель кафедры «Технологические машины и оборудование», Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа, Россия, moskovkina.vlada@mail.ru, <https://orcid.org/0009-0004-7010-4937>

Ильин Степан Викторович – аспирант, преподаватель кафедры «Технологические машины и оборудование», Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа, Россия, stephan91@mail.ru, <https://orcid.org/0009-0003-6840-8344>

Гафарова Виктория Александровна – кандидат технических наук, доцент кафедры «Технологические машины и оборудование», Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа, Россия, gafarova.vika@bk.ru, <https://orcid.org/0000-0002-9793-2394>

Кузеев Искандер Рустемович – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой «Технологические машины и оборудование», Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа, Россия, kuzeev2002@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3569-1086>

ВКЛАД АВТОРОВ

Ильина В.Н. – литературный обзор; проведение экспериментальной части исследования; обработка результатов; графическое и табличное представление результатов.

Ильин С.В. – проведение экспериментальной части исследования; анализ результатов исследований.

Гафарова В.А. – научное консультирование; участие составлении плана экспериментальных работ.

Кузеев И.Р. – научное руководство, концепция исследований, составление плана экспериментальных работ, выводы статьи.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Статья поступила в редакцию 10.04.2023; одобрена после рецензирования 02.05.2023; принята к публикации 05.05.2023.

Original article

<https://doi.org/10.15828/2075-8545-2023-15-3-238-245>

CC BY 4.0

Reactivity as one of the criteria for the selection of raw materials for the production of active fine mineral powders

Marina V. Morozova 

Northern (Arctic) Federal University named after M.V. Lomonosov, Arkhangelsk, Russia

Corresponding author: m.morozova@narfu.ru

ABSTRACT: Introduction. The simplest and most common method of obtaining fine mineral powder is mechanical dispersion. In the process of grinding the material went through some work (energy), which is spent on the formation of a new surface. Therefore, it is not always clear whether the destruction of the crystal lattice of a solid lead to the activation of the resulting crushed material. Thus, the key characteristics of finely dispersed mineral powders, by which activation processes can be judged, are the value of the specific surface area (S_{sp}) and the specific free surface energy, numerically equal to the surface tension (σ) of the solid. Therefore, a number of models based on the determination of these characteristics have been proposed to estimate the mechanical activation process of the raw material. So, one of the most correct methods, in our opinion, is the method based on an energy approach to the evaluation of mechanical activation processes. This model determines the relative change in the free surface energy ($\Delta E_s/E_{s0}$) of the material when obtaining a dispersed system. At the same time, the choice of the most effective raw materials for obtaining composite binders can be carried out on the basis of the surface activity criterion (k_s), which is used as a criterion characterizing the reactivity of fine mineral powders after their mechanical disintegration. Therefore, **the aim of this study** was to calculate the relative change in the surface energy of fine mineral powders of various raw materials and to identify possible functional relationship between the parameter $\Delta E_s/E_{s0}$ and the amount of surface activity for the studied rock systems. **Methods and Materials.** Sedimentary rocks formations the Arkhangelsk region were selected as materials for the research: polymimeral sand and saponite-containing material (a representative of bentonite clays). Before conducting experiments, rock samples were brought to a constant mass at a temperature of 105°C. The chemical composition of the samples was determined on an X-ray fluorescence analyzer "Metexpert". Highly dispersed rock fractions were obtained by dry grinding on a planetary ball mill Retsch PM100. The dimensional characteristics were determined using the DelsaNano submicron particle size analyzer by photon correlation spectroscopy. The specific surface area was determined by the gas permeability method on the PSX-10 device. To calculate the surface tension, the edge angle was measured on the "Easy Drop" installation. The surface tension for highly dispersed samples was calculated by the OWRK method. **Results and Discussion.** The calculated macro-energy characteristics of the studied samples have showed that the atomization energy for polymimeral sand was 1910.72 kJ/mol, and for saponite-containing material was 1826.94 kJ/mol. At the same time, the mass specific atomization energy for sand and SCM are $30.41 \cdot 10^3$ kJ/kg and $26.94 \cdot 10^3$ kJ/kg, respectively. In the process of dispersion, several fractions of highly dispersed rock powders were obtained, which are characterized by an average particle size and specific surface area. The surface tension (and its components) calculated by the OWRK method showed that for all the samples studied, the polarization effect (σ_s^P) prevails over the dispersion interaction (σ_s^D). At the same time, as S_{sp} increases, the numerical value of the ratio σ_s^P/σ_s^D increases. This indicates an increase in the number of active surface centers associated with the redistribution of the energy potential of the system. The calculated values of free surface energy (E_s), surface activity (k_s) and the relative change in free surface energy showed, that k_s and $\Delta E_s/E_{s0}$ increase as the duration of powder dispersion increases. The obtained functional dependences $k_s = f(\Delta E_s/E_{s0})$ for the studied samples of polymimeral sand and saponite-containing material are linear in nature and obey the general equation $y = a \cdot x + b$. In this case, the coefficient "a" characterizes the dynamics of changes in the reactivity of the material with an increase in the duration of mechanical grinding, and the parameter "b" – reactivity in the microstate. Comparison of the coefficients "a" of the studied dispersed systems showed that, unlike polymimeral sand, the reactivity of saponite-containing material increases 1.5 times faster as the grinding duration increases. The obtained functional relationship between the criteria used for evaluating the process of mechanical activation of mineral raw materials of various natures shows the correctness of the models used. **Conclusion.** The calculated macro-energy characteristics of rock samples showed that the atomization energy for polymimeral sand and saponite-containing material has similar values. To assess the effectiveness of the process of mechanical activation for mineral raw materials, it is proposed to use the relative change in free surface energy or surface activity. A functional relationship between above mentioned criteria has been established, which is characterized by a linear dependence.

KEYWORDS: polymimeral sand, saponite-containing material, surface activity, dispersion, atomization energy, surface tension.

© Morozova M.V., 2023

ACKNOWLEDGMENTS: The research was carried out with the financial support of RCF within the framework of the scientific project 23-13-20013 "Soil concrete based on an organomineral reactive binder to strengthen the historical road structures of the Solovetsky Archipelago".

FOR CITATION: Morozova M.V. Reactivity as one of the criteria for the selection of raw materials for the production of active fine mineral powders. *Nanotechnology in Construction*. 2023. 15(3): 238–245. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2023-15-3-238-245>. – EDN: FGMHCO.

INTRODUCTION

Currently, the search and study of alternative raw materials suitable for the production of fine mineral powders is an important scientific and practical task, the solution of which will allow a more widespread introduction of resource-saving technologies in the production of composites for construction purposes. Currently, the scope of mineral powders application in the building materials industry is very extensive: mineral powders are used as pozzolans additives [1–3]; fillers for concrete and soil-concrete mixtures [4, 5]; raw mixtures for obtaining products by dry or wet pressing [6, 7].

The simplest and most common method of obtaining fine mineral powder is mechanical dispersion. During mechanical grinding of a solid, a surface identical in nature to the original one is formed [8].

It is known that in the process of mechanical dispersion, a certain amount of work (energy) is spent, which is then spent on elastic and plastic deformation, the heat released and on the formation of a new surface. At the same time, in solids, processes are possible, in which the formation of a new surface can also affect the bulk phase. Therefore, there is always the question of whether the destruction of the crystal lattice of a solid actually leads to the activation of the resulting crushed material.

Thus, it was shown in [9–11] that the key characteristics of finely dispersed mineral powders, by which activation processes can be judged, are the specific surface area (S_{sp}), which characterizes the degree of dispersion of the material and the specific free surface energy, numerically equal to the surface tension (σ) of the solid. Therefore, to evaluate the process of mechanical activation of raw materials, a number of models based on the determination of these characteristics were proposed.

Thus, the authors [12] have developed a mathematical model based on the determination of the magnitude and sign of the change in the isobaric-isothermal potential of the surface ΔG_s (Gibbs energy), accompanying the process of grinding mineral raw materials. This parameter, according to the authors, is a criterion for the possibility of spontaneous transformation processes occurring during mechanical dispersion of materials [13–14].

Continuing research in this direction, the authors of [15, 16] believe that for fine powders, the most important

characteristic is the energy state of the system, estimated by the value of free surface energy (E_s). Based on the classical concepts of colloidal chemistry, this value can be calculated as the product of the surface tension and the specific surface of the analyzed object [17, 18].

Further development of this direction allowed us to propose, in our opinion, a new, more advanced model for assessing the degree of activation of the material during its dispersion. This approach is based on the determination of the relative change in the free surface energy of the material when obtaining a dispersed system [19–21]. The mathematical description of this approach is the expression (1) combining experimentally determined values of the surface tension of the system and its specific surface:

$$\frac{\Delta E_s}{E_{s0}} = (1 - \delta\sigma) \cdot \left(\frac{S_{sp}}{S_{sp0}} \right) - 1, \quad (1)$$

where “0” – index denoting the initial state of the system; δ – relative change in the value of the surface tension, determined by the formula:

$$\frac{\Delta\sigma}{\sigma_0} = \frac{\sigma_i - \sigma_0}{\sigma_0}, \quad (2)$$

σ_0 – initial surface tension of the system; σ_i – surface tension of the system, after the dispersion process; $\Delta E_s/E_{s0}$ – relative change in the free surface energy.

At the same time, in the works [22–24], the selection of the most effective raw materials for the production of composite binders is carried out on the basis of the surface activity criterion (k_s), which shows the share of the total potential energy reserve of the analyzed rock obtained as a result of its genesis, transferred to the surface in the process of mechanical activation of raw materials. The calculation of the parameter k_s is carried out based on the chemical composition of the material, the specific surface area of the system and the free surface energy of the unit surface area (σ).

The surface activity parameter is based on macro-energy indicators of the analyzed raw materials - atomization energy (E_A , kJ/mol) and its specific values – volumetric specific atomization energy (energy density – E_v , kJ/m³)

cm³) or mass specific atomization energy (E_m , kJ/g) [15]. Therefore, the value of k_s can be used as a criterion characterizing the reactivity of fine mineral powders after their mechanical disintegration. In [20], the value of k_s was determined for a number of sedimentary rocks.

Based on the above, the **purpose of this work** was to calculate the relative change in the surface energy of fine mineral powders of various raw materials by expression (1); to identify a possible functional relationship between the parameter $\Delta E_s/E_{s0}$ and the amount of surface activity for the studied rock systems.

METHODS AND MATERIALS

Two rocks of the Arkhangelsk region were selected as materials for research [23]. This is the quarry sand of the "Kenitsa" deposit. As another object of research, saponite-containing material (a representative of bentonite clays) isolated by electrolytic deposition from a suspension of recycled water from the enrichment process of kimberlitic ores of the M.V. Lomonosov diamond deposit was used [21].

Before starting the experiments, the sand was washed and dried to a constant weight at 105°C. Sands size modulus and their true density (by picnometric method) were determined according to GOST 8735-88. The true density for clay (saponite-containing material – SCM) was determined according to GOST 21216-2014. The chemical composition of the samples was determined on an X-ray fluorescence analyzer "MetExpert".

Highly dispersed rock fractions were obtained by dry grinding on the Retsch PM100 planetary ball mill. Optimal operating parameters of dispersion were selected experimental for each test sample. They make it possible to obtain high reproducibility of the results in terms of particle size characteristics (at least three parallel tests). The rotation speed of the mill rotor was 420 rpm. For dispersion, tungsten carbide grinding bodies of spherical shape in the amount of 20 pieces and a grinding cup made of the same material were used.

The dimensional characteristics were determined using a submicron particle size analyzer Delsa Nano Series Zeta Potential and Submicron Particle Size Analyzers ("DelsaNano") by photon correlation spectroscopy based on the principle of dynamic light scattering. The specific surface of highly dispersed rock systems was determined by the gas permeability method on the PSX-10 device.

To calculate the surface tension, the wetting edge angle was measured at the "Easy Drop" installation at an ambient temperature of 25±1°C. The study was performed on tablet samples made by pressing ground sand and saponite-containing material on a PLG-20 press (20 kPa load) into a metal mold with a diameter of 20 mm. The surface tension for highly dispersed samples was calculated by the Owens–Wendt–Rabel–Kaelble (OWRK) method,

based on the measurement of the equilibrium wetting angle (θ) by liquids (distilled water, decane, glycerin and ethylene glycol) with known values of surface tension and its dispersion (σ_L^D) and polarization (σ_L^P) components.

At the same time, the obtained functional dependences of the QWRK method:

$$\frac{\sigma_L \cdot (\cos\theta + 1)}{2 \cdot \sqrt{\sigma_L^D}} = f \left(\frac{\sqrt{\sigma_L^P}}{\sqrt{\sigma_L^D}} \right) \quad (3)$$

are described by linear equations, where θ – wetting angle of the material under study, σ_L , σ_L^D and σ_L^P – the total, dispersion and polarization surface tensions of working fluids (respectively). The angular coefficient of this linear dependence is equal to the polarization part of the surface tension of the sample, and extrapolation of this straight line to the ordinate axis allows us to calculate the dispersion component. The surface tension of the analyzed samples is calculated by the following expression: $\sigma_s = \sigma_s^P + \sigma_s^D$, where σ_s^P and σ_s^D this polar and dispersion components of the surface tension of the material under study, J/m².

The calculation of the relative change in surface energy was carried out according to the expression (1). The value of the surface energy was calculated as the product of the specific surface of the analyzed powder by its surface tension.

RESULTS AND DISCUSSION

The results of determining the granularity of the studied sand sample of the "Kenitsy" deposit showed that it can be classified as medium-sized sand (modulus of size 2.21). The obtained values of the true densities (ρ_{real}) of the studied rocks showed similar results: 2640 kg/m³ and 2630 kg/m³ for polymimetic sand and saponite-containing material (SCM), respectively.

The initial data for calculating the atomization energy of rocks are the mineral composition of the studied samples in terms of oxides, as well as the enthalpy of formation of the corresponding oxides, the values of which are given in the reference literature [25]. Taking into account the molecular weight of the oxide compounds, the specific mass energy of atomization of the prototypes was calculated.

The elemental composition (in terms of oxides), as well as the standard enthalpy of formation of these oxides and their molecular weights are presented in Table 1.

Using the data presented in Table 1, the E_A and E_m values of the studied samples were calculated. Thus, the atomization energy for polymimetic sand was 1910.72 kJ/mol, and for saponite-containing material – 1826.94 kJ/mol. At the same time, the mass specific atomization energy for sand and SCM are $30.41 \cdot 10^3$ kJ/kg and $26.94 \cdot 10^3$ kJ/kg, respectively.

Table 1

The composition of the studied samples in terms of oxides, the enthalpy of formation of oxides (ΔH) and their molecular weight (M).

Oxide	Content, %		$\Delta H_{298} \cdot 10^{-3}$, kJ/kmol	Molecular weight of the oxide, kg/kmol
	sand	SCM		
SiO ₂	90.56	51.83	-910.94	60.09
Al ₂ O ₃	5.77	10.07	-1675.70	100.18
MgO	0.48	19.7	-601.50	40.31
Fe ₂ O ₃	0.88	10.54	-822.00	159.70
CaO	0.25	4.79	-635.10	56.08
K ₂ O	0.28	1.77	-362.00	94.20
SO ₃	0.07	0.46	-439.00	80.06
P ₂ O ₅	0.06	0.76	-1507.20	141.94
Na ₂ O	1.65	0.08	-414.84	61.98

In the continuation of the research, several fractions of highly dispersed rock powders were obtained by mechanical dispersion, which were characterized by an average particle size and specific surface area (Table 2).

The obtained values of the average particle size showed that with the same grinding parameters, the SCM dispersion process requires more energy than for sand. So, with a grinding duration of 30 minutes, and particles have an average diameter of 329 nm, while for SCM this parameter reaches a value of 664 nm.

The comparison of the specific surface area of materials, with a dispersion time of 30 minutes, have similar values: sand 2860 m²/kg, SCM – 2821 m²/kg.

Table 3 shows experimental data for measuring wetting angles (θ) and cosines of these angles for experimental samples with reference liquids obtained for the implementation of the OWRK method.

The presented data (Table 3) made it possible to calculate the surface tension (and its components) for the studied powder systems of rocks by functional dependences (expression 3). These dependences (expression 3) are well described by linear equations of the form $y = a \cdot x + b$ with a high value of the approximation reliability coefficient ($R^2 = 0.98$). The values of the coefficient of these equations and the calculated surface tension of the analyzed rock powders are presented in Table 4.

The presented data (Table 4) show that for all the samples studied, the polarization effect prevails over the dispersion interaction. As the specific surface area increases, the numerical value of the ratio σ_s^P / σ_s^D increases. This fact may indicate an increase in the number of active surface centers, which is associated with the redistribution of its energy potential, since for all finely dispersed

Table 2

Characteristics of highly dispersed fractions of sand and saponincontaining material

Grinding duration (τ), min	Average particle size, d, nm		Specific surface area, S _{sp} , m ² /kg	
	sand	SCM	sand	SCM
0	-*	1350	1	17
5	672	1113	781	1861
10	559	828	992	2081
20	406	764	1667	2416
30	329	664	2860	2821
60	—	519	—	3728
90	—	445	—	5067

* the parameter was not defined

Table 3

Wetting edge angles for test samples with different grinding duration (τ)

Sample	τ , min	Wetting edge angles, $\theta_{cp} \pm 0,1$							
		dean		ethylene glycol		glycerin		water	
		θ	$\cos \theta$	θ	$\cos \theta$	θ	$\cos \theta$	θ	$\cos \theta$
Sand	0	8.76	0.988	13.45	0.973	16.37	0.959	15.55	0.963
	5	5.36	0.996	11.88	0.979	13.65	0.972	12.98	0.974
	10	4.10	0.997	12.80	0.975	14.12	0.970	8.30	0.990
	20	8.13	0.990	9.48	0.986	10.64	0.983	3.98	0.998
	30	14.66	0.967	7.99	0.990	9.70	0.986	4.30	0.997
SCM	0	10.09	0.985	7.16	0.992	15.34	0.964	4.09	0.997
	5	7.45	0.992	9.64	0.986	13.45	0.973	3.45	0.998
	10	6.98	0.993	9.05	0.988	12.37	0.977	2.64	0.999
	20	7.05	0.992	13.58	0.972	10.32	0.984	1.87	0.999
	30	9.89	0.985	14.00	0.970	9.77	0.985	2.09	0.999
	60	10.11	0.984	13.89	0.971	9.16	0.987	2.87	0.999
	90	9.76	0.986	13.93	0.971	9.02	0.988	2.17	0.999

Table 4

Values of surface tension of rock powders depending on the duration (τ) of grinding

Sample	τ , min	Coefficient of the linear equation		σ_s^p , mJ/m ²	σ_s^d , mJ/m ²	$\sigma_k \cdot 10^3$, J/m ²
		a	b			
Sand	0	6.82	4.38	46.52	19.16	65.68
	5	6.87	4.39	47.18	19.25	66.43
	10	6.93	4.36	48.05	19.01	67.06
	20	6.99	4.35	48.85	18.97	67.81
	30	7.03	4.32	49.35	18.66	68.00
SCM	0	6.97	4.34	48.65	18.85	67.50
	5	6.98	4.35	48.70	18.93	67.62
	10	6.98	4.36	48.77	18.98	67.75
	20	7.00	4.34	49.01	18.81	67.82
	30	7.01	4.32	49.20	18.68	67.88
	60	7.01	4.32	49.20	18.69	67.89
	90	7.02	4.32	49.22	18.70	67.92

mineral powders, almost the same values of total surface tension $(65.68 \dots 68.00) \cdot 10^{-3}$ J/m² are observed.

In the continuation of studies for fine fractions of mineral powders, the values of free surface energy (E_s), surface activity (k_s) and the relative change in free surface energy ($\Delta E_s/E_{s0}$) were calculated (Table 5).

The energy characteristics of the powders (Table 5) showed that the surface activity and the relative change in the surface energy of the system increase with increasing duration of dispersion of mineral components.

To identify a possible relationship between the values of the surface activity (k_s) of rocks and the relative change in the free surface energy of the system ($\Delta E_s/E_{s0}$), functional dependences of the form $k_s = f(\Delta E_s/E_{s0})$ were constructed (Fig. 1).

The obtained functional dependences $k_s = f(\Delta E_s/E_{s0})$ for the studied samples of polyminerals sand and saponite-containing material have a linear character. The mathematical expression of these dependences are equations (4) and (5):

Table 5
Energy characteristics of powders

Sample	τ , min	Free surface energy, E_s , J/kg	Surface activity $k \cdot 10^6$	$\delta\sigma$	S_{sp}/S_{sp0}	$\Delta E_s/E_{s0}$
Sand	0	8.08	0.27	—	1.00	0.00
	5	51.94	1.71	0.011	6.36	5.28
	10	66.52	2.19	0.021	8.07	6.90
	20	113.04	3.72	0.032	13.55	12.11
	30	194.50	6.40	0.035	23.25	21.43
SCM	0	11.40	0.42	—	1.00	0.00
	5	125.84	4.67	0.002	11.02	10.00
	10	140.99	5.23	0.004	12.32	11.28
	20	163.83	6.08	0.005	14.30	13.23
	30	191.49	7.11	0.006	16.70	15.61
	60	253.09	9.39	0.006	22.07	20.94
	90	344.05	12.77	0.006	30.00	28.82

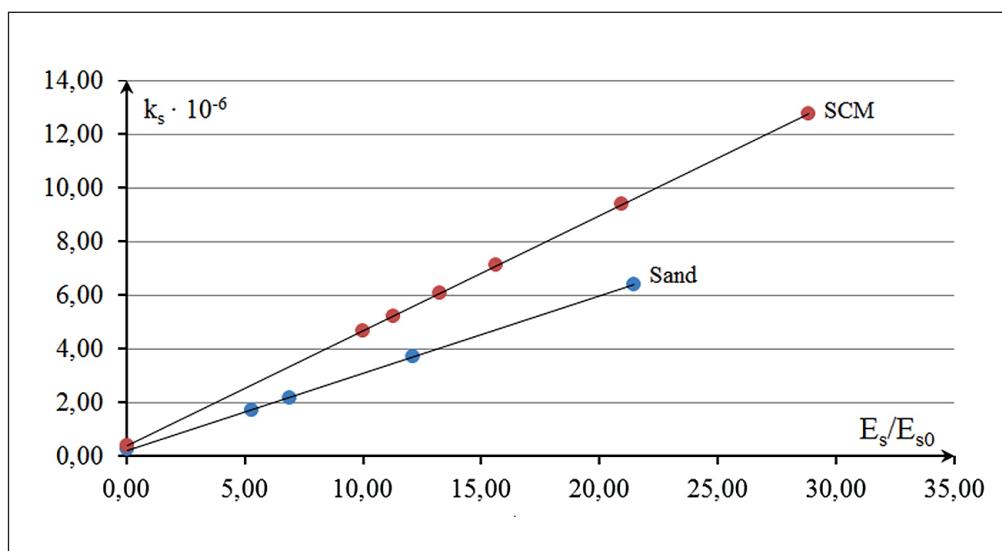


Fig. The dependence of the relative change in free surface energy on the surface activity of finely dispersed mineral powders of rocks

– for sand

$$k_s = (2,87 \cdot \frac{\Delta E_s}{E_{s0}} + 2,27) \cdot 10^{-7}; \quad (4)$$

– for SCM

$$k_s = (4,29 \cdot \frac{\Delta E_s}{E_{s0}} + 4,07) \cdot 10^{-7}. \quad (5)$$

In this case, the coefficient “a”, in our opinion, characterizes the dynamics of changes in the reactivity of the material with a change in the duration of mechanical grinding, and the parameter “b” – reactivity in the macro-state (before the start of the mechanical activation process). The data obtained from equations (4) and (5) are in good agreement with the experimental results presented in Table 2.

Comparison of the coefficients “a” of the studied dispersed systems showed that, unlike polymineral sand,

the reactivity of saponite-containing material increases 1.5 times faster per unit of time, as the duration of grinding increases.

Thus, it can be argued that the obtained functional relationship between the criteria used for evaluating the process of mechanical activation of mineral raw materials of various natures shows the correctness of the models used.

CONCLUSION

The calculated macro-energy characteristics of rock samples using the results of X-ray fluorescence analysis have showed that the atomization energy for polymin-

eral sand was 1910.72 kJ/mol, and for saponite-containing material was 1826.94 kJ/mol. At the same time, the mass specific atomization energy for sand and SCM was $30.41 \cdot 10^3$ kJ/kg and $26.94 \cdot 10^3$ kJ/kg, respectively.

As mathematical models for evaluating the efficiency of the process of mechanical activation of mineral raw materials, one can use the relative change in free surface energy associated with changes in the surface tension of powders and specific surface area during the grinding of raw materials or surface activity that determines the redistribution of the potential energy of the system in the macro-state and after the process of mechanical dispersion. A functional relationship between these criteria has been established, which is characterized by a linear dependence.

REFERENCES

1. Soskin M.I., Shulepova A.V., Shamanov V.A. Gypsum-cement-pozzolan binder with nanostructured additives. *Successes of modern science and education*. 2016; 5(12): 155–159.
2. Sanches de Rokhas M.I., Asensio E., Frias M., Kuevas I., Medina K. Low clinker cements containing construction waste and scrap as a pozzolan additive. *Cement and its application*. 2020; 2: 84–89.
3. Abdullayeva M.Ya., Shikhaliyev K.S. Investigation of the effect of mineral filler on the properties of road-building bitumen. *Theoretical & Applied Science*. 2016; 4(36): 106–110.
4. Shoshin E.A. Prospects for the use of finely ground mineral fillers in the production of high-strength cement concretes. *Technical regulation in transport construction*. 2019; 6(39): 338–342.
5. Zhuginov M.T., Kushekov E.K. Heat-resistant concrete with the use of quartz sand. *Materials science*. 2017; 3 (23):14–18.
6. Yakimovich G.D. Obtaining small-piece products by dry molding. *Problems of modern concrete and reinforced concrete*. 2017; 9: 515–530.
7. Bagdasarov A.S., Urusov D.A. Technological line of semi-dry pressing of production of phosphogypsum wall products. *Building materials*. 2013; 5: 80–81.
8. Potapova E.N., Manushina A.S., Zyryanov M.S., Urbanov A.V. Methods for determining the pozzolan activity of mineral additives. *Construction materials, equipment, technologies of the XXI century*. 2017; 7–8 (222–223): 29–33.
9. Nelyubova V.V., Strokoval V.V., Danilov V.E., Ajzenshtadt A.M. Comprehensive assessment of the activity of silica-containing raw materials as an indicator of the effectiveness of mechanical activation. *Ore dressing*. 2022; 2: 18–26. <https://doi.org/10.17580/or.03.02.2022>
10. Alfimova N.I., Kalatozi V.V., Karacupa S.V., Vishnevskaya Ya.Yu., Shejchenko M.S. Mechanical activation as a way to increase the efficiency of using raw materials of various genesis in building materials science. *Bulletin of the Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov*. 2016; 6: 85–89.
11. Golik V.I., Titova A.V. Combined technologies of activation of mineral raw materials. *Mining industry*. 2021; 5: 100–105.
12. Frolova M.A., Tutygin A.S., Ajzenshtadt A.M., Mahova T.A., Pospelova T.A. Application of the thermodynamic approach to the assessment of the energy state of the surface of dispersed materials. *Nanotechnology in Construction: an online scientific journal*. 2011; 3(6): 13–25.
13. Ajzenshtadt A.M., Mahova T.A., Frolova M.A., Tutygin A.S., Stenin A.A., Popova M.A. Designing the composition of nano- and microstructured building composite materials. *Industrial and civil construction*. 2012; 10: 14–18.
14. Lesovik V., Ayzenshtadt A., Lesovik R., Frolova M., Strokoval V. “Green” composites for north-arctic region development. *Open Ecology Journal*. 2014; 7(1): 32–36.
15. Lesovik V.S., Frolova M.A., Ajzenshtadt A.M. Surface activity of rocks. *Building materials*. 2013; 11: 71–74
16. Abramovskaya I.R., Ajzenshtadt A.M., Frolova M.A., Veshnyakova L.A., Tutygin A.S. Energy of highly dispersed rock composites. *Nanotechnology in construction*. 2013; 5(3): 56–65.

17. Veshnyakova L.A., Drozdyuk T.A., Ayzenshtadt A.M., Frolova M.A., Tutyigin A.S. Surface activity of silver rocks. *Materials Science*. 2016; (5): 45-48.
18. Danilov V.E., Korolev E.V., Ajzenshtadt A.M., Strokova V.V. Features of calculating the free energy of the surface based on the model of the Ounce—Wendt—Rabel—Kjellble interfacial interaction. *Building materials*. 2019; 11: 66–72. <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2019-776-11-66-72>.
19. Korolev E.V., Grishina A.N., Pustovgar A.P. Surface tension in the structure formation of materials. Meaning, calculation and application. *Building materials*. 2017; 1(2): 104-108.
20. Danilov V. E., Ayzenshtadt A.M., Frolova M. A., Tutygin A.S. Dispersion Interactions as Criterion of Optimization of Cementless Composite Binders. *Inorganic Materials: Applied Research*. 2018; 9(4): 767–771.
21. Malygina M.A., Ajzenshtadt A.M., Korolev E.V., Drozdyuk T.A., Frolova M.A. Aspects of electrolyte coagulation of saponite containing suspensions of recycled water of mining and processing enterprises. *Ecology and industry of Russia*. 2022; 26(11): 27-33. <https://doi.org/10.18412/1816-0395-2022-11-27-33>
22. Ayzenshtadt A.M., Korolev E.V., Drozdyuk T.A., Danilov V.E., Frolova M.A. A possible approach to the evaluation of dispersion interaction in powder systems. *Physics and chemistry of materials processing*. 2021; 3: 40-48. <https://doi.org/10.30791/0015-3214-2021-3-40-48>
23. Morozova M.V., Ayzenshtadt A.M., Akulova M.V., Frolova M.A. Phase-structural heterogeneity and activity of the surface of polymimetal sand powders. *Nanotechnologies in Construction*. 2022; 14(2): 89–95. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2022-14-2-89-95>
24. Shamanina A.V., Kononova V.M., Danilov V.E., Frolova M.A., Ayzenshtadt A.M. Aspects of determining the surface activity of dispersed systems based on mineral powders. *Materials Science*. 2021; 7: 30-36.
25. Gurvich L.V., Veits I.V., Medvedev V.A. and etc. Thermodynamic properties of individual substances: a reference book. Volume IV. Moscow: Nauka; 1982.

INFORMATION ABOUT THE AUTHOR

Marina V. Morozova – Cand. Sci. (Eng.), associate professor, Department of composite materials and construction ecology, Northern (Arctic) Federal University named after M.V. Lomonosov, Arkhangelsk, Russia, m.morozova@narfu.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8497-9786>

The author declares no conflicts of interests.

The article was submitted 02.05.2023; approved after reviewing 26.05.2023; accepted for publication 31.05.2023.

Научная статья

УДК 691.223.7

<https://doi.org/10.15828/2075-8545-2023-15-3-238-245>

CC BY 4.0

Реакционная способность как один из критериев выбора сырья для получения активных тонкодисперсных минеральных порошков

Марина Владимировна Морозова 

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

* Автор, ответственный за переписку: m.morozova@narfu.ru

АННОТАЦИЯ: Введение. Наиболее простым и распространенным способом получения тонкодисперсных минеральных порошков является механическое диспергирование. В процессе измельчения материала затрачивается определенная работа (энергия), которая расходуется на образование новой поверхности. Поэтому не всегда понятно, действительно ли разрушение кристаллической решетки твердого тела приводит к активации получаемого раздробленного материала. Так, ключевыми характеристиками тонкодисперсных минеральных порошков, по которым можно судить об активационных процессах, являются величина удельной поверхности (S_{sp}) и удельная свободная поверхностная энергия, численно равная поверхностному натяжению (σ) твердого тела. Поэтому для оценки процесса механической активации сырья был предложен ряд моделей, основанных на определении данных характеристик. Так, одним из самых корректных способов, на наш взгляд, является способ, основанный на энергетическом подходе к оценке механоактивационных процессов. В данной модели заложено определение относительного изменения свободной поверхностной энергии ($\Delta E_s/E_{s_0}$) материала при получении дисперсной системы. В то же время выбор наиболее эффективного сырья для получения композиционных связующих может осуществляться на основе критерия активности поверхности (k_s), который используется как критерий, характеризующий реакционную способность тонкодисперсных минеральных порошков после их механической дезинтеграции. Поэтому целью данной работы стал расчет относительного изменения поверхностной энергии тонкодисперсных минеральных порошков различной сырьевой природы и выявление возможной функциональной взаимосвязи между параметром $\Delta E_s/E_{s_0}$ и величиной активности поверхности для исследуемых систем горных пород. **Методы и материалы.** В качестве материалов для проведения исследований были выбраны осадочные горные породы Архангельской области: полиминеральный песок и сапонитсодержащий материал (представитель бентонитовых глин). Перед началом экспериментов образцы горных пород доводили до постоянной массы при температуре 105°C. Химический состав образцов определяли на рентгенофлуоресцентном анализаторе «МетЭксперт». Высокодисперсные фракции горных пород получали методом сухого помола на планетарной шаровой мельнице Retsch PM100. Определение размерных характеристик проводили на анализаторе размера субмикронных частиц «DelsaNano» методом фотонно-корреляционной спектроскопии. Удельная поверхность определялась методом газопроницаемости на приборе «ПСХ-10». Для расчета поверхностного натяжения измеряли краевой угол на установке «Easy Drop». Поверхностное натяжение для высокодисперсных проб рассчитывали методом ОВРК. **Результаты и обсуждение.** Рассчитанные макроэнергетические характеристики исследуемых образцов показали, что энергия атомизации для полиминерального песка составила 1910,72 кДж/моль, а для сапонитсодержащего материала – 1826,94 кДж/моль. При этом массовая удельная энергия атомизации для песка и ССМ равны $30,41 \cdot 10^3$ кДж/кг и $26,94 \cdot 10^3$ кДж/кг, соответственно. В процессе диспергирования было получено несколько фракций высокодисперсных порошков горных пород, которые охарактеризовали средним размером частиц и удельной поверхностью. Рассчитанное методом ОВРК поверхностное натяжение (и его составляющие) показало, что для всех исследуемых проб поляризационный эффект (σ_s^P) преобладает над дисперсионным взаимодействием (σ_s^D). При этом по мере возрастания S_{sp} численное значение отношения σ_s^P/σ_s^D увеличивается. Это свидетельствует об увеличении количества активных центров поверхности, связанных с перераспределением энергетического потенциала системы. Рассчитанные величины свободной поверхностной энергии показали, что k_s и $\Delta E_s/E_{s_0}$ возрастают по мере увеличения продолжительности диспергирования порошков. Полученные функциональные зависимости $k_s = f(\Delta E_s/E_{s_0})$ для исследуемых образцов полиминерального песка и сапонитсодержащего материала имеют линейный характер и подчиняются уравнению общего вида $y = a \cdot x + b$. При этом коэффициент « a » характеризует динамику изменения реакционной способности материала при увеличении продолжительности механического размола, а параметр « b » – его реакционную активность в макросостоянии. Сравнение коэффициентов « a » исследуемых дисперсных систем показало, что в отличие от полиминерального песка реакционная способность сапонитсодержащего материала возрастает в 1,5 раза бы-

© Морозова М.В., 2023

стрее, по мере увеличения продолжительности помола. Полученная функциональная взаимосвязь между используемыми критериями оценки процесса механоактивации минерального сырья различной природы показывает корректность применяемых моделей. **Заключение.** Рассчитанные макроэнергетические характеристики образцов горных пород показали, что энергия атомизации для полиминерального песка и сапонитсодержащего материала имеет близкие значения. Для оценки эффективности процесса механоактивации минерального сырья предложено использовать относительное изменение свободной поверхностной энергии или активность поверхности. Установлена функциональная взаимосвязь между данными критериями, которая характеризуется прямолинейной зависимостью.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: полиминеральный песок, сапонитсодержащий материал, активность поверхности, дисперсность, энергия атомизации, поверхностное натяжение.

БЛАГОДАРНОСТИ: Исследование выполнено при финансовой поддержке РНФ в рамках научного проекта 23-13-20013 «Грунтобетоны на основе органоминерального реактивного связующего для усиления исторических дорожных конструкций Соловецкого архипелага».

ДЛЯ ЦИТИРОВАНИЯ: Морозова М.В. Реакционная способность как один из критериев выбора сырья для получения активных тонкодисперсных минеральных порошков // Нанотехнологии в строительстве. 2023. Т. 15, № 3. С. 238–245. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2023-15-3-238-245>. – EDN: FGMHCO.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время поиск и изучение альтернативных сырьевых материалов, пригодных для получения тонкодисперсных минеральных порошков, является важной научно-практической задачей, решение которой позволит более широко внедрять ресурсосберегающие технологии при получении композитов строительного назначения. В настоящее время область применения минеральных порошков в индустрии строительных материалов весьма обширна: минеральные порошки используются в качестве пущлановых добавок [1–3], наполнителей для бетонных и грунтобетонных смесей [4, 5], сырьевых смесей для получения изделий сухим или мокрым прессованием [6, 7].

Наиболее простым и распространенным способом получения тонкодисперсных минеральных порошков является механическое диспергирование. Это связано с тем, что при механическом помоле твердого тела образуется поверхность, идентичная по своей природе первоначальной [8].

Известно, что в процессе механического диспергирования затрачивается определенная работа (энергия), которая в дальнейшем расходуется на упругую и пластическую деформацию, выделившуюся теплоту и на образование новой поверхности. При этом в твердых телах возможны процессы, при которых формирование новой поверхности может затрагивать и объемную фазу. Поэтому всегда стоит вопрос о том, действительно ли разрушение кристаллической решетки твердого тела приводит к активации получаемого раздробленного материала.

Так, в работах [9–11] показано, что ключевыми характеристиками тонкодисперсных минеральных порошков, по которым можно судить об актива-

ционных процессах, являются величина удельной поверхности (S_{sp}), характеризующая степень дисперсности материала, и удельная свободная поверхностная энергия, численно равная поверхностному натяжению (σ) твердого тела. Поэтому для оценки процесса механической активации сырья был предложен ряд моделей, основанных на определении данных характеристик.

Так, авторами [12] разработана математическая модель, в основе которой лежит определение величины и знака изменения изобарно-изотермического потенциала поверхности ΔG_s (энергии Гиббса), сопровождающее процесс измельчения минерального сырья. Данный параметр, по мнению авторов, является критерием возможности протекания самопроизвольных трансформационных процессов, происходящих при механическом диспергировании материалов [13–14].

Продолжая исследования в этом направлении, авторы работ [15, 16] считают, что для тонкодисперсных порошков важнейшей характеристикой является энергетическое состояние системы, оцениваемое по величине свободной поверхностной энергии (E_s). Основываясь на классических представлениях коллоидной химии, данную величину можно рассчитывать как произведение поверхностного натяжения и удельной поверхности анализируемого объекта [17, 18].

Дальнейшее развитие этого направления позволило предложить, на наш взгляд, новую, более совершенную модель оценки степени активации материала при его диспергировании. В основе такого подхода заложено определение относительного изменения свободной поверхностной энергии материала при получении дисперсной системы [19–21]. Математическим описанием данного подхода является

выражение (1), объединяющее экспериментально определяемые величины поверхностного натяжения системы и ее удельную поверхность:

$$\frac{\Delta E_s}{E_{s0}} = (1 - \delta\sigma) \cdot \left(\frac{S_{sp}}{S_{sp0}} \right) - 1, \quad (1)$$

где «0» – индекс, обозначающий начальное состояние системы; δ – относительное изменение величины поверхностного натяжения, определяемое по формуле:

$$\frac{\Delta\sigma}{\sigma_0} = \frac{\sigma_i - \sigma_0}{\sigma_0}, \quad (2)$$

где σ_0 – начальное поверхностное натяжение системы; σ_i – поверхностное натяжение системы после процесса диспергирования; $\Delta E_s/E_{s0}$ – относительное изменение свободной поверхностной энергии.

В то же время в работах [22–24] выбор наиболее эффективного сырья для получения композиционных вязущих осуществляется на основе критерия активности поверхности (k_s), который показывает долю общего потенциального энергетического запаса анализируемой горной породы, полученной в результате ее генезиса, перешедшую в поверхностную в процессе механической активации сырья. Расчет параметра k_s осуществляется исходя из химического состава материала, удельной поверхности системы и свободной поверхностной энергии единицы площади поверхности (σ). Параметр активности поверхности базируется на макроэнергетических показателях анализируемого сырья: энергии атомизации (E_A , кДж/моль) и ее удельных величинах – объемной удельной энергии атомизации (энергоплотность – E_v , кДж/см³) или массовой удельной энергии атомизации (E_m , кДж/г) [15]. Поэтому величина k_s может быть также использована как критерий, характеризующий реакционную способность тонкодисперсных минеральных порошков после их механической дезинтеграции. В [20] для ряда осадочных горных пород определена величина k_s .

На основании вышеизложенного **целью данной работы** стал расчет относительного изменения поверхностной энергии тонкодисперсных минеральных порошков различной сырьевой природы по выражению (1); выявление возможной функциональной взаимосвязи между параметром $\Delta E_s/E_{s0}$ и величиной активности поверхности для исследуемых систем горных пород.

МЕТОДЫ И МАТЕРИАЛЫ

В качестве материалов для проведения исследований были выбраны две горные породы Архангель-

ской области [23]. Это карьерный песок месторождения «Кеницы». В качестве другого объекта исследований использован сапонитсодержащий материал (представитель бентонитовых глин), выделенный путем электролитного осаждения из суспензии оборотной воды процесса обогащения кимберлитовых руд месторождения алмазов имени М.В. Ломоносова [21].

Перед началом экспериментов образцы горных пород доводили до постоянной массы при температуре 105°C. Модуль крупности и истинную плотность песка определяли по ГОСТ 8735-88. Истинную плотность для глины (сапонитсодержащий материал – ССМ) определяли по ГОСТ 21216-2014. Химический состав образцов определяли на рентгенофлуоресцентном анализаторе «МетЭксперт».

Высокодисперсные фракции горных пород получали методом сухого помола на планетарной шаровой мельнице Retsch PM 100. Для каждой исследуемой пробы опытным путем были подобраны оптимальные режимные параметры диспергирования, позволяющие получать высокую воспроизводимость результатов по размерным характеристикам частиц (не менее трех параллельных испытаний). Скорость вращения ротора мельницы составляла 420 об/мин. Для диспергирования использовали карбидвольфрамовые размольные тела шарообразной формы в количестве 20 шт и размольный стакан из того же материала.

Определение размерных характеристик проводили на анализаторе размера субмикронных частиц Delsa Nano Series Zeta Potential and Submicron Particle Size Analyzers («DelsaNano») методом фотоннокорреляционной спектроскопии, основанным на принципе динамического рассеяния света. Удельная поверхность высокодисперсных систем горных пород определялась методом газопроницаемости на приборе «ПСХ-10».

Для расчета поверхностного натяжения измеряли краевой угол на установке «Easy Drop» при температуре окружающей среды 25±1°C. Исследование выполняли на образцах-таблетках, изготовленных путем запрессовки размолотого песка и сапонитсодержащего материала на прессе «ПЛГ-20» (нагрузка 20 кПа) в металлическую форму диаметром 20 мм.

Поверхностное натяжение для высокодисперсных проб рассчитывали методом ОВРК (Оуэнса – Вендта – Рабеля – Каелble), основанным на измерении равновесного угла смачивания (θ) жидкостями (дистиллированной воды, декана, глицерина и этиленгликоля) с известными значениями поверхностного натяжения и его дисперсионной (σ_L^D) и поляризационной (σ_L^P) составляющими.

При этом полученные функциональные зависимости метода ОВРК:

$$\frac{\sigma_L \cdot (\cos\theta + 1)}{2 \cdot \sqrt{\sigma_L^P}} = f \left(\frac{\sqrt{\sigma_L^P}}{\sqrt{\sigma_s^D}} \right) \quad (3)$$

описываются линейными уравнениями, где θ – угол смачивания исследуемого материала, σ_L , σ_L^D , и σ_s^P – суммарное, дисперсионное и поляризационное поверхностные напряжения рабочих жидкостей (соответственно). Угловой коэффициент данной линейной зависимости равен поляризационной части поверхностного напряжения образца, а экстраполяция данной прямой на ось ординат позволяет рассчитать дисперсионную составляющую. Поверхностное напряжение анализируемых образцов вычисляется по следующему выражению: $\sigma_s = \sigma_s^P + \sigma_s^D$, где σ_s^P и σ_s^D – полярная и дисперсионная составляющие поверхностного напряжения исследуемого материала, Дж/м².

Расчет относительного изменения поверхностной энергии осуществляли по выражению (1). Величину поверхностной энергии вычисляли как произведение удельной поверхности анализируемого порошка на его поверхностное напряжение.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты по определению грансостава исследуемой пробы песка месторождения «Кеницы» показали, что его можно классифицировать как песок средней крупности (модуль крупности 2,21). Полученные значения истинных плотностей ($\rho_{ист}$) исследуемых горных пород показали близкие по значениям результаты: 2640 кг/м³ и 2630 кг/м³ для полиминерального песка и сапонитсодержащего материала (CCM), соответственно.

Исходными данными для расчета энергии атомизации горных пород являются минеральный состав исследуемых образцов в пересчете на оксиды, а также энталпии образования соответствующих

оксидов, значения которых приведены в справочной литературе [25]. С учетом молекулярных масс оксидных соединений была рассчитана удельная массовая энергия атомизации опытных образцов.

Элементные составы (в пересчете на оксиды), а также стандартные энталпии образования данных оксидов и их молекулярные массы представлены в табл. 1.

С использованием представленных в табл. 1 данных рассчитаны значения E_A и E_m исследуемых образцов. Так, энергия атомизации для полиминерального песка составила 1910,72 кДж/моль, а для сапонитсодержащего материала – 1826,94 кДж/моль. При этом массовая удельная энергия атомизации для песка и CCM равны $30,41 \cdot 10^3$ кДж/кг и $26,94 \cdot 10^3$ кДж/кг, соответственно.

В продолжение исследований путем механического диспергирования было получено несколько фракций высокодисперсных порошков горных пород, которые охарактеризовали средним размером частиц и удельной поверхностью (табл. 2).

Полученные значения среднего размера частиц показали, что при одинаковых режимных параметрах помола процесс диспергирования CCM требует больших затрат энергии, нежели песка. Так, при продолжительности помола 30 минут частицы песка имеют средний диаметр 329 нм, в то время как у CCM этот параметр достигает значения 664 нм.

Однако сравнение величин удельной поверхности материалов при времени диспергирования 30 минут имеют близкие значения: песок 2860 м²/кг, CCM – 2821 м²/кг.

В табл. 3 приведены экспериментальные данные измерения углов смачивания (θ) и косинусов этих углов для опытных образцов эталонными жидкостями, полученные для реализации метода ОВРК.

Представленные данные (табл. 3) позволили рассчитать по функциональным зависимостям (выраже-

Таблица 1

Состав исследуемых образцов в пересчете на оксиды, энталпии образования оксидов (ΔH) и их молекулярная масса (M)

Оксид	Содержание, %		$\Delta H_{298} \cdot 10^{-3}$, кДж/кмоль	Молекулярная масса оксида, кг/кмоль
	песок	CCM		
SiO ₂	90,56	51,83	-910,94	60,09
Al ₂ O ₃	5,77	10,07	-1675,70	100,18
MgO	0,48	19,7	-601,50	40,31
Fe ₂ O ₃	0,88	10,54	-822,00	159,70
CaO	0,25	4,79	-635,10	56,08
K ₂ O	0,28	1,77	-362,00	94,20
SO ₃	0,07	0,46	-439,00	80,06
P ₂ O ₅	0,06	0,76	-1507,20	141,94
Na ₂ O	1,65	0,08	-414,84	61,98

Таблица 2

Характеристика высокодисперсных фракций песка и сапонитсодержащего материала

Продолжительность помола (т), мин	Средний размер частиц, d, нм		Удельная поверхность, S _{sp} , м ² /кг	
	песок	CCM	песок	CCM
	—*	1350	1	17
5	672	1113	781	1861
10	559	828	992	2081
20	406	764	1667	2416
30	329	664	2860	2821
60	—	519	—	3728
90	—	445	—	5067

* параметр не определялся

Таблица 3

Краевые углы смачивания для опытных образцов с разной продолжительностью (т) помола

Образец	τ, мин	Краевые углы смачивания, θ _{cp} ± 0,1							
		декан		этиленгликоль		глицерин		вода	
		θ	cos θ	θ	cos θ	θ	cos θ	θ	cos θ
Песок	0	8,76	0,988	13,45	0,973	16,37	0,959	15,55	0,963
	5	5,36	0,996	11,88	0,979	13,65	0,972	12,98	0,974
	10	4,10	0,997	12,80	0,975	14,12	0,970	8,30	0,990
	20	8,13	0,990	9,48	0,986	10,64	0,983	3,98	0,998
	30	14,66	0,967	7,99	0,990	9,70	0,986	4,30	0,997
CCM	0	10,09	0,985	7,16	0,992	15,34	0,964	4,09	0,997
	5	7,45	0,992	9,64	0,986	13,45	0,973	3,45	0,998
	10	6,98	0,993	9,05	0,988	12,37	0,977	2,64	0,999
	20	7,05	0,992	13,58	0,972	10,32	0,984	1,87	0,999
	30	9,89	0,985	14,00	0,970	9,77	0,985	2,09	0,999
	60	10,11	0,984	13,89	0,971	9,16	0,987	2,87	0,999
	90	9,76	0,986	13,93	0,971	9,02	0,988	2,17	0,999

ние 3) поверхностное натяжение (и его составляющие) для исследуемых порошковых систем горных пород. Эти зависимости (выражение 3) хорошо описываются линейными уравнениями вида $y = a \cdot x + b$ с высоким значением коэффициента достоверности аппроксимации ($R^2 = 0,98$). Значения коэффициентов этих уравнений и рассчитанное поверхностное натяжение анализируемых порошков горных пород представлены в табл. 4.

Представленные данные (табл. 4) показывают, что для всех исследуемых проб поляризационный эффект преобладает над дисперсионным взаимодействием. По мере возрастания удельной поверхности численное значение отношения σ_s^P/σ_s^D увеличивается. Данный факт может свидетельствовать об увеличении количества активных центров поверхности, что связано с перераспределением ее энергетического потенциала, так как для всех тонкодисперсных

минеральных порошков наблюдаются практически одинаковые значения суммарного поверхностного натяжения ($65,68 \dots 68,00 \cdot 10^{-3}$ Дж/м²).

В продолжение исследований для тонкодисперсных фракций минеральных порошков были рассчитаны величины свободной поверхностной энергии (E_s), активности поверхности (k_s) и относительное изменение свободной поверхностной энергии ($\Delta E_s/E_{s0}$) (табл. 5).

Энергетические характеристики порошков (табл. 5) показали, что активность поверхности и относительное изменение поверхностной энергии системы возрастают по мере увеличения продолжительности диспергирования минеральных компонентов.

Для выявления возможной взаимосвязи между значениями величины активности поверхности (k_s) горных пород и относительного изменения свобод-

Таблица 4

Значения поверхностного натяжения порошков горных пород в зависимости от продолжительности (τ) помола

Образец	τ , мин	Коэф. линейного уравнения		σ_s^P , мДж/м ²	σ_s^D , мДж/м ²	$\sigma_k \cdot 10^3$, Дж/м ²
		a	b			
Песок	0	6,82	4,38	46,52	19,16	65,68
	5	6,87	4,39	47,18	19,25	66,43
	10	6,93	4,36	48,05	19,01	67,06
	20	6,99	4,35	48,85	18,97	67,81
	30	7,03	4,32	49,35	18,66	68,00
CCM	0	6,97	4,34	48,65	18,85	67,50
	5	6,98	4,35	48,70	18,93	67,62
	10	6,98	4,36	48,77	18,98	67,75
	20	7,00	4,34	49,01	18,81	67,82
	30	7,01	4,32	49,20	18,68	67,88
	60	7,01	4,32	49,20	18,69	67,89
	90	7,02	4,32	49,22	18,70	67,92

Таблица 5

Энергетические характеристики порошков

Образец	τ , мин	Свободная поверхностная энергия, E_s , Дж/кг	Активность поверхности $k \cdot 10^6$	$\delta\sigma$	S_{sp}/S_{sp0}	$\Delta E_s/E_{s0}$
Песок	0	8,08	0,27	—	1,00	0,00
	5	51,94	1,71	0,011	6,36	5,28
	10	66,52	2,19	0,021	8,07	6,90
	20	113,04	3,72	0,032	13,55	12,11
	30	194,50	6,40	0,035	23,25	21,43
CCM	0	11,40	0,42	—	1,00	0,00
	5	125,84	4,67	0,002	11,02	10,00
	10	140,99	5,23	0,004	12,32	11,28
	20	163,83	6,08	0,005	14,30	13,23
	30	191,49	7,11	0,006	16,70	15,61
	60	253,09	9,39	0,006	22,07	20,94
	90	344,05	12,77	0,006	30,00	28,82

ной поверхностной энергии системы ($\Delta E_s/E_{s0}$) были построены функциональные зависимости вида $k_s = f(\Delta E_s/E_{s0})$ (рис.).

Полученные функциональные зависимости $k_s = f(\Delta E_s/E_{s0})$ для исследуемых образцов полиминерального песка и сапонитсодержащего материала имеют линейный характер. Математическим выражением данных зависимостей являются уравнения (4) и (5):

— для песка

$$k_s = (2,87 \cdot \frac{\Delta E_s}{E_{s0}} + 2,27) \cdot 10^{-7}; \quad (4)$$

— для CCM

$$k_s = (4,29 \cdot \frac{\Delta E_s}{E_{s0}} + 4,07) \cdot 10^{-7}. \quad (5)$$

При этом коэффициент «а», по нашему мнению, характеризует динамику изменения реакционной способности материала при изменении продолжительности механического размола, а параметр «б» — его реакционную активность в макросостоянии (до начала процесса механоактивации). Данные, получаемые по уравнениям (4) и (5), хорошо согласуются с экспериментальными результатами, представленными в табл. 2.

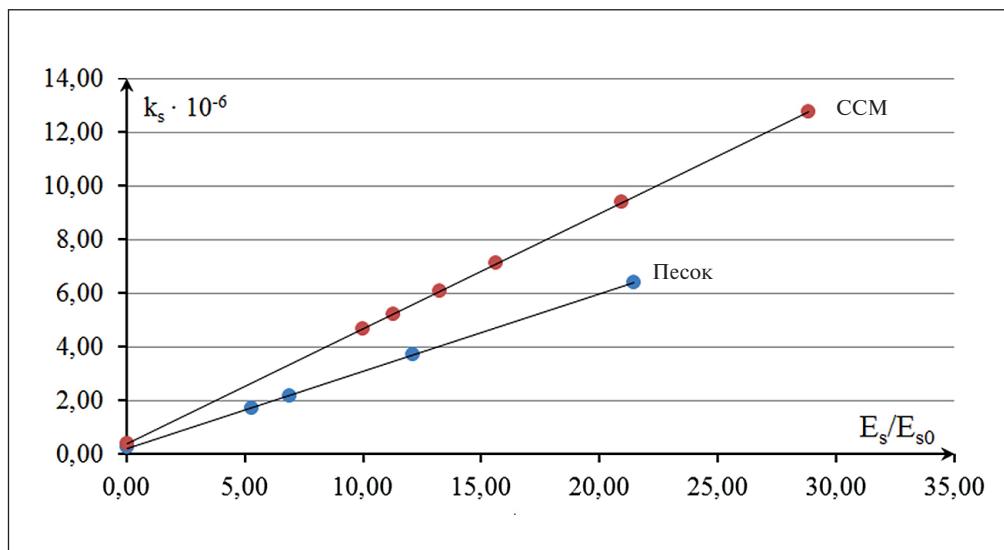


Рис. Зависимость относительного изменения свободной поверхностной энергии от активности поверхности тонкодисперсных минеральных порошков горных пород

Сравнение коэффициентов «а» исследуемых дисперсных систем показало, что в отличие от полиминерального песка реакционная способность сапонитсодержащего материала возрастает в 1,5 раза быстрее в единицу времени по мере увеличения продолжительности помола.

Таким образом, можно утверждать, что полученная функциональная взаимосвязь между используемыми критериями оценки процесса механоактивации минерального сырья различной природы показывает корректность применяемых моделей.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассчитанные макроэнергетические характеристики образцов горных пород с использованием результатов рентгенофлюоресцентного анализа показали, что энергия атомизации для полиминерального

песка составила 1910,72 кДж/моль, а для сапонитсодержащего материала – 1826,94 кДж/моль. При этом массовая удельная энергия атомизации для песка и ССМ равна $30,41 \cdot 10^3$ кДж/кг и $26,94 \cdot 10^3$ кДж/кг, соответственно.

В качестве математических моделей оценки эффективности процесса механоактивации минерального сырья можно использовать относительное изменение свободной поверхностной энергии, связанное с изменениями поверхностного натяжения порошков и удельной поверхности в процессе размола сырья, или активность поверхности, определяющую перераспределение потенциальной энергии системы в макросостоянии и после процесса механического диспергирования. Установлена функциональная взаимосвязь между данными критериями, которая характеризуется прямолинейной зависимостью.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Соскин М.И., Шулепова А.В., Шаманов В.А. Гипсоцементно-пуццолановое вяжущее сnanoструктурными добавками // Успехи современной науки и образования. 2016. Т. 5, № 12. 155–159.
2. Санчес де Рояс М.И., Асенсио Е., Фриас М., Куэвас И., Медина К. Низкоклинкерные цементы, содержащие строительные отходы и лом как пущцолановую добавку // Цемент и его применение. 2020. № 2. 84–89.
3. Абдуллаева М.Я., Шихалиев К.С. Исследование влияния минерального наполнителя на свойства дорожно-строительного битума // Theoretical & Applied Science. 2016. № 4 (36). 106–110.
4. Шошин Е.А. Перспективы применения тонкомолотых минеральных наполнителей в производстве высокопрочных цементных бетонов // Техническое регулирование в транспортном строительстве. 2019. № 6 (39). 338–342.
5. Жугинисов М.Т., Кушеков Е.К. Жаростойкий бетон с применением кварцевого песка // Материаловедение. 2017. № 3 (23). 4–18.

ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ И ИЗДЕЛИЙ

6. Якимович Г.Д. Получение мелкоштучных изделий методом сухого формования // Проблемы современного бетона и железобетона. 2017. № 9. 515–530.
7. Багдасаров А.С., Урусов Д.А. Технологическая линия полусухого прессования производства фосфогипсовых стекловолокнистых изделий // Строительные материалы. 2013. № 5. 80–81.
8. Потапова Е.Н., Манушина А.С., Зырянов М.С., Урбанов А.В. Методы определения пущолановой активности минеральных добавок // Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века. 2017. № 7–8 (222–223). 29–33.
9. Нелюбова В.В., Строкова В.В., Данилов В.Е., Айзенштадт А. М. Комплексная оценка активности кремнеземсодержащего сырья как показателя эффективности механоактивации // Обогащение руд. 2022. № 2. 18–26. <https://doi.org/10.17580/or.03.02.2022>
10. Алфимова Н.И., Калатози В.В., Карапупа С.В., Вишневская Я.Ю., Шейченко М.С. Механоактивация как способ повышения эффективности использования сырья различного генезиса в строительном материаловедении // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. 2016. № 6. 85–89.
11. Голик В.И., Титова А.В. Комбинированные технологии активации минерального сырья // Горная промышленность. 2021. № 5. 100–105.
12. Фролова М.А., Тутыгин А.С., Айзенштадт А.М., Махова Т.А., Поспелова Т.А. Применение термодинамического подхода к оценке энергетического состояния поверхности дисперсных материалов // Нанотехнологии в строительстве. 2011. Т. 3, № 6. 13–25.
13. Айзенштадт А.М., Махова Т.А., Фролова М.А., Тутыгин А.С., Стенин А.А., Попова М.А. Проектирование составаnano- и микроструктурированных строительных композиционных материалов // Промышленное и гражданское строительство. 2012. № 10. 14–18.
14. Lesovik V., Ayzenshtadt A., Lesovik R., Frolova M., Strokova V. "Green" composites for north-arctic region development. *Open Ecology Journal*. 2014; 7(1): 32–36.
15. Лесовик В.С., Фролова М.А., Айзенштадт А.М. Поверхностная активность горных пород // Строительные материалы. 2013. № 11. 71–74.
16. Абрамовская И.Р., Айзенштадт А.М., Фролова М.А., Вешнякова Л.А., Тутыгин А.С. Энергетика высокодисперсных композитов горных пород // Нанотехнологии в строительстве. 2013. Т. 5, № 3. 56–65.
17. Вешнякова Л.А., Дроздюк Т.А., Айзенштадт А.М., Фролова М.А., Тутыгин А.С. Поверхностная активность кремнеземсодержащих горных пород // Материаловедение. 2016. № 5. 45–48.
18. Данилов В.Е., Королев Е.В., Айзенштадт А.М., Строкова В.В. Особенности расчета свободной энергии поверхности на основе модели межфазного взаимодействия Оунса–Бенданта–Рабеля–Кильбле // Строительные материалы. 2019. № 11. 66–72. <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2019-776-11-66-72>
19. Королев Е.В., Гришина А.Н., Пустовгар А.П. Поверхностное натяжение в структурообразовании материалов. Значение, расчет и применение // Строительные материалы. 2017. № 1–2. 104–108.
20. Данилов В.Е., Айзенштадт А.М., Фролова М.А., Тутыгин А.С. Изменение поверхностной энергии – критерий оптимизации состава бесцементного композиционного вяжущего // Материаловедение. 2018. № 2. 39–43.
21. Малыгина М.А., Айзенштадт А.М., Е. В. Королев, Т. А. Дроздюк, М. А. Фролова. Аспекты электролитной коагуляции сапонитсодержащей суспензии оборотной воды горноперерабатывающих предприятий // Экология и промышленность России. 2022. Т. 26, № 11. С. 27–33. <https://doi.org/10.18412/1816-0395-2022-11-27-33>
22. Айзенштадт А.М., Королев Е.В., Дроздюк Т.А., Данилов В.Е., Фролова М.А. Возможный подход к оценке дисперсионного взаимодействия в порошковых системах // Физика и химия обработки материалов. 2021. № 3. 40–48. <https://doi.org/10.30791/0015-3214-2021-3-40-48>
23. Морозова М.В., Айзенштадт А.М., Акулова М.В., Фролова М.А. Фазово-структурная гетерогенность и активность поверхности порошков полиминеральных песков // Нанотехнологии в строительстве. 2022. Т. 14, № 2. 89–95. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2022-14-2-89-95>
24. Шаманина А.В., Кононова В.М., Данилов В.Е., Фролова М.А., Айзенштадт А.М. Аспекты определения активности поверхности дисперсных систем на основе минеральных порошков // Материаловедение. 2021. № 7. 30–36.
25. Gurvich L.V., Veits I.V., Medvedev V.A. and etc. Thermodynamic properties of individual substances: a reference book. Volume IV. Moscow: Nauka; 1982.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРЕ

Морозова Марина Владимировна – кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры композиционных материалов и строительной экологии, Северный (Арктический) Федеральный университет имени М.В. Ломоносова, Архангельск, Россия, m.morozova@narfu.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8497-9786>

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Статья поступила в редакцию 02.05.2023; одобрена после рецензирования 26.05.2023; принята к публикации 31.05.2023.



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 visit-

ing professors in the main research areas, with an aim to create cordial working conditions for world-renowned scientists to conduct collaborative research in the laboratory.

The laboratory has carried out substantial "Win-Win" collaborations with the University of Michigan; Japan Aerospace Exploration Agency (JAXA); the Institute for Materials Research, Tohoku University (Japan); the Materials Research Center, University of Oxford (UK); Composites Research Center, the University of California (US); and the National Institute of Fuel Cells (Canada), among other internationally renowned research institutions. The Ministry of Science and Technology has established the "International Joint Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing," which is one of the first thirty-three international joint laboratories in China. Additionally, the State Administration of Foreign Experts Affairs and the Ministry of Education have jointly formed three discipline bases supported by the Program of Innovation and Talent Introduction, namely "New Material Composite Technology and Advanced Functional Materials," "Advanced Preparation Technology and Application Engineering of New Functional Thin Film Materials," and "Innovation and Talent Introduction Base of Life Composites." Relying on these important international collaboration platforms, the laboratory has undertaken several state key projects with international collaborations and achieved fruitful results in international collaboration and exchanges.

Currently, the laboratory has a floor area of 25,350 square meters, with several advanced materials synthesis and processing instruments, as well as state-of-the-art instruments specializing in materials structure analysis, characterization, and performance testing. The total estimated value of the instrumentation asset is approximately 430 million RMB.

Introduction to Interdisciplinary Materials

The new scientific journal *Interdisciplinary Materials* (ISSN: 2767-441X) has been launched by Wuhan University of Technology and John Wiley & Sons, Inc in Dec, 2021. The first issue will be published in Jan, 2022 and the journal is free for publication in the first 3 years.

Interdisciplinary Materials is an open-access, peer-reviewed, and rapid-publication journal focusing on the interdisciplinary researches between materials science and other disciplines, such as physics, chemistry, mathematics, mechanics, biology, energy, environment, information, engineering, etc. The journal aims at reporting cutting-edge developments across science and technology around the world.

Interdisciplinary Materials is expected to take an interdisciplinary, frontier, and integrated approach to all areas of materials research while cultivating the exchange





of ideas between scientists involved in the different disciplines. Readership will include physicists, chemists, mathematicians, mechanics, biologists, and energy, environment, materials scientists, engineers from academia and industry as well as policymakers.

Interdisciplinary Materials invites you to submit high-quality, innovative full-length research articles, rapid communications, reviews, perspectives, comments, and other editorial content of general interest to the field of interdisciplinary materials.

Contact information

Address: 122 Luoshi Road, Hongshan District, Wuhan, Hubei, P. R. China
Postal Code: 430070
Supporting Institution: Wuhan University of Technology
Tel: 86-27-87884448; Fax: 86-27-87879466
E-mail: sklwut@whut.edu.cn
Contacts: Zhao Xiang, Zhou Lihua

R



УХАНЬСКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

Уханьский технологический университет (УТУ) – национальный стратегический университет под прямым управлением Министерства образования. Является одним из первых университетов, вошедших в государственные программы «211 Project» и «Double-First Class» для содействия развитию университетов и научных направлений мирового уровня. УТУ был образован Министерством образования совместно с Министерством транспорта. Так как университет подчиняется напрямую Министерству образования, которое растит и развивает талантливые кадры в области строительства и строительных материалов, транспорта и автомобилестроения, УТУ стал важным центром по подготовке научных кадров и технологических инновационных разработок для этих трех крупнейших промышленных секторов.

Университет включает 3 кампуса: Мафангшан, Юдзитау и СауфЛейк, в общей сложности занимающих площадь 267 гектаров общей площадью зданий 1,95 млн м². В настоящее время в УТУ работают более 50 тыс. человек персонала и студентов, 24 академические школы, 4 Национальных технологических инновационных центра и 4 современные библиотеки с фондом в 3,61 млн изданий. С 2000 года УТУ удостоился 20 государственных национальных научных и технических премий, занимая первые позиции в рейтинге всех китайских университетов и колледжей. В 2019 году УТУ был внесен в рейтинги Times Higher Education World University Rankings, U.S. News Best Global Universities Rankings, Shanghai Jiao Tong University's Academic Ranking of World Universities and QS Asia University Rankings.

С момента образования Нового Китая УТУ подготовил более 600 тыс. высокопрофессиональных специалистов. В течение последних десяти лет процент впервые трудоустроенных выпускников остается свыше 95% и составляет около 55% от всех трудоустроенных выпускников в международном рейтинге «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-

МЕЖДУНАРОДНОЕ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЕ СОТРУДНИЧЕСТВО

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 А+ среди 172 ведущих университетов в Китае (№ 1 наравне с этим направлением в университетах Тинхуа и Бейхан) в 4-ом раунде оценки, организованном Министерством образования в 2017 году, а также входит в топ 1% в международной системе Clarivate Analytics' Essential Science Indicators.

В развитие МИД вовлечены: 1 член Китайской академии наук, 3 члена Китайской инженерной академии, 3 члена Европейской академии, 1 член Бельгийской королевской академии, 1 член Международной академии керамики, 1 стипендиат Австралийской академии технологий и инженерии, 10 стипендиатов Королевского химического общества, Американского общества физики и Американского общества керамики. Также в МИД работают 23 китайских высокопрофессиональных сотрудника, некоторые из которых являются стипендиатами Национального фонда National Natural Science Foundation of China for Distinguished Young Scholars (аналогичен премии NSF Career Awards), и 22 китайских молодых 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 докторанттуры, 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 наход-

ится в непосредственном ведении Министерства науки и технологий. В настоящее время профессор Гу Бинлинь, академик Китайской академии наук, является председателем академического Комитета лаборатории, а профессор Фу Чжэн И, академик Китайской инженерной академии, является директором лаборатории. Лаборатория расположена в Уханьском технологическом университете и является ключевой государственной лабораторией, специализирующейся в области новых материалов.

Факультет материаловедения и инженерного дела Уханьского технологического университета был классифицирован как первоклассное государственное ключевое научное направление, включенное в национальный проект «985», «Создание учебной программы мирового уровня», и получил оценку А+ 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 компаундинга 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.

МЕЖДУНАРОДНОЕ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЕ СОТРУДНИЧЕСТВО

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 академии наук и искусств Бельгии, 2 академика Европейской академии наук и искусств, 1 академик Австралийской инженерно-технологической академии, 1 академик Всемирной академии керамики, 12 исследователей национального уровня, 1 главный научный сотрудник Национальной программы «973», 5 стипендиатов национального фонда «Outstanding Youth Science Fund» и 30 стипендиатов

«Национального плана поддержки талантов» и т.д. Лаборатория активно поддерживает выдающихся ученых, которые приезжают и проводят совместные исследования по всему миру в университетах и исследовательских институтах мирового уровня. В последние годы лаборатория направила несколько выдающихся молодых ученых в международные университеты мирового уровня более чем на один год для проведения совместных исследований.

Лаборатория делает упор на глобальный академический обмен и сотрудничество. За последние пять лет мы приняли на работу 25 зарубежных ученых в качестве почетных и приглашенных профессоров в основных областях исследований с целью создания благоприятных условий работы для всемирно известных ученых и проведения совместных исследований в лаборатории.

Лаборатория наладила взаимовыгодное сотрудничество с Мичиганским университетом; Японским агентством аэрокосмических исследований (JAXA); Институтом материаловедения Университета 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 «Иновации и таланты для увеличения срока службы композитов». Опираясь на эти важные платформы международного сотрудничества, лаборатория осуществила несколько ключевых государственных проектов с международным сотрудничеством и добилась плодотворных результатов.

В настоящее время площадь лаборатории составляет 25 тыс. 350 м², с оснащением современным оборудованием для синтеза и обработки материалов, а также самыми современными приборами для анализа структуры материалов, характеристики и тестирования производительности. Общая оценочная стоимость оснащения лаборатории составляет приблизительно 430 млн юаней.

Знакомство с журналом *Interdisciplinary Materials*

Новый научный журнал *Interdisciplinary Materials* (ISSN: 2767-441X) был запущен Уханьским технологическим университетом совместно с John Wiley & Sons, Inc в декабре 2021 года. Первый выпуск журнала вышел в свет в январе 2022 года, публикация в журнале бесплатная в течение первых трех лет его существования.

Interdisciplinary Materials – это рецензируемый журнал открытого доступа с быстрой публикацией статей, фокусирующийся на междисциплинарных исследованиях между материаловедением и другими дисциплинами, такими как физика, химия, математика, механика, биология, энергетика, окружающая среда, информация, инженерия и т.д. Журнал стремится представлять информацию о передовых разработках в области науки и техники по всему миру.

Ожидается, что *Interdisciplinary Materials* будет использовать междисциплинарный, особый передовой и комплексный подход ко всем областям материаловедения, одновременно способствуя обмену идеями между учеными, занимающимися различными направлениями исследований. Аудитория журнала будет включать ученых-физиков, химиков, математиков, механиков, биологов, специалистов в области энергетики, окружающей среды, материаловедения, инженеров-теоретиков и практиков, а также политических деятелей.

Журнал *Interdisciplinary Materials* приглашает вас представить высококачественные, инновационные полноформатные исследовательские статьи, обзоры, точки зрения, комментарии и другой редакционный контент, представляющий общий интерес в области междисциплинарных исследований.

Контактная информация

Уханьский технологический университет

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

Контактные лица: Джо Сянг, Джоу Лихуа

R

Study on the influence of the additives for the thermophysical properties of paraffin-containing dispersed systems

Rezida G. Rakhmatullina¹ , Gulnara U. Yarmukhametova² , Albina R. Maskova^{2*} , Alexei A. Rusinov 

¹ Kazan State Agrarian University, Kazan, Republic of Tatarstan, Russia

² Ufa State Petroleum Technological University, Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia

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

ABSTRACT: Introduction. Particular interest for research has dispersed systems. Dispersed systems are multiphase systems, consisting of a quantity of smallest particles, evenly distributed in the liquid, gaseous or solid medium. Such systems are the majority of the real bodies around us: soil, bodies of plant and animal life, clouds and fogs, many industrial products, such as building materials, metals, polymers, paper, leather, fabrics and foodstuffs. Disperse systems have many unusual physical properties, which require separate study and are of great importance in practice. **Methods and materials.** This article explores the influence ion-forming additives on the thermophysical properties of paraffin-containing disperse systems. The widespread use of ion-forming additives is associated with a number of positive features. Ion-forming additives is a new type of modifiers of crystalline solid phase and liquid crystals, significantly affect the process of micelle formation of paraffin in dispersed paraffin-containing environment. Therefore, studies on their effect on the processes of nucleation and growth of crystals are of particular interest. During the research, samples were prepared with various ion-forming additives and obtained temperature dependences of dielectric permittivity for dispersed systems petrolatum – methyl ethyl ketone – water solution of NaCl and KCl. Polynomial models are selected as the model type, which are widely used in the processing of various data, including experimental, and are also an effective tool for solving a wide range of scientific and technical problems. **Results and discussion.** It has been established that an increase in the degree of crystallinity of the solid phase with the introduction of additives is associated with a decrease in surface tension and increase in secondary nucleation. Resulting universal regression dependence of permeability allows us to describe the experimental results with the reliability of the approximation 0.99. **Conclusion.** The analysis of the obtained results shows reliability of the considered regression models and their applicability in practice, as well as in further studies of the dynamics of the process in disperse systems and the process of nucleation and growth of crystals.

KEYWORDS: dispersed systems, the dielectric constant, ion-forming additives, coefficient of determination, polynomial model, x-ray diffraction analysis, degree of crystallinity, response function.

FOR CITATION: Rakhmatullina R.G., Yarmukhametova G.U., Maskova A.R., Rusinov A.A. Study on the influence of the additives for the thermophysical properties of paraffin-containing dispersed systems. *Nanotechnologies in construction*. 2023; 15(3): 251–257. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2023-15-3-251-257>. – EDN: EVUKJZ.

INTRODUCTION

Dispersed systems represent uniform distribution in the form of very small particles (dispersion) of one body (dispersed phase) in another (dispersion medium). The properties of such systems are determined by their degree of dispersion, particle size of the dispersed phase, and the presence of a highly developed interfacial surface. The particles of the dispersed phase are aggregates, made up of many molecules or ions. A huge variety of objects of dispersed systems classified according to the degree of

dispersion, state of aggregation, interfacial interaction between particles.

The world around us, like ourselves, consists of dispersed systems. They are ubiquitous in nature and can be found in various technological processes. Knowledge of patterns, inherent in dispersed systems, it is necessary to obtain various materials with desired properties: polymers, medicines, foodstuffs, lubricants, cement, ceramics, paper, as well as in solving problems of environmental protection. Therefore, the study of such systems is of particular interest. A special place in disperse systems is

occupied by solutions of macromolecular substances and solutions of surfactants.

Methods and ways for obtaining disperse systems are very different. Dispersed systems can be obtained by dispersion and condensation methods. Dispersion methods include methods of mechanical, ultrasonic, electric, etc. fragmentation of the phase substance in the medium with the presence of a stabilizer, contained in the system or introduced into it from outside. The most common stabilizer is the electrolyte. Condensation methods include methods of “physical” or “chemical” condensation, that is, condensation, which is a consequence of a physical or chemical process occurring in the system [1–5].

Dispersed systems are formed during deparaffination and de-oiling in the process of cooling the raw material solution, in which the phase is solid hydrocarbons, and the medium is a solution of liquid components in the solvent used. In such systems, under the influence of electric fields electrokinetic phenomena occur, the study of which is very important in solving practical problems, associated with paraffin deposits in pipelines, separation of the dispersed phase in the form of a precipitate and electrocoagulation.

In deparaffination and de-oiling processes, based on the release of solid hydrocarbons by method of crystallization from a solution in selective solvents, of great importance is the cooling rate of suspensions. This is one of the main factors determining the size and degree of aggregation of crystals, on which the rate of phase separation also depends. When solid hydrocarbons are released in inhomogeneous electric fields the cooling rate of suspensions has practically no effect on the performance of the separation process, since the size of the crystals is not decisive due to the lack of a filtration step.

In the method of de-oiling of dispersed systems a new type of crystal structure modifiers is used. The latter allow to increase the filtration rate and the depth of de-oiling.

When de-oiling dispersed systems, an important role is played by the process of crystal formation. During the crystal formation of dispersed systems (petrolatums) many factors have influence, for example, composition of raw materials, solvent composition, temperature conditions of crystal formation. From how the solid phase is formed, the productivity of the plant for raw materials depends [6–15]. Structure modifiers have a significant effect on the solid phase, because of that, the study of their impact on processes is of both theoretical and practical interest.

METHODS AND MATERIALS

Petrolatum de-oiling method uses a new type of crystal structure rearrangement modifiers. The widespread use of ion-forming additives is associated with a number of positive features. Additives, in fact, are criminally active phenomena, concentrated on the interface, forming

thin adsorption layers or being captured by osmotic traps. In this case, the nature of the ionic interaction and the properties of the interfacial surfaces change sharply. As a result, it is possible to enhance the transition of a substance through the phase interface due to the compression of the electrical double layer.

Despite the existing theoretical prerequisites for explaining the mechanism of action of ion-forming additives in low molecular weight dispersed polymer systems [16–21], the complexity of these systems in some cases predetermines the ambiguous interpretation of the experimental results. To clarify the mechanism of action of additives, we undertook additional studies of these systems.

The purpose of the research is to study the effect of ion-forming additives on the thermophysical properties of paraffin-containing dispersed systems using the resonance method (Q-metry) and the regression modeling method.

Among the resonance methods used in this area, the Q-metry method is the simplest in terms of the nature of the work. Obtaining the studied compositions was carried out as follows: petrolatum at a temperature of 50°C to 65°C was mixed with a polar solvent (in our case with methyl ethyl ketone (MEK)). Sodium chloride dissolved in water was added to the solution at the same temperature. With constant stirring, cooling was carried out in a bulk crystallizer.

Dielectric measurements were performed at a fixed frequency 15 kHz using the resonance method. The measurements were carried out using a series equivalent circuit of a dielectric cell with a sample in accordance with its significant conductivity.

The functional dependence of temperature and dielectric permittivity of disperse systems with ion-forming additives was studied by regression modeling methods. As the type of model, polynomial models are chosen, which are widely used in the processing of various data, including experimental, and are also an effective tool for solving a wide range of scientific and technical problems. Their prevalence is due to the possibility of expanding the studied functional dependence in a Taylor series, which has a fast convergence, which allows limiting the number of expansion terms. Polynomial models are used to predict the value of a function at any point in the interval under study with a given degree of accuracy, which in turn gives the prospect of reducing the number of experiments [22–25].

RESULTS AND DISCUSSION

During the research, samples with various ion-forming additives were prepared and the temperature dependences of the dielectric permittivity for dispersed systems were obtained. On Fig. 1 and 2 present data on the dielectric constant versus temperature for dispersed systems petrolatum – MEK – water.

From Fig. 1 and 2, it can be seen that with increasing temperature, a linear increase in the dielectric permittivity. A linear relationship can take place only when the electrical double layer moves with the surface, and its resulting electrical capacitance is determined by the capacitance of the electrical double layer.

On Fig. 3–5 shows changes in the temperature dependence of the dielectric constant of the system petrodatum – MEK – water solution of NaCl.

On Fig. 6–8 shows changes in the temperature dependence of the dielectric constant of the system petrodatum – MEK – water solution of KCl.

The results given above in the system petrodatum – MEK – water solutions of NaCl and KCl salts (Fig. 3–8) indicate changes in the dielectric permittivity.

It should be noted that there are slight changes in the dielectric permittivity before the phase transition and

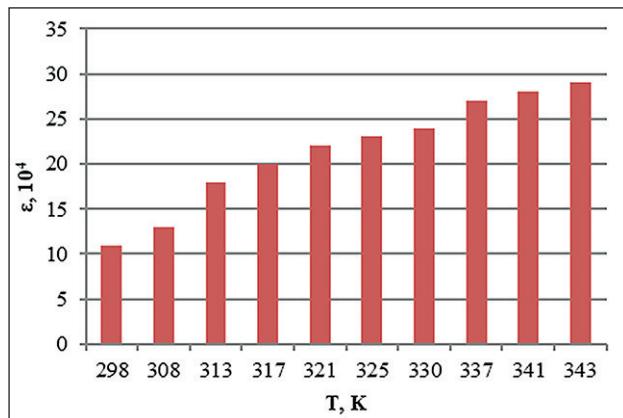


Fig. 1. Temperature dependence of the dielectric permittivity of the petrodatum system 1:8, methyl ethyl ketone 100% and 5% H_2O

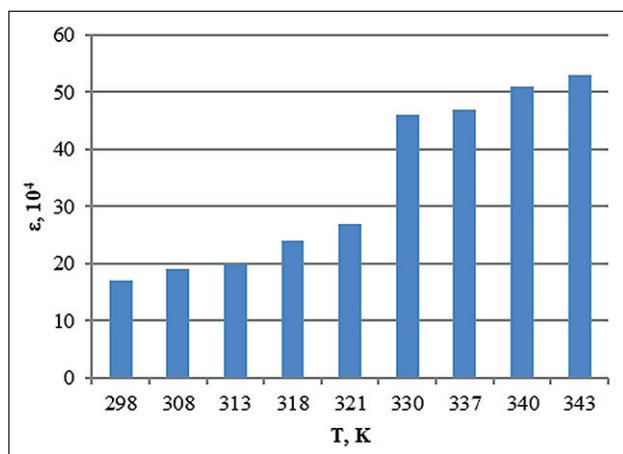


Fig. 2. Temperature dependence of the dielectric permittivity of the petrodatum system 1:8, methyl ethyl ketone 100% and 15% H_2O

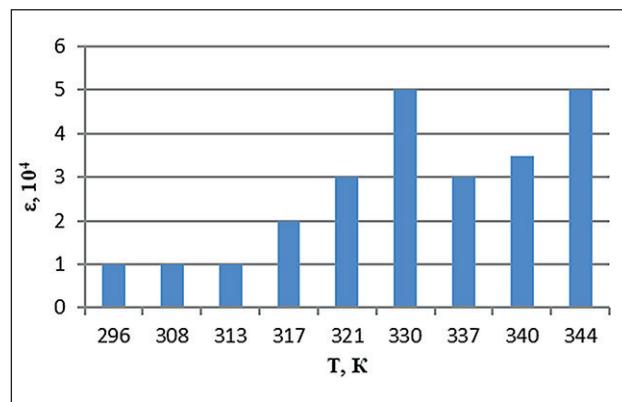


Fig. 3. Temperature dependence of the dielectric permittivity of the system with the addition of ion-forming additives of petrodatum 1:8, methyl ethyl ketone 100% and 0.5% water solution of NaCl

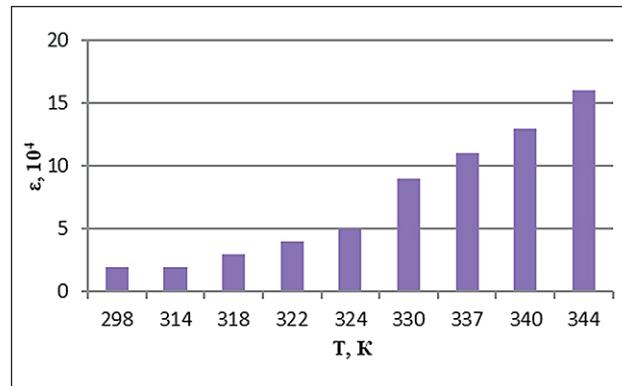


Fig. 4. Temperature dependence of the dielectric permittivity of the system with the addition of ion-forming additives of petrodatum 1:8, methyl ethyl ketone 100% and 1% water solution of NaCl

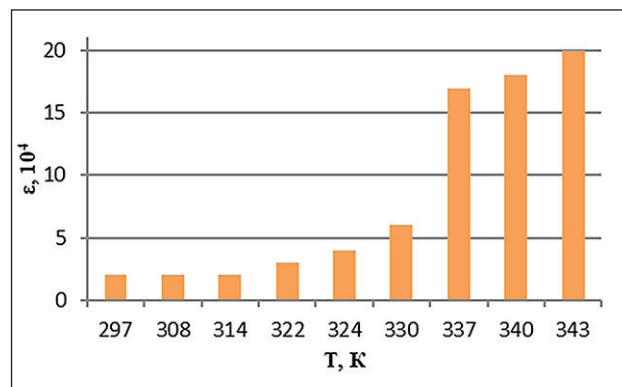


Fig. 5. Temperature dependence of the dielectric permittivity of the system with the addition of ion-forming additives of petrodatum 1:8, methyl ethyl ketone 100% and 2% water solution of NaCl

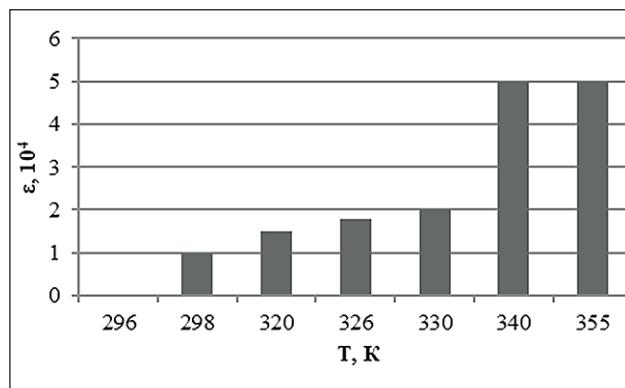


Fig. 6. Temperature dependence of the dielectric permittivity of the system with the addition of ion-forming additives of petrolatum 1:8, methyl ethyl ketone 100% and 0.5% water solution of KCl

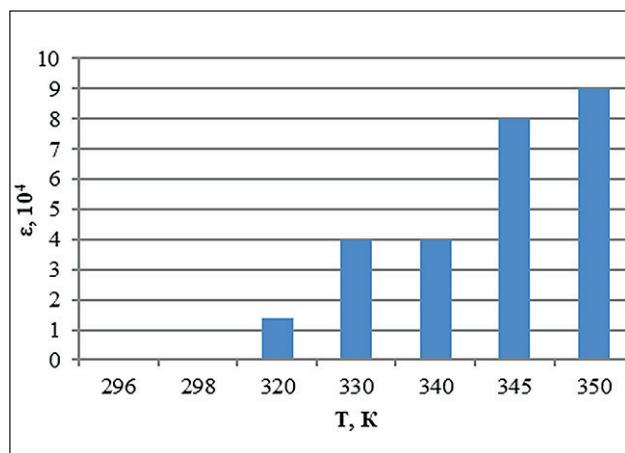


Fig. 7. Temperature dependence of the dielectric permittivity of the system with the addition of ion-forming additives of petrolatum 1:8, methyl ethyl ketone 100% and 1% water solution of KCl

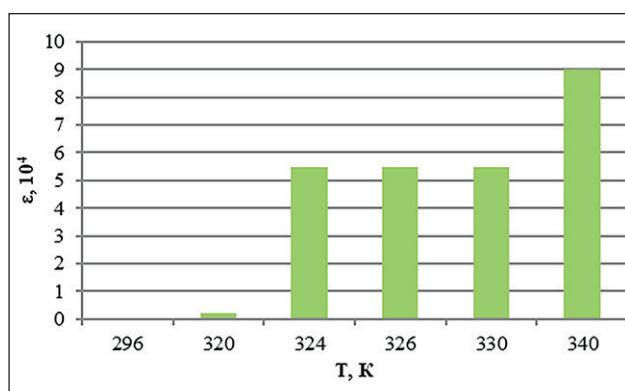


Fig. 8. Temperature dependence of the dielectric permittivity of the system with the addition of ion-forming additives of petrolatum 1:8, methyl ethyl ketone 100% and 2% water solution of KCl

a sharp increase in its value in the region of the transition itself. Since in this case the electrical capacitance of the crystallites increases sharply due to the rapidly growing crystal faces, associated with a decrease in surface tension during the formation of osmotic traps. In a real situation, apparently, further growth is possible only due to the penetration of molecules on the crystal surface.

In the absence of water solutions of salts, the degree of crystallinity reaches a low 10–15%. In the presence of aqueous solutions of KCl and NaCl salts в системе MEK – petrolatum the degree of crystallinity increases and is, respectively 40% and 70%.

In this case, the degree of crystallinity especially increases in the presence of an water solution of KCl, in this case, large crystals grow, while small crystals form in an water solution of NaCl.

Polynomial regression model in general:

$$\epsilon = a_0 + a_1 T + a_2 T^2 + a_3 T^3 + a_4 T^4 + a_5 T^5 + a_6 T^6 + \dots + a_n T^n + \dots, \quad (1)$$

where $a_0, a_1, a_2, a_3, \dots, a_n$ – coefficients of the model calculated by the method of least squares, $10^4/K$; ϵ – the dielectric constant of dispersed systems with low molecular polymer additives, 10^4 ; T – temperature, K.

To assess the quality of the constructed models and limit the terms of the expansion (1) used the coefficient of determination R^2 , which characterizing the degree of similarity between experimental and calculated values. Obviously, if the models do not correlate well with the original values, they are unlikely to have good predictive power. The coefficient of determination is ranked according to the Chaddock scale, according to which, at values of 0.7 and above, there is a close relationship between the response function (ϵ) and factor (T).

Calculations of the main parameters (1) were carried out using the “Data Analysis” add-on in the Microsoft Excel environment [22–25]. In Table 1 shows the calculated coefficients of models and determinations.

According to the results of the calculations (Table 1), it follows that the coefficient of determination for the constructed models lies in the range from 0.76 to 0.99. This indicates a high relationship between the dielectric permittivity and temperature of the systems under study, as well as the applicability of models (1) for predicting intermediate values of the experiment (Fig. 9).

In Table 2 shows an example of calculating the predicted value of the dielectric permittivity of the MEK 100% + 10% H_2O disperse system using model (1).

CONCLUSIONS

Using the resonance method and regression modeling, the influence of additives and the mechanism of ac-

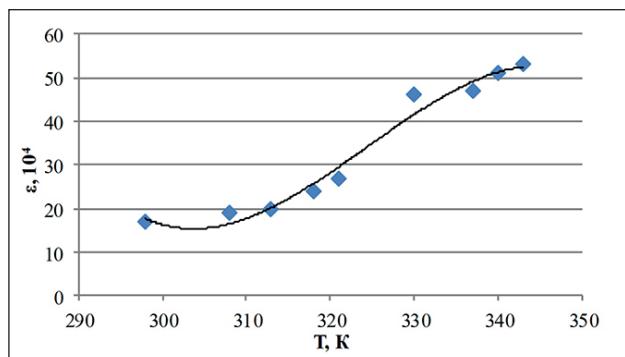
Table 1
Regression analysis results

Response function, ε	Model Coefficients				Determination coefficient, R^2
	a_0	a_1	a_2	a_3	
Dielectric permittivity of MEK 100% + 15% H ₂ O	3562.3	-331.85	1.0272	-0.0011	0.98
Dielectric permittivity of MEK 100% + 10% H ₂ O	3852.9	-37.675	0.1217	-0.0001	0.98
Dielectric permittivity of MEK 100% + 5% H ₂ O	3764.8	-34.561	0.1052	-0.0001	0.99
Dielectric permittivity of P–M–water solution of NaCl 0,5% system	3929.6	-37.07	0.1162	-0.0001	0.76
Dielectric permittivity of P–M–water solution of NaCl 1% system	4901.2	-43.569	0.1277	-0.0001	0.99
Dielectric permittivity of P–M–water solution of NaCl 2% system	-5549.2	56.932	-0.1941	0.0002	0.97
Dielectric permittivity of P–M–water solution of KCl 0,5% system	65.752	-0.4773	0.0009	—	0.86
Dielectric permittivity of P–M–water solution of KCl 1% system	319.54	-2.1304	0.0036	—	0.95
Dielectric permittivity of P–M–water solution of KCl 2% system	418.11	-2.8334	0.0048	—	0.82

Note: P – petrolatum, M – methyl ethyl ketone

Table 2
The results of the calculation of the dielectric permittivity of the system MEK 100% + 10% H₂O

Observation	Experimental value ε , 10 ⁴	Predicted ε , 10 ⁴	Calculation error
1	17	17.64	0.64
2	19	16.48	2.52
3	20	20.19	0.19
4	24	25.70	1.70
5	27	29.54	2.54
6	46	41.53	4.47
7	47	49.10	2.10
8	51	51.27	0.27
9	53	52.55	0.45



tion of additives on paraffin-containing dispersed systems has been studied. It has been established that an increase in the degree of crystallinity of the solid phase with the introduction of additives is associated with a decrease in surface tension. Research results laid the foundation

Fig. 9. Polynomial model of dielectric permittivity and temperature of a dispersed system MEK 100% + 10% H₂O

for new technological processes of high-temperature deoiling of ceresins and paraffins.

A universal regression dependence of the permeability is obtained, which makes it possible to describe the experimental results with the reliability of the approximation 0.99.

The analysis of the obtained results showed the reliability of the considered regression models and their applicability in practice, as well as in further studies of the dynamics of the process in disperse systems and the process of nucleation and growth of crystals.

REFERENCES

1. Vonetsky S.S. *Colloid Chemistry Course*. M.: Chemistry; 1964.
2. Evstratova K.I., Kupina N.A., Malakhova E.E. *Physical and colloidal chemistry: Textbook*. Ed. K.I. Evstratova. M.: Higher shk.; 1990.
3. Mushkambarov N.N. *Physical and colloidal chemistry: Textbook*. M.: GEOTAR – MED; 2001.
4. Ershov Yu.A. *Colloidal chemistry. physical chemistry of dispersed systems*. Textbook for students of institutions of higher professional education studying in the specialty 060301 “Pharmacy” in the discipline “Physical and colloidal chemistry”. M.; 2012.
5. Sunyaev Z.I. *Oil dispersed systems*. Mo.: MINGP im. Gubkin; 2011.
6. Wenzel S.V. *The use of lubricating oils in internal combustion engines*. M.: Chemistry; 1999.
7. Chernozhukov N.I., Krein S.E., Losikov B.V. *Chemistry of mineral oils*. M.: Gostoptekhizdat; 1999.
8. Kazakova L.P., Krein S.E. *Physical and chemical bases for the production of petroleum oils*. M.: Chemistry; 1978.
9. Nigmatullin R.G., Gainanov S.U., Telyashev G.G. *Petrolatum deoiling method*. Invention Patent RU 2052491 C1. 20.01.1996. Request № 93015322/04 от 23.03.1993.
10. Rakhmatullina R.G., Maskova A.R., Garayshin A.I. Studies of relaxation processes of syndiotactic 1,2-polybutadiene. *Bulletin of the Kazan State Technical University. A.N. Tupolev*. 2021; 77 (1): 38–42.
11. Patent 2027740 Russian Federation, C1. *Method for deoiling slack and petrolatum*. Karakuts V.N., Nigmatullin R.G., Zolotarev P.A., Telyashev G.G. № 5060336/04; req. 25.08.1992; publ. 27.01.1995.
12. Pereverzev A.N., Bogdanov N.F., Roshchin Yu.N. *Paraffin production*. M.: Chemistry, 1973. 223 p.
13. Usachev V.V. *Carbamide dewaxing*. M.: Chemistry; 1967.
14. Rudakova N.Ya., Timoshina A.S., Cherepneva E.I. *Paraffin production* M.: Gostoptekhizdat; 1960.
15. Patent. 2374301 Russian Federation, C1. The method of deparaffinization of oil raw materials. Pykhalova N.V., Kayralieva A.I., Shumeev A.M. № 2008124057/04; req. 11.06.2008; publ. 27.11.2009.
16. Nigmatullin R.G., Zolotarev P.A., Saifullin N.R. Purification of oils in the ion field. *Chemistry and technology of fuels and oils*. 1995; 6: 34–36.
17. Nigmatullin R.G. Deoiling of sludge with the use of an ionic modifier – iron sulfate. *Chemistry and technology of fuels and oils*. 1997; № 2: 34–35.
18. Nigmatullin I.R. Deparaffinization of paraffinic oil fractions using ion-forming additives. *Oil refining and petrochemistry. Scientific and technological achievements and best practices*. 2009; 11: 6–8.
19. Severinovskaya O.V., Varzatsky O.A., Shul'ga S.V., Pokrovsky V.A., Gromovoi T.Yu. Application of an ion-forming additive for mass-spectrometric analysis and identification of biological objects. *Chemistry, Physics and Surface Technology*. 2011; 2(3): 366–369.
20. Antonov S.A., Bartko R.V., Matveeva A.I., Tonkonogov B.P., Kilyakova A.Yu., Filatov R.V., Dogadin O.B., Nikulshin P.A. The use of modifying additives in the process of solvent dewaxing. *Chemistry and technology of fuels and oils*. 2020; 4 (620):16–26.
21. Maskova A.R., Yarmukhametova G.U., Rakhmatullina R.G., Sabitov I.N., Aminova G.K. Obtaining new additives for polyvinyl chloride compositions. *Nanotechnologies in construction*. 2022; 14(3):241–249. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2022-14-3-241-249>. EDN: BWZONW.
22. *Mathematical modeling. Theoretical basis*. Materials for practical classes and independent work of students. Methodical instructions: educational and methodical complex. USPTU, department. PED; comp. G.U. Yarmukhametov. Ufa: USPTU; 2018.
23. Middleton M.R. *Analysis of statistical data using Microsoft Excel for Office XP*. M.: BINOM. Knowledge Lab; 2005.
24. Gmurman V.E. *Guide to solving problems in probability theory and mathematical statistics*. M.: Yurayt; 2011.
25. Kolemaev V.A., Kalinina V.N. *Probability Theory and Mathematical Statistics: Textbook (Higher Education Series)*. M.: Higher. shk.; 2000.

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Rezida G. Rakhmatullina – Cand. Sci. (Phys.-Math.), Associate Professor, Physics and Mathematics Department, Kazan State Agrarian University, Kazan, Russia, rachmatrg@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9658-3631>

Gulnara U. Yarmukhametova – Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor, Applied and Natural Sciences Department, Ufa State Petroleum Technological University, Ufa, Russia, gulnara.ulfatovna@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7443-837X>

Albina R. Maskova – Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor, Applied and Natural Sciences Department, Ufa State Petroleum Technological University, Ufa, Russia, asunasf@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-8171-8027>

Alexei A. Rusinov – Student of the Department “Building structures”, Ufa State Petroleum Technological University, Ufa, Russia, rogozhina864@gmail.com, <https://orcid.org/0009-0007-7608-3243>

CONTRIBUTION OF THE AUTHORS

Rezida G. Rakhmatullina – scientific guidance; development of research methodology; drawing up a plan of experimental work; conducting experimental work; processing the results of the experiment; writing the source text.

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

Albina R. Maskova – development of research methodology; scientific text editing. revision of the text; conclusions of the article.

Alexei A. Rusinov – collection of materials.

The authors declare no conflicts of interests.

The article was submitted 10.04.2023; approved after reviewing 04.05.2023; accepted for publication 10.05.2023.

Исследование влияния добавок на теплофизические свойства парафинсодержащих дисперсных систем

Резида Гайфулловна Рахматуллина¹ , Гульнара Ульфатовна Ярмухаметова² ,

Альбина Рафитовна Маскова^{2*} , Алексей Анатольевич Русинов² 

¹ Казанский государственный аграрный университет, Казань, Республика Татарстан, Россия

² Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа, Республика Башкортостан, Россия

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

АННОТАЦИЯ: Введение. Особый интерес для исследования представляют собой дисперсные системы – многофазные системы, состоящие из множества мельчайших частиц, равномерно распределенных в жидкой, газообразной или твердой средах. Дисперсными системами является большинство окружающих нас реальных тел: почва, тела растительного и животного мира, облака и туманы, многие продукты промышленных производств, в том числе строительные материалы, металлы, полимеры, бумага, кожа, ткани и продукты питания. Дисперсные системы обладают многими необычными физическими свойствами, которые требуют отдельного изучения и имеют большое значение на практике. **Методы и материалы.** В данной статье изучено влияние ионообразующих добавок на теплофизическкие свойства парафинсодержащих дисперсных систем. Широкое применение ионообразующих добавок связано с рядом положительных особенностей. Ионообразующие добавки – новый вид модификаторов кристаллической твердой фазы и жидких кристаллов, существенно влияют на процесс образования мицелл парафина в дисперсных парафинсодержащих средах. Поэтому исследования по их воздействию на процессы зарождения и роста кристаллов представляют особый интерес. В ходе исследований были подготовлены образцы с различными ионообразующими добавками и получены температурные зависимости диэлектрической проницаемости для дисперсных систем петролатум – метилэтилкетон – водного раствора NaCl и KCl. В качестве вида модели выбраны полиномиальные модели, которые широко применяются при обработке различных данных, в том числе и экспериментальных, а также являются эффективным инструментом при решении широкого круга научно-технических задач. **Результаты и обсуждение.** Установлено, что повышение степени кристалличности твердой фазы при введении добавок связано со снижением поверхностного натяжения и увеличения вторичного зародышеобразования. Получена универсальная регрессионная зависимость проницаемости, позволяющая описывать экспериментальные результаты с достоверностью аппроксимации 0,99. **Заключение.** Анализ полученных результатов показал достоверность рассматриваемых регрессионных моделей и применимость их на практике, а также в дальнейших исследованиях динамики процесса в дисперсных системах и процесса зарождения и роста кристаллов.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: дисперсные системы, диэлектрическая проницаемость, ионообразующие добавки, коэффициент детерминации, полиномиальная модель, рентгеноструктурный анализ, степень кристалличности, функция отклика.

ДЛЯ ЦИТИРОВАНИЯ: Рахматуллина Р.Г., Ярмухаметова Г.У., Маскова А.Р., Русинов А.А. Исследование влияния добавок на теплофизические свойства парафинсодержащих дисперсных систем // Нанотехнологии в строительстве. 2023. Т. 15, № 3. С. 251–257. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2023-15-3-251-257>. – EDN: EVUKJZ.

ВВЕДЕНИЕ

Дисперсные системы представляют собой равномерное распределение в виде очень малых частиц (дисперсию) одного тела (дисперсной фазы) в другом (дисперсионной среде). Свойства подобных систем определяются их степенью дисперсности размерами частиц дисперсной фазы и наличием весьма развитой межфазной поверхности. Частицы

дисперсной фазы представляют собой агрегаты, состоящие из множества молекул или ионов. Огромное разнообразие объектов дисперсных систем классифицируется по степени дисперсности, агрегатному состоянию, межфазному взаимодействию между частицами.

Окружающий нас мир, как и мы сами, состоит из дисперсных систем. Они повсеместно распространены в природе, встречаются в различных тех-

© Рахматуллина Р.Г., Ярмухаметова Г.У., Маскова А.Р., Русинов А.А., 2023

нологических процессах. Знание закономерностей, присущих дисперсным системам, необходимо как для получения различных материалов с заданными свойствами: полимеров, лекарств, пищевых продуктов, смазочных материалов, цемента, керамики, бумаги – так и для решения задач охраны окружающей среды. Поэтому изучение таких систем представляет особый интерес. Особое место в дисперсных системах занимают растворы высокомолекулярных веществ и растворы поверхностно-активных веществ.

Методы и способы получения дисперсных систем весьма различны. Дисперсные системы можно получить диспергационными и конденсационными методами. К диспергационным относятся методы механического, ультразвукового, электрического и т.д. дробления вещества фазы в среде в присутствии стабилизатора, содержащегося в системе или вводимого в нее извне. Чаще всего стабилизатором служит электролит. К конденсационным относятся методы «физической» или «химической» конденсации, т.е. конденсации, являющиеся следствием протекающего в системе физического или химического процесса [1–5].

Дисперсные системы образуются при депарафинизации и обезмасливании в процессе охлаждения раствора сырья, в которых фазой являются твердые углеводороды, а средой – раствор жидких компонентов в применяемом растворителе. В таких системах под воздействием электрических полей возникают электрокинетические явления, изучение которых очень важно при решении практических проблем, связанных с отложениями парафина в трубопроводах, выделением дисперсной фазы в виде осадка и электрокоагуляцией.

В процессах депарафинизации и обезмасливания, основанных на выделении твердых углеводородов методом кристаллизации из раствора в избирательных растворителях, большое значение имеет скорость охлаждения суспензий. Это – один из основных факторов, определяющих размеры и степень агрегирования кристаллов, от которых зависит и скорость разделения фаз. При выделении твердых углеводородов в неоднородных электрических полях скорость охлаждения суспензий практически не влияет на показатели процесса разделения, так как размер кристаллов не является определяющим из-за отсутствия стадии фильтрования.

В способе обезмасливания дисперсных систем используется новый вид модификаторов кристаллической структуры. Последние позволяют увеличить скорость фильтрации и глубину обезмасливания.

При обезмасливании дисперсных систем важную роль играет процесс кристаллообразования. При кристаллообразовании дисперсных систем (петрола-

тумов) влияют многие факторы, например, состав сырья, состав растворителя, температурные условия кристаллообразования. От того, как сформирована твердая фаза, зависит производительность установки по сырью [6–15]. На твердую фазу существенное влияние оказывают модификаторы структуры, поэтому исследование их воздействия на процессы представляют как теоретический, так и практический интерес.

МЕТОДЫ И МАТЕРИАЛЫ

В способе обезмасливания петролатумов используется новый вид модификаторов перестройки кристаллической структуры. Широкое применение ионообразующих добавок связано с рядом положительных особенностей. Добавки, по сути, являются поверхностно-активными веществами, концентрируются на поверхности раздела фаз, образуя тонкие адсорбционные слои, или захватываются осмотическими ловушками. При этом резко изменяется характер ионного взаимодействия и свойства межфазных поверхностей. В результате возможно усиление перехода вещества через поверхность раздела фаз вследствие сжатия двойного электрического слоя.

Несмотря на имеющиеся теоретические предпосылки для объяснения механизма действия ионообразующих добавок в низкомолекулярных дисперсных полимерных системах [16–21], сложность этих систем в ряде случаев предопределяет неоднозначное толкование экспериментальных результатов. Для уточнения механизма действия добавок нами были предприняты дополнительные исследования этих систем.

Цель исследований – резонансным методом (Q-метрии) и методом регрессионного моделирования изучить влияние ионообразующих добавок на теплофизические свойства парафинсодержащих дисперсных систем.

Среди резонансных методов, используемых в этой области, метод Q-метрии самый простой по характеру работы. Получение исследуемых составов осуществлялось следующим образом: петролатум при температуре от 50 до 65°C смешивался с полярным растворителем (в нашем случае с метилэтилкетоном (МЭК)). В раствор при этой же температуре добавлялся хлористый натрий, растворенный в воде. При постоянном перемешивании осуществлялось охлаждение в объемном кристаллизаторе.

Диэлектрические измерения были выполнены на фиксированной частоте 15 кГц с использованием резонансного метода. Измерения проводились с применением последовательной схемы замещения диэлектрической ячейки с образцом в соответствии со значительной ее проводимостью.

Функциональную зависимость температуры и диэлектрической проницаемости дисперсных систем с ионообразующими добавками исследовали методами регрессионного моделирования. В качестве вида модели выбраны полиномиальные модели, которые широко применяются при обработке различных данных, в том числе и экспериментальных, а также являются эффективным инструментом при решении широкого круга научно-технических задач. Их распространение обусловлена возможностью разложения исследуемой функциональной зависимости в ряд Тейлора, который отличается быстрой сходимостью, что позволяет ограничить количество членов разложения. Полиномиальные модели используются для прогноза значения функции в любой точке исследуемого интервала с данной степенью точности, что, в свою очередь, дает перспективу сократить число экспериментов [22–25].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В ходе исследований были подготовлены образцы с различными ионообразующими добавками и получены температурные зависимости диэлектрической проницаемости для дисперсных систем. На рис. 1 и 2 представлены данные диэлектрической проницаемости от температуры для дисперсных систем петролатум – МЭК – вода.

Из рис. 1 и 2 видно, что с увеличением температуры линейное увеличение диэлектрической проницаемости. Линейная зависимость может иметь место только в том случае, когда двойной электрический слой перемещается вместе с поверхностью, а его результатирующая электрическая емкость определяется емкостью двойного электрического слоя.

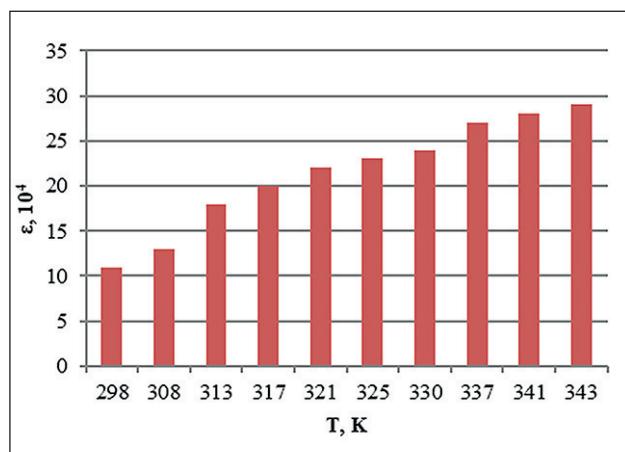


Рис. 1. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости системы петролатум 1:8, метилэтилкетон 100% и 5% H_2O

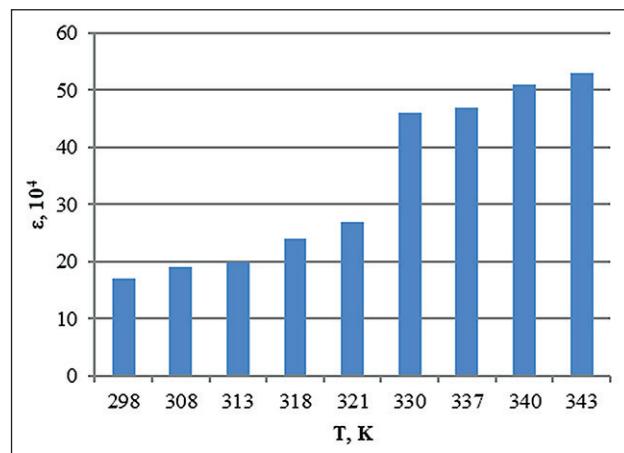


Рис. 2. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости системы петролатум 1:8, метилэтилкетон 100% и 15% H_2O

На рис. 3–5 показаны изменения температурной зависимости диэлектрической проницаемости системы петролатум – МЭК – водный раствор NaCl.

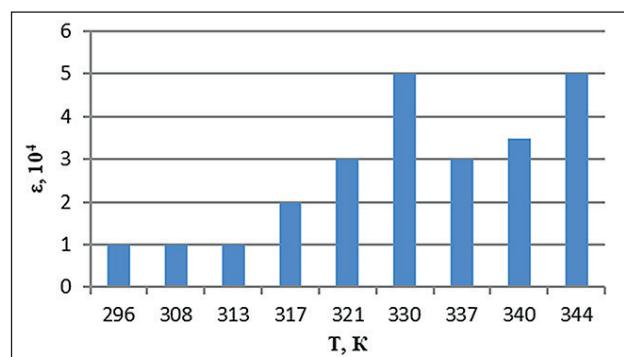


Рис. 3. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости системы с добавлением ионообразующих добавок петролатума 1:8, метилэтилкетона 100% и 0,5% водного раствора NaCl

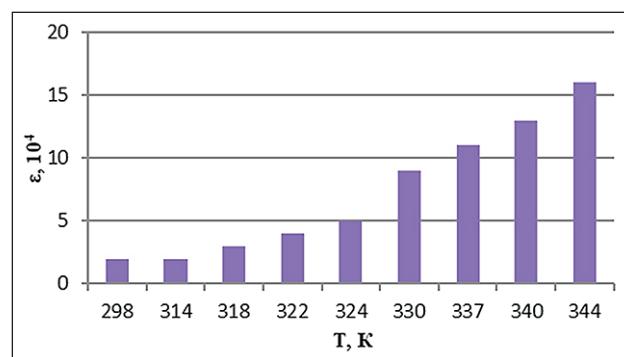


Рис. 4. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости системы с добавлением ионообразующих добавок петролатума 1:8, метилэтилкетона 100% и 1% водного раствора NaCl

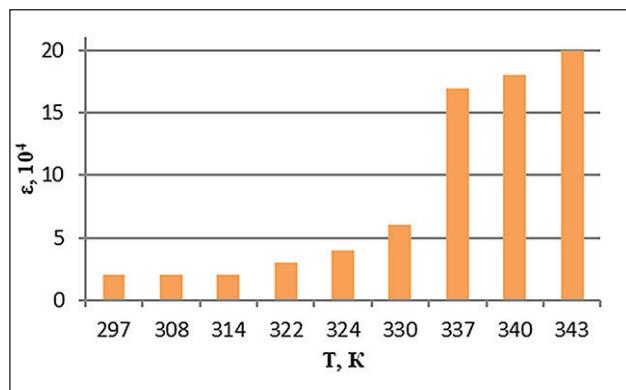


Рис. 5. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости системы с добавлением ионооб разующих добавок петролатума 1:8, метилэтилкетона 100% и 2% водного раствора NaCl

На рис. 6–8 показаны изменения температурной зависимости диэлектрической проницаемости системы петролатум – МЭК – водный раствор KCl.

Результаты, приведенные выше в системе петролатум – МЭК – водные растворы солей NaCl и KCl (рис. 3–8), свидетельствуют об изменении диэлектрической проницаемости. Необходимо отметить, что имеют место слабые изменения диэлектрической проницаемости до фазового перехода и резкое увеличение ее значения в области самого перехода. Так как в этом случае электрическая емкость кристаллитов резко увеличивается из-за быстро растущих граней кристаллов, связанных с уменьшением поверхностного натяжения при образовании осмотических ловушек, в реальной ситуации, по-видимому, дальнейший рост возможен только за счет проникновения молекул на поверхность кристалла.

При отсутствии водных растворов солей степень кристалличности достигает невысоких 10–15%.

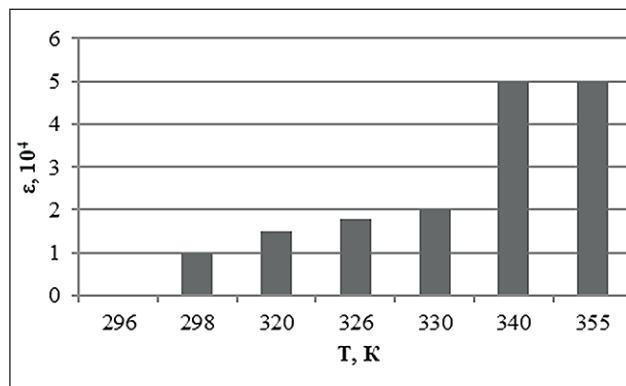


Рис. 6. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости системы с добавлением ионообра зующих добавок петролатума 1:8, метилэтилкетона 100% и 0,5% водного раствора KCl

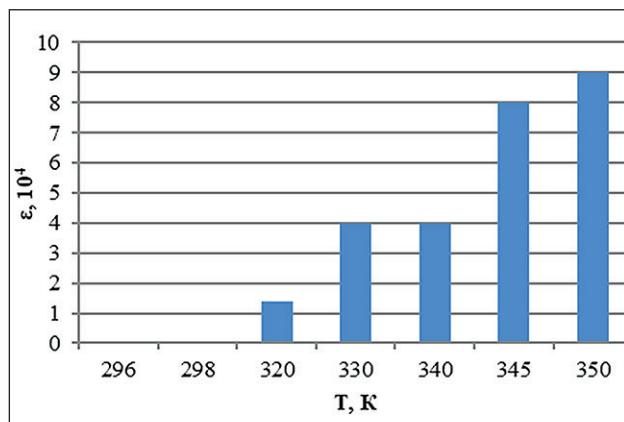


Рис. 7. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости системы с добавлением ионообра зующих добавок петролатума 1:8, метилэтилкетона 100% и 1% водного раствора KCl

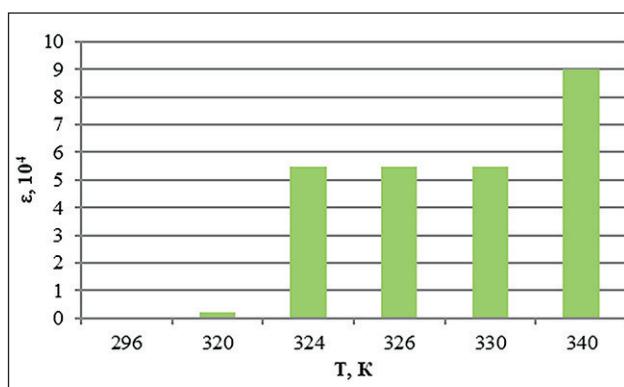


Рис. 8. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости системы с добавлением ионообра зующих добавок петролатума 1:8, метилэтилкетона 100% и 2% водного раствора KCl

В присутствии водных растворов солей KCl и NaCl в системе МЭК – петролатум степень кристалличности повышается и составляет соответственно 40% и 70%.

При этом степень кристалличности особенно повышается в присутствие водного раствора KCl, в этом случае вырастают крупные кристаллы, тогда как в водном растворе NaCl образуются мелкие кристаллы.

Полиномиальная регрессионная модель в общем виде:

$$\epsilon = a_0 + a_1 T + a_2 T^2 + a_3 T^3 + a_4 T^4 + a_5 T^5 + a_6 T^6 + \dots + a_n T^n + \dots , \quad (1)$$

где $a_0, a_1, a_2, a_3, \dots, a_n$ – коэффициенты модели, рассчитанные методом наименьших квадратов,

$10^4/K$; ϵ – диэлектрическая проницаемость дисперсных систем с низкомолекулярными полимерными добавками, 10^4 ; T – температура, К.

Для оценки качества построенных моделей и ограничения членов разложения (1) использовали коэффициент детерминации R^2 , характеризующий степень сходства экспериментальных и рассчитанных значений. Очевидно, если модели плохо коррелируют с исходными значениями, они вряд ли будут иметь хорошую предсказательную силу. Коэффициент детерминации ранжируется по шкале Чеддока, согласно которой при значениях 0,7 и выше существует тесная взаимосвязь между функцией отклика (ϵ) и фактором (T).

Расчеты основных параметров (1) проводили с помощью надстройки «Анализ данных» в среде Microsoft Excel [22–25]. В табл. 1 представлены рассчитанные коэффициенты моделей и детерминации.

По результатам полученных расчетов (табл. 1) следует, что коэффициент детерминации для построенных моделей лежит в пределах от 0,76 до 0,99. Это свидетельствует о высокой взаимосвязи между диэлектрической проницаемостью и температурой изучаемых систем, а также применимости моделей (1) для прогноза промежуточных значений эксперимента (рис. 9).

В табл. 2 представлен пример расчета предсказанного значения диэлектрической проницаемости

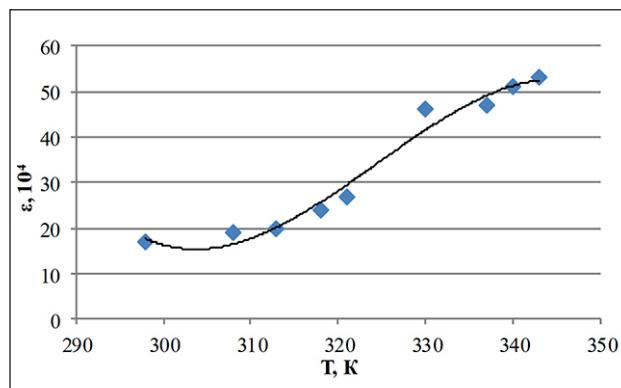


Рис. 9. Полиномиальная модель диэлектрической проницаемости и температуры дисперсной системы МЭК 100% + 10% H₂O

дисперсной системы МЭК 100% + 10% H₂O по модели (1).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ (ВЫВОДЫ)

С помощью резонансного метода и регрессионного моделирования изучены влияние добавок и механизм действия добавок на парафинсодержащие дисперсные системы. Установлено, что повышение степени кристалличности твердой фазы при введении добавок связано со снижением поверхностного натя-

Таблица 1
Результаты регрессионного анализа

Функция отклика, ϵ	Коэффициенты модели				Коэффициент детерминации, R^2
	a_0	a_1	a_2	a_3	
Диэлектрическая проницаемость МЭК 100% + 15% H ₂ O	35623	-331,85	1,0272	-0,0011	0,98
Диэлектрическая проницаемость МЭК 100% + 10% H ₂ O	3852,9	-37,675	0,1217	-0,0001	0,98
Диэлектрическая проницаемость МЭК 100% + 5% H ₂ O	3764,8	-34,561	0,1052	-0,0001	0,99
Диэлектрическая проницаемость системы П-М-водный раствор NaCl 0,5%	3929,6	-37,07	0,1162	-0,0001	0,76
Диэлектрическая проницаемость системы П-М-водный раствор NaCl 1%	4901,2	-43,569	0,1277	-0,0001	0,99
Диэлектрическая проницаемость системы П-М-водный раствор NaCl 2%	-5549,2	56,932	-0,1941	0,0002	0,97
Диэлектрическая проницаемость системы П-М-водный раствор KCl 0,5%	65,752	-0,4773	0,0009	—	0,86
Диэлектрическая проницаемость системы П-М-водный раствор KCl 1%	319,54	-2,1304	0,0036	—	0,95
Диэлектрическая проницаемость системы П-М-водный раствор KCl 2%	418,11	-2,8334	0,0048	—	0,82

Примечание: П – петролатум, М – метилэтилкетон

Таблица 2

Результаты расчета диэлектрической проницаемости системы МЭК 100% + 10% H₂O

Наблюдение	Экспериментальное значение ϵ , 10^4	Предсказанное ϵ , 10^4	Погрешность вычисления
1	17	17,64	0,64
2	19	16,48	2,52
3	20	20,19	0,19
4	24	25,70	1,70
5	27	29,54	2,54
6	46	41,53	4,47
7	47	49,10	2,10
8	51	51,27	0,27
9	53	52,55	0,45

жения. Результаты исследований положены в основу новых технологических процессов высокотемпературного обезмасливания церезинов и парафинов.

Получена универсальная регрессионная зависимость проницаемости, позволяющая описывать экспериментальные результаты с достоверностью аппроксимации 0,99.

Анализ полученных результатов показал достоверность рассматриваемых регрессионных моделей и применимость их на практике, а также в дальнейших исследованиях динамики процесса в дисперсных системах и процесса зарождения и роста кристаллов.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Вонецкий С.С. Курс коллоидной химии. М.: Химия, 1964. 547 с.
2. Евстратова К.И., Купина Н.А., Малахова Е.Е. Физическая и коллоидная химия: Учебник / Под ред. К.И. Евстратовой. М.: Высш. шк., 1990. 487 с.
3. Мушкамбаров Н.Н. Физическая и коллоидная химия: Учебник. М.: «ГЭОТАР – МЕД», 2001. 384 с.
4. Ершов Ю.А. Коллоидная химия // Физическая химия дисперсных систем учебник для студентов учреждений высшего профессионального образования, обучающихся по специальности 060301 «Фармация» по дисциплине «Физическая и коллоидная химия». М., 2012.
5. Сюняев З.И. Нефтяные дисперсные системы. М.: МИНГП им. Губкина, 2011. 84 с.
6. Венцель С.В. Применение смазочных масел в двигателях внутреннего сгорания. М.: Химия, 1999. 238 с.
7. Черножуков Н.И., Крейн С.Э., Лосиков Б.В. Химия минеральных масел. М.: Гостоптехиздат, 1999. 360 с.
8. Казакова Л.П., Крейн С.Э. Физико-химические основы производства нефтяных масел. М.: Химия, 1978. 143 с.
9. Нигматуллин Р.Г., Гайнанов С.У., Теляшев Г.Г. Способ обезмасливания петролатума / Патент на изобретение RU 2052491 С1, 20.01.1996. Заявка № 93015322/04 от 23.03.1993.
10. Рахматуллина Р.Г., Маскова А.Р., Гарайшин А.И. Исследования релаксационных процессов синдиотактического 1,2-полибутадиена // Вестник Казанского государственного технического университета им. А.Н. Туполева. 2021. Т. 77. № 1. С. 38–42.
11. Пат. 2027740 Российская Федерация, С1. Способ обезмасливания гача и петролатума [Текст] / Каракуц В.Н., Нигматуллин Р.Г., Золотарев П.А., Теляшев Г.Г. № 5060336/04; заявл. 25.08.1992; опубл. 27.01.1995.
12. Перееверзев А.Н., Богданов Н.Ф., Рошин Ю.Н. Производство парафина. М.: Химия, 1973. 223 с.
13. Усачев В.В. Карбамидная депарафинизация. М.: Химия, 1967. 236 с.
14. Рудакова Н.Я., Тимошина А.С., Черепниева Е.И. Производство парафина. М.: Гостоптехиздат, 1960. 130 с.
15. Пат. 2374301 Российская Федерация, С1. Способ депарафинизации масляного сырья [Текст] / Пыхалова Н.В., Кайратлиева А.И., Шумеев А.М. № 2008124057/04; заявл. 11.06.2008; опубл. 27.11.2009.

РАЗРАБОТКА НОВЫХ МАТЕРИАЛОВ

16. Нигматуллин Р.Г., Золотарев П.А., Сайфуллин Н.Р. Очистка масел в ионном поле // Химия и технология топлив и масел. № 6. 1995. С. 34–36.
17. Нигматуллин Р.Г. Обезмасливание гачей с использованием ионообразного модификатора – сульфата железа // Химия и технология топлив и масел. 1997. № 2. С. 34–35.
18. Нигматуллин И.Р. Депарафинизация парафинистых нефтяных фракций с использованием ионообразующих добавок // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. 2009. № 11. С. 6–8.
19. Севериновская О.В., Варзацкий О.А., Шульга С.В., Покровский В.А., Громовой Т.Ю. Применение ионообразующей добавки для масс-спектрометрического анализа и идентификации биологических объектов // Химия, физика и технология поверхности. 2011. Т. 2. № 3. С. 366–369.
20. Антонов С.А., Бартко Р.В., Матвеева А.И., Тонконогов Б.П., Кильякова А.Ю., Филатов Р.В., Догадин О.Б., Никульшин П.А. Использование модифицирующих добавок в процессе сольвентной депарафинизации // Химия и технология топлив и масел. 2020. № 4 (620). С. 16–26.
21. Маскова А.Р., Ярмухаметова Г.У., Рахматуллина Р.Г., Сабитов И.Н., Аминова Г.К. Получение новых добавок для поливинилхлоридных композиций // Нанотехнологии в строительстве. 2022. Т. 14, № 3. С. 241–249. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2022-14-3-241-249>. EDN: BWZONW.
22. Математическое моделирование. Теоретические основы. Материалы для практических занятий и самостоятельной работы обучающихся. Методические указания: учебно-методический комплекс / УГНТУ, каф. ПЕД; сост. Г.У. Ярмухаметова. Уфа: УГНТУ, 2018.
23. Мидлтон М.Р. Анализ статистических данных с использованием Microsoft Excel для Office XP. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2005.
24. Гмурман В.Е. Руководство к решению задач по теории вероятностей и математической статистике. М.: Юрайт, 2011. 404 с.
25. Колемаев В.А., Калинина В.Н. Теория вероятностей и математическая статистика: Учебник (Серия «Высшее образование»). М.: Высш. шк., 2000. 400 с.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Рахматуллина Резида Гайфулловна – кандидат физико-математических наук, доцент кафедры «Физика и математика», Казанский государственный аграрный университет, Казань, Республика Татарстан, Россия, rachmatrg@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9658-3631>

Ярмухаметова Гульнара Ульфатовна – кандидат технических наук, доцент кафедры «Прикладные и естественнонаучные дисциплины», Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа, Республика Башкортостан, Россия, gulnara.ulfatovna@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7443-837X>

Маскова Альбина Рафитовна – кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры «Прикладные и естественнонаучные дисциплины», Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа, Республика Башкортостан, Россия, asunasf@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-8171-8027>

Русинов Алексей Анатольевич – студент кафедры «Строительные конструкции», Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа, Республика Башкортостан, Россия, rogozhina864@gmail.com, <https://orcid.org/0009-0007-7608-3243>

ВКЛАД АВТОРОВ

Рахматуллина Р.Г. – научное руководство; разработка методологии исследования; составление плана экспериментальных работ; проведение экспериментальных работ; обработка результатов эксперимента; написание исходного текста.

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

Маскова А.Р. – разработка методологии исследования; научное редактирование текста; доработка текста; выводы статьи.

Русинов А.А. – сбор материала.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Статья поступила в редакцию 10.04.2023; одобрена после рецензирования 04.05.2023; принята к публикации 10.05.2023.

Original article

<https://doi.org/10.15828/2075-8545-2023-15-3-258-266>

CC BY 4.0

Regulation of the aggregate stability for binary polymer-mineral dispersions

Valentina A. Poluektova , Nikolay A. Shapovalov , Natalia I. Cherkashina* , Elizaveta P. Kozhanova , Sergey A. Starchenko 

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

* Corresponding author: e-mail: natalip13@mail.ru

ABSTRACT: Introduction. In the binary dispersed systems of different origins (mineral and polymer) with particles differing in size by an order of magnitude, heterocoagulation is observed. Regulation of the aggregate stability is crucial in controlling the properties of functional dispersed materials based on such mixed dispersions. This study focuses on the investigation of water-borne mono and binary dispersions of polyvinyl acetate, Portland cement, and chalk by means of static laser light scattering and optical microscopy. **Materials and research methods.** In order to investigate the action mechanism of the FF modifier based on phloroglucinol furfural oligomers as disperse phase we used chalk (CaCO_3 – chalk dispersed technical MTD-2, LLC “Technostroy”, Kopanishchenskoe deposit), Portland cement CEM I 42.5N (JSC “Belgorod Cement”), and polyvinyl acetate (LLC “Kuban-Polymer”). Particle distribution and the aggregate stability of dispersions were studied with an Analysette 22 NanoTecplus device. The particle sizes were determined by optical microscopy with “Axio.Scope.A.1” microscope, and the adsorption of oligomers on the particles of dispersions was analyzed using a UV spectrometer (SPECORD UV). **Results and discussion.** It has been established that the phloroglucinol furfural modifier contributes to the stabilization of binary polymer-mineral dispersions. Integral and differential distribution curves of polymeric particles have been obtained in a wide range of 0.01–2100 μm . Research has shown the regularity of the modal diameter reduction of adsorption-modified particles with a transition from a narrow to a wider distribution with the absence of large coagulums. **Conclusion.** The hypothesis has been proposed that the adsorption-solvation factor of aggregate stability makes a significant contribution to the aggregate stability of binary polymer-mineral dispersions. The impact of this factor is different for mono-mineral and binary polymer-mineral dispersions and depends on the hydrophilicity of the surface, increases with the transition from mineral surface to the polymer surface as the Hamaker constant increases.

KEYWORDS: binary dispersions, aggregate stability, adsorption, oligomers, nanomodification, differential distribution, modal particle radius.

ACKNOWLEDGMENTS: The research was carried out within the framework of the state assignment of the Ministry of Science and Higher Education of Russia No. FZWN-2021-0015 using the equipment of the Center for High Technologies BSTU named after V.G. Shukhov.

FOR CITATION: Poluektova V.A., Shapovalov N.A., Cherkashina N.I., Kozhanova E.P., Starchenko S.A. Regulation of the aggregate stability for binary polymer-mineral dispersions. *Nanotechnologies in Construction*. 2023; 15(3): 258–266. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2023-15-3-258-266>. – EDN: EHKULB.

INTRODUCTION

Mixed dispersions are widely used in scientific practice currently [1, 2]. In binary dispersed systems with particles of different nature and differing sizes by an order of magnitude, for example, polymer and cement particles, heterocoagulation is observed [3–5]. As a result of this process, a layer of smaller polymer particles is formed on the surface of larger particles in mineral dispersion [6, 7].

Regulation of the particle size for the dispersed phase and the aggregate stability, determined by the balance of repulsion and attraction forces between particles of hybrid dispersed phase, is a key aspect in controlling the properties of functional dispersed materials based on mixed dispersions [8–11]. One of the most effective ways to regulate the aggregate stability of dispersions is to use chemical modifiers that possess surface activity at the nanoscale – at the phase boundary [12, 13]. However, in binary dispersed systems, manifestations of synergy and

© Poluektova V.A., Shapovalov N.A., Cherkashina N.I., Kozhanova E.P., Starchenko S.A., 2023

antagonism are possible due to the presence of several modifying additives in the system. Issues related to the study of such effects are of great practical importance for solving rheotechnological issues in the innovative construction industry – additive technologies [14].

A complex of modifiers possessing water-reducing properties in the dispersed system and allowing the regulation of the mixture's rheology can lead to the appearance of a number of effects, which are determined as follows: additive action – the components act as individual substances, but the result of their action is summed up; antagonism effect – in the combination, one component reduces the effectiveness of another component action, leading to an increase in their optimal dosages in the presence of both; synergism effect – the components in the combination are capable of enhancing each other's action, due to the manifestation of activating action, which results in a reduction of the optimal dosages compared to found additive determinations [15, 16].

The aim of this study is to study the aggregate stability of binary polymer-mineral dispersions and to justify theoretically the possibility of regulating their aggregate stability through the nanomodifying effect of an oxyphenol furfural series modifier, in the view of surface phenomena and colloid-chemical regularities at the phase boundary, while considering the specifics of hybrid surfaces.

MATERIALS AND METHODS

In this study, a modifier based on phloroglucinol furfural oligomers (hereinafter referred to as FF modifier) was used to modify particles at the nano level in the investigated mono- and binary dispersions. The modifier was synthesized by the authors through polycondensation and was obtained as a brownish-yellow aqueous solution with a concentration of 20% for dry matter; $M = 1200 \pm 30$; $\rho = 1210 \text{ kg/m}^3$. The following materials were used as the dispersed phases:

- Technical dispersed chalk MTD-2, LLC Technostroy, Kopanishchenskoye deposit; specific surface area $S_{sp} = 8336 \text{ cm}^2/\text{g}$. Chemical composition, weight %: CaO – 55.42, CO₂ – 43.61, Fe₂O₃ – 0.08, SO₃ – traces, H₂O – 0.39, insoluble residue – 0.2;
- Portland cement CEM I 42.5N (GOST 31108), LLC Belgorod Cement. Composition, mass %: chemical, CaO – 66.3, SiO₂ – 22.5, Al₂O₃ – 5.0, Fe₂O₃ – 4.4, MgO – 0.7, SO₃ – 0.2; mineralogical, C₃S – 64.0, C₂S – 16.0, C₄AF – 13.0, C₃A – 4.0, CaO_{free} – 0.37.
- Polyvinyl acetate (C₄H₆O₂)_n, LLC Kuban Polymer, grade D51S (GOST 18992-80).

The aggregate stability of the investigated binary dispersions was evaluated by the method of static laser light scattering based on the most probable particle radius (modal diameter). The Analysette 22 NanoTecplus device was used, which operates in the range of 10 nm to

2000 μm. Two semiconductor lasers were used for measurement: a green laser with a wavelength of 532 nm and 7 MW is used for small and ultra-small particles, and an infrared laser with a wavelength of 850 nm and 9 MW was used for measuring the sizes of larger particles. The study of nanosized particles requires the registration of light scattered in the opposite direction. For this purpose, a third laser is used, which allows measurements to be carried out by backscattering. In this case, the laser beam is directed at the sample, which is located in front of the detector.

The sizes of particles in aqueous mono- and binary dispersions were determined by the method of optical microscopy (Axio.Scope.A.1 microscope). The analysis was carried out after establishing the adsorption equilibrium and ensuring the amount ratio of the dispersed phase to the dispersion medium. In parallel tests, at least 5 snapshots of each composition of the investigated systems have been obtained with changes in magnification and local changes in the study area. The interpretation of the microscopy results was based on the images with the similar magnification and taking into account the total area of the particles captured by the objective.

We studied the adsorption of modifiers on particles in mono- and binary dispersions by spectrophotometric analysis of the dispersion medium on a SPECORD UV device at a wave number of $50 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ by reducing the adsorbate concentration in the system after setting the adsorption equilibrium. For this purpose, a series of modifier solutions were prepared by dilution method, and the amounts of adsorbent (mineral, polymer component, or their mixture) were the equal. After 30 minutes of stirring, the investigated systems were centrifuged at 3000 rpm, and the concentration of unadsorbed modifier was determined from the calibration curve. The amount of adsorbate was calculated, and adsorption isotherms graphs were presented for mono- and binary systems.

RESULTS AND DISCUSSION

Upon introducing a polymer component into a chalk dispersion, the chalk particles begin to coagulate. Microphotographs of mono- and binary dispersions are presented in Fig. 1a and 1b. The average diameter of particles in the polymer-chalk dispersion increases compared to the control chalk dispersion.

For the monomineral chalk dispersion, the presence of large coagulum with sizes ranging from 10 to 40 μm is characteristic, the percentage content of which is 44%, while the modal diameter of particles in this fraction is approximately 17 μm (Fig. 1a). The introduction of a polymer component and the analysis of the coagulation structure of the binary dispersion (Fig. 1b) has shown an increase in the number of large coagulum with sizes of 10 to 40 μm up to 53%, and the formation of particles

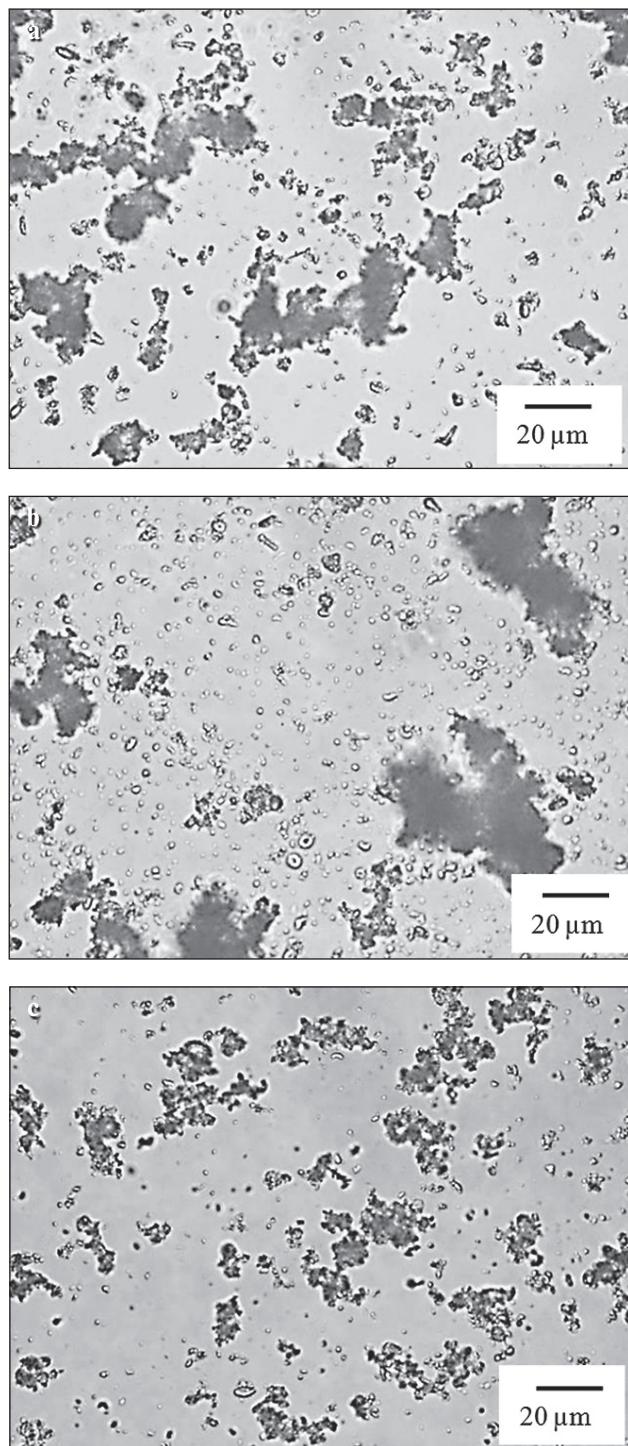


Fig. 1. Microphotographs of mono- and binary dispersions: a – chalk; b – polymer-chalk; c – modified polymer-chalk

ensembles with larger sizes of 40 to 50 μm – 11%. While the modal diameter of large coagulum increases up to 19.5 μm .

With the adsorption nanomodification with phloroglucinol furfural oligomers of particles in the binary poly-

mer-chalk dispersion (Fig. 1b, 1c), the peptizing of large heterocoagulum 20–50 μm fraction is observed. Thus, in the microphotograph (Fig. 1c), the largest ensembles of particles are represented by the 10–20 μm fraction. At the same time, their content as a result of nanomodification has increased from 27% (Fig. 1b) to 79%, and the modal diameter of large coagulum has decreased from 19.5 μm to 14 μm .

Similar results were obtained in a comparative analysis of cement and polymer-cement dispersions (Fig. 2).

Upon introducing the second component (polymer) into the cement monodispersion, an increase in the percentage content of coagulum of the largest size is also observed, as well as the formation of a coagulation structure of a new size fraction of 60 to 85 μm (Fig. 2b). The modal diameter of particles in the binary polymer-cement dispersion has increased up to 27 μm compared to 20 μm (which is characteristic of the monodispersion cement system) (Fig. 2a).

The nanomodification of particles in the binary polymer-cement system with phloroglucinol furfural oligomers leads to the peptizing of coagulum (Fig. 2c). In the microphotograph, the largest coagulum of particles with a content of about 20% is represented by the size fraction of 10 to 20 μm with a modal diameter of 13 μm .

To investigate the effects of nanomodification on monodispersions of polymer particles, we studied the coagulation structures of polyvinyl acetate particles. The polymer dispersion was diluted with water to match the amount of dispersion medium in the series of studies on various mono- and binary dispersions with the same initial characteristics. Particle nanomodification was carried out with phloroglucinol furfural oligomers at a modifier concentration of 0.2% of dry substance from the mass of the dispersion phase (Fig. 3).

Comparative analysis of microscopic studies has allowed us to record the slowing down coagulation process as a result of adsorption nanomodification at the phase boundary by phloroglucinol furfural oligomers. At the same time, a decrease in the modal particle size of the polyvinyl acetate monodispersion to 5 μm was observed. The formation of large coagulum, which is characteristic of the unmodified monodispersion with a modal particle size of 30 μm (Fig. 3a), was not recorded (Fig. 3b).

The results of microscopy are in good agreement with the data obtained on a laser particle size analyzer in a broad range. There were large agglomerates in the polyvinyl acetate monodispersion, while their complete absence was observed in the dispersion nanomodified with phloroglucinol furfural oligomers.

The differential distribution curves of nanomodified polyvinyl acetate monodispersion particles in a wider range, obtained from Analysette 22 laser particle size analyzer, have shown that at the initial time point, the process is characterized by a wider distribution and a slight

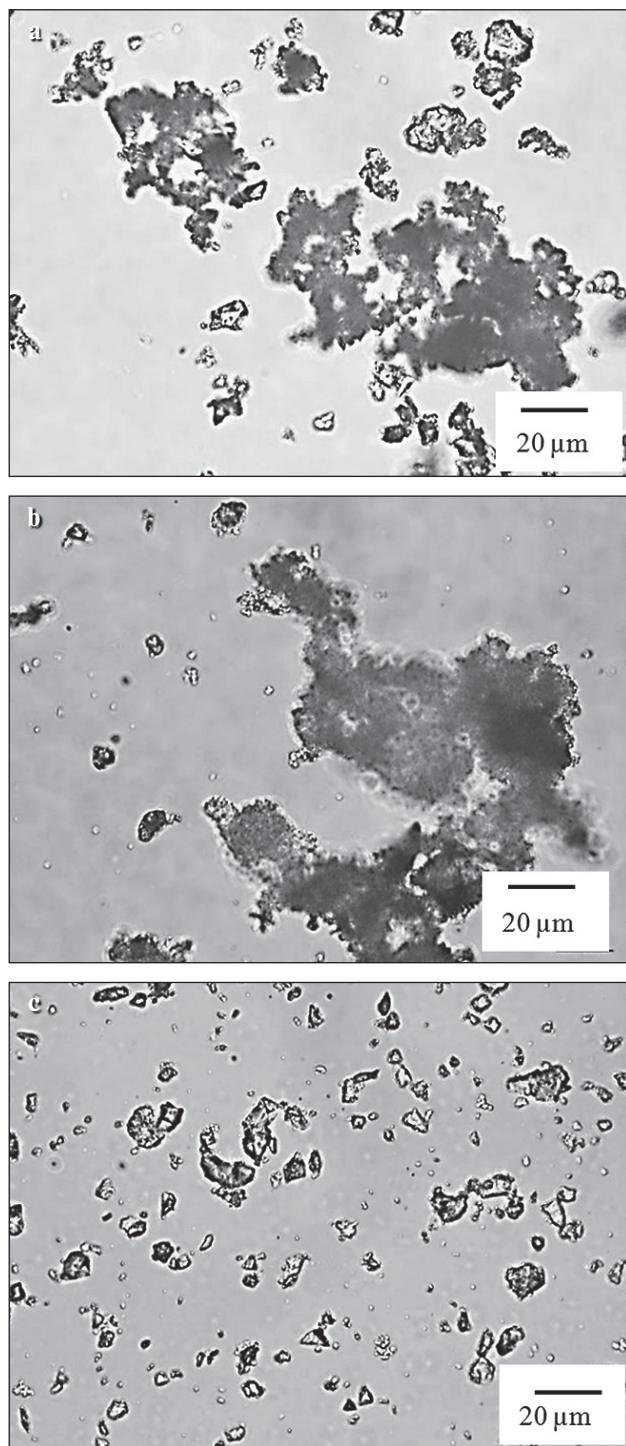


Fig. 2. Microphotographs of mono- and binary dispersions: a – cement; b – polymer-cement; c – modified polymer-cement

decrease in the modal particle diameter compared to the unmodified monodispersion. Thus, the modal particle diameter of the polymeric monodispersion is 6.8 μm, while in the modified one it is 5.9 μm, which means that the modal particle size has decreased by only 13%. Research

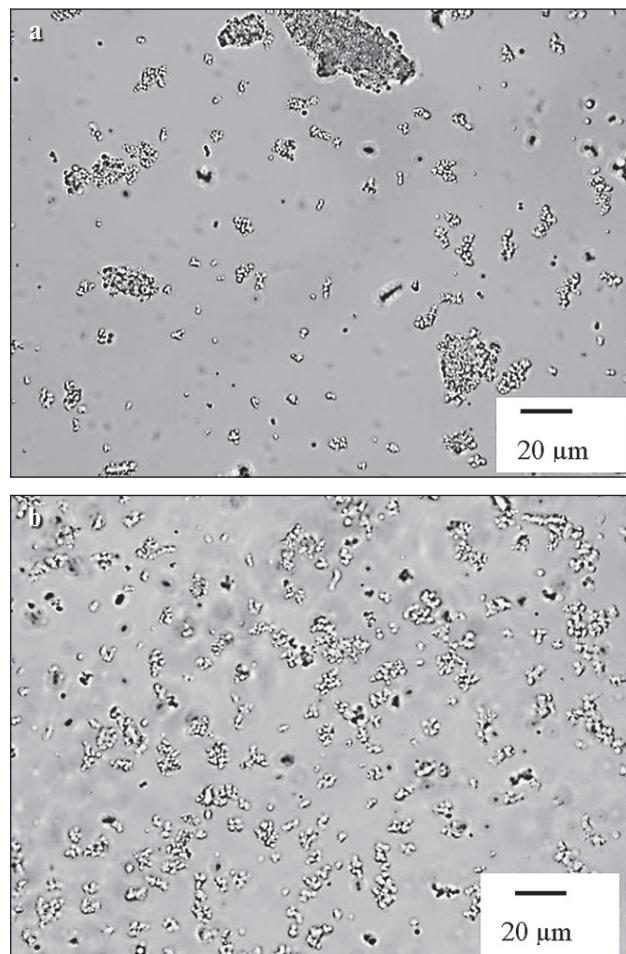


Fig. 3. Microphotographs of the polymeric monodispersion with an increased content of the dispersion medium in 25 times: a – unmodified; b – modified with phloroglucinol furfural oligomers

data have confirmed the presence of large aggregates (50–60 μm) in the control polymeric monodispersion, which are visually determined by optical microscopy; and complete absence of large aggregates in the nanomodified polymeric dispersion is observed [17] (Fig. 4).

However, it should be noted that the investigated binary dispersions also contain an additional polymeric phase boundary modifier – polyvinyl alcohol (PVA), which is added at the production stage of the polyvinyl acetate dispersion. It is present, as a result, in all investigated binary dispersions. The authors [18] have studied previously the process of PVA molecule desorption in the presence of the FF modifier. The research was carried out using the addition method with a developed refractometric analysis technique. It was found that the introduction of phloroglucinol furfural oligomers led to an increase in the number of desorbed PVA molecules compared to the value of desorption during simple dilution of the polymeric dispersion. The difference in desorption values was 39%.

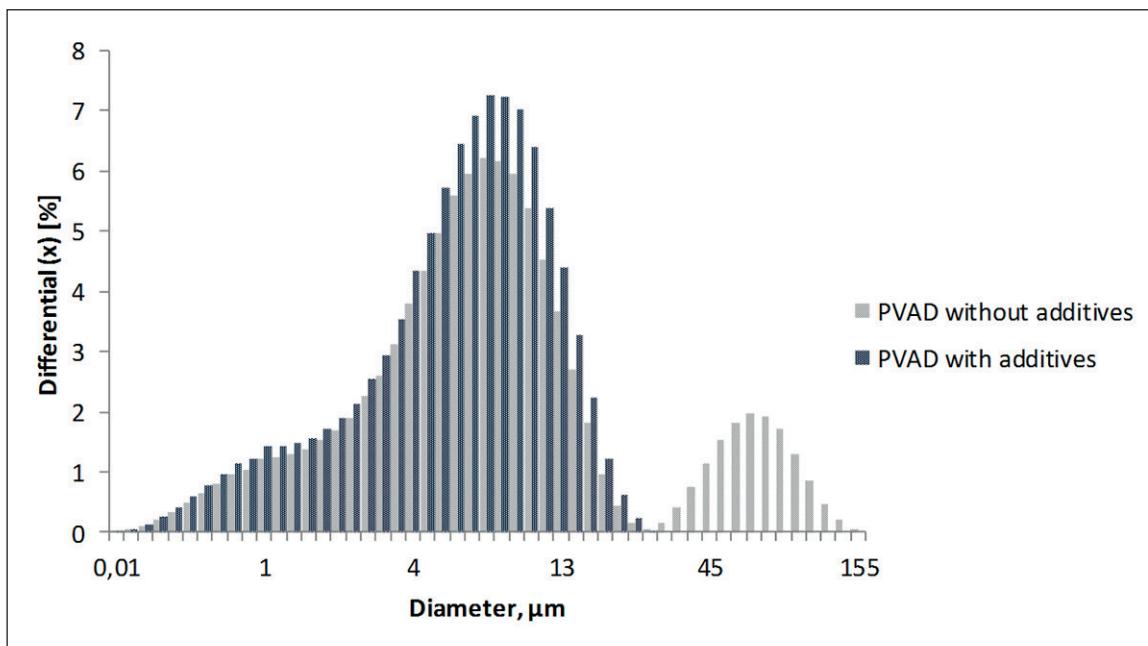


Fig. 4. Differential distribution curves of the control polyvinyl acetate monodispersion (PVAD) without additives and the modified PVAD monodispersion particles

At the same time, there is a joint competitive adsorption of molecules of two modifiers.

Dispersion analysis on a Microtrac S3500 laser diffractometer in the small range up to 6.5 μm of nano-modified polyvinyl acetate monodispersions has shown that with an increase in the FF modifier concentration (Fig. 5), a decrease in the modal particle diameter has been observed, while at the same time there is a transition from a narrow to a wider distribution after a certain concentration of the FF modifier. This allows us to fix the concentration limit of oligomers, above which coagula-

tion of primary particles is observed, probably due to the bridging effect of interaction (formation of associates) of adsorbed modifier molecules.

In previous research [19–21], some authors have found that oxyphenolfurfural oligomers, when adsorbed on the surface of monodispersion particles, form a nanoscale monomolecular layer. In this article, adsorption isotherms of oligomeric molecules on the surface of binary dispersion particles have been obtained (Fig. 6).

Analysis of the adsorption isotherms of the nanomodifier FF on the particles surface in monodispersions of

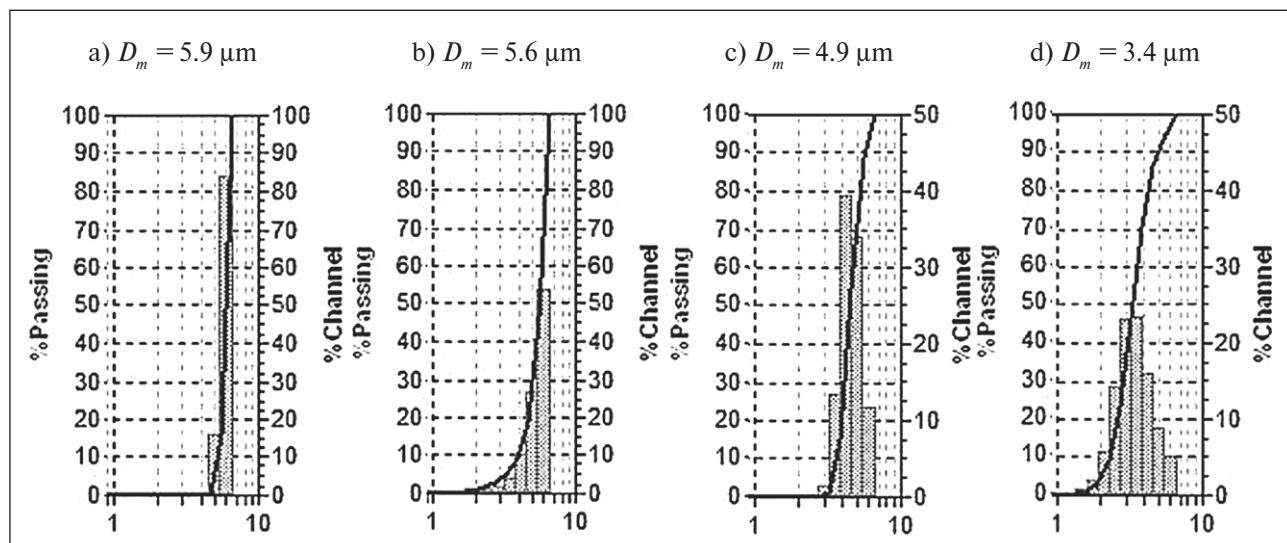


Fig. 5. Dispersion analysis of modified PVAD dispersions: a) 0% modifier; b) 0.01%; c) 0.2%; d) 0.3%

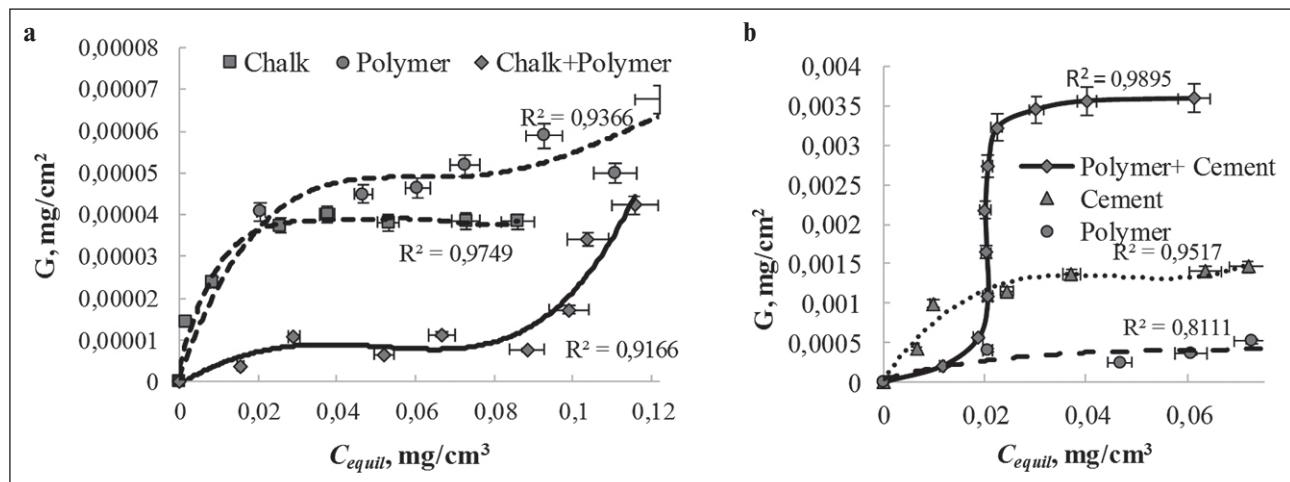


Fig. 6. Adsorption isotherms of the FF modifier on the particles of mono and binary systems (polymer-mineral ratio 0.1)

mineral nature allows us to attribute them to the Langmuir-type isotherms (by the characteristic convex initial segment). However, the obtained adsorption isotherms on the particles of monodispersions polymer nature and on binary polymer-mineral dispersions have a clearly pronounced S-shaped form (Fig. 6). Multiple changes of the solvent have shown that physical adsorption is observed in all studied mono and binary systems.

According to the S-shaped form of the obtained adsorption isotherms, the following conclusion can be drawn. The interaction energy of the adsorbate-adsorbate in the binary system between the FF and the polymeric stabilizer PVAC, introduced at the suspension polymerization stage, on the one hand, and with an increased content in the cement monodispersion due to the surface hydrolysis of acetate groups in an alkaline environment of the cement gel, on the other hand, is higher than the interaction energy of the adsorbate-adsorbent. This is due to the fact that oligomers of the modifier molecules are adsorbed, rather than individual molecules. However, we should not exclude the possibility that at FF concentrations lower than those required for complete filling of the adsorption monolayer, heterocoagulation of binary particles occurs, which also affects the shape of the adsorption isotherm.

Thus, there are two substances capable of adsorption in the dispersion medium of a binary system: molecules of the nanomodifier FF and the polymeric stabilizer PVAC. Phloroglucinol furfural oligomers are ionogenic surfactants at the solid-liquid interface with hydrophilic oxy groups and hydrophobic aromatic and furan rings. Polyvinyl alcohol is a non-ionic surfactant with hydrophilic OH⁻-groups and a hydrophobic hydrocarbon skeleton. Attractive interaction in the adsorbate-adsorbate system determines the manifestation of one of the synergism or antagonism effects considered in the introduction, depending on the nature of the binary system.

Analysis of the adsorption isotherms of the adsorbent complex on the hybrid surface in a binary system has shown that in the case of a polymer-chalk dispersion, the experimental value of G_{max} is less than the value (Fig. 6a) calculated according to the additivity rule, and in the binary polymer-cement system, on the contrary, the experimental G_{max} is greater than the additive value of adsorption (Fig. 6b). This with a high degree of probability indicates the attractive interaction in the adsorbate-adsorbate system. With the Frumkin equation and analysis of typical isotherms, an estimate is given for the degree of this interaction in accordance with the equilibrium G and maximum adsorption G_{max} values, g/m².

$$\theta = G/G_{max}, b \cdot C = (\theta/1-\theta) \cdot e^{-a\theta},$$

where C is the equilibrium concentration of the adsorbate, g/m³; b is the adsorption equilibrium constant; a is the attraction constant.

In the case of $a > 0$, the isotherm takes on an S-shaped form, which is characteristic of attraction between adsorbed particles. With $a < 0$, the isotherm has a logarithmic form, indicating a repulsive interaction between adsorbed particles. When $a = 0$, a compensation of attraction and repulsion effects is observed, and formally, the Langmuir adsorption isotherm is satisfied.

In case of the adsorption of FF nanomodifier molecules on mineral particles, the attraction constant is $a < 1$, which is characteristic of the predominance of repulsion between the adsorbed particles. When the competitive adsorption of FF and PVAC on monodisperse polymer particles exists, then $a = 0$. When adsorption on the hybrid surface of binary polymer-chalk and polymer-cement dispersions takes place, then $a > 0$ according to the typical isotherms (Fig. 7), calculated with the equation presented in [22].

The value of the attraction constant a for adsorbates during their adsorption in monodisperse systems is prac-

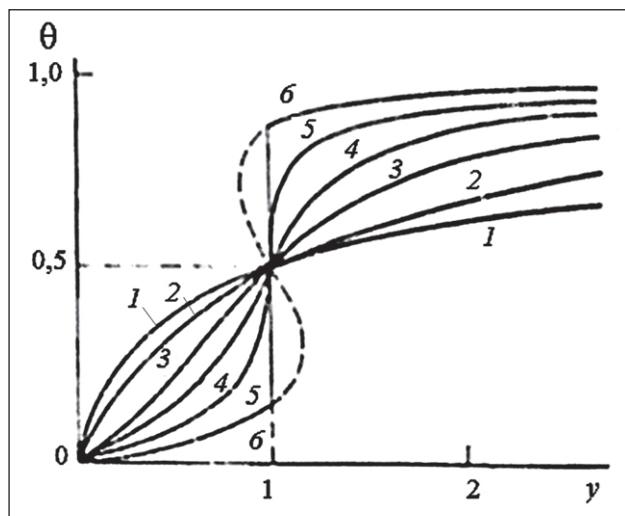


Fig. 7. Adsorption isotherms calculated with the Frumkin equation at various values of the attraction constant:
 1 – $a = -1$; 2 – $a = 0$; 3 – $a = 1$; 4 – $a = 1.5$; 5 – $a = 2$; 6 – $a = 2.5$

tically zero. When studying the adsorption process of the adsorbate complex in binary systems, an increase in attractive interaction is observed, which is probably due to spatial difficulties during their joint competitive adsorption. The increase in the value of the constant a to 2.5 indicates the increase in the interaction energy between the adsorbates and explains experimental values of G_{max} , which are higher than calculated values according to the additivity rule. Interaction in the adsorbate-adsorbate system taking into account the presence of different hydrophilic groups leads to the adsorption of associates in the form of chains. As a result, in the binary polymer-cement system, a synergistic effect is manifested, which slows down (in the studied time range, it is completely absent) the coagulation and heterocoagulation of particles in binary systems due to the complex action of the FF and PVAC modifiers (Fig. 4), resulting in the aggregate stability that system acquires.

In the binary polymer-chalk system, an antagonistic effect has been determined during the adsorption of the FF and PVAC modifier complex, which can be explained by the relatively equivalent interaction between the adsorbates and in the adsorbate-adsorbent system. According to the results of microscopy (Fig. 1), incomplete prevention of particle coagulation has been visually observed during nanomodification with phloroglucinol furfural oligomers, while for monodispersions, this amount of modifier is optimal for the peptization of chalk particles into primary particles.

The aggregate stability of binary dispersions is due to the presence of hydrophobic and hydrophilic ionogenic and non-ionogenic groups in the FF and PVAC modifier, which leads to the joint action of various factors of aggregate stability. As the research results have shown,

the aggregate stability of mono- and binary dispersions is different and probably depends on the hydrophilicity of the hybrid polymer-mineral surface. The action of adsorption-solvation is due to the hydrophilization of the surface, which leads to a decrease in the Hamaker constant. As the Hamaker constant increases, which is typical for the transition from a mineral surface to a polymer surface for monodispersions, the contribution of the adsorption-solvation factor to the aggregate stability of binary systems with a modifier complex will increase.

CONCLUSION

On a laser diffractometer in the range of 0.8 nm to 6500 nm, we have found that the dispersion of polyvinyl acetate loses its aggregate stability as the amount of dispersion medium increases. The modal diameter of particles increases from 4.5 to 6.0 μm . Microscopic analysis has clearly shown the formation of large polymer particle ensembles up to 40 μm in diameter. Analyzing the obtained results, one can disagree with the statement made in [23] that the polyvinyl acetate dispersion is diluted with water in any ratio and mixes well with cement without any signs of coagulation. Heterocoagulation of binary dispersions is observed.

It is proved that the phloroglucinol furfural modifier contributes to the stabilization of binary polymer-mineral dispersions. According to the differential curves of particles distribution in a wide range from 10 nm to 2100 μm , a pattern of reducing the modal diameter of adsorption-nanomodified polymer particles in the investigated concentration limits has been established, also complete absence of large coagula, and a transition to a wider distribution. Regularities of the interaction of complex modifier components and their influence on the properties of binary dispersions have been obtained.

New patterns of the interaction of complex modifier components and their influence on the properties of binary dispersions have been obtained. In the polymer-chalk system, an antagonistic effect has been observed in the presence of an additive complex; effect is caused by the relatively equal action of forces both in the adsorbate-adsorbent system and in the adsorbate-adsorbate system. In the polymer-cement system, on the contrary, a synergies effect has been observed that significantly slows down the coagulation processes through the joint action of the modifier complex, resulting in the binary system acquiring aggregate stability.

We hypothesized that the adsorption-solvation factor contributes significantly to the aggregate stability of binary polymer-mineral dispersions. The degree of its action is different for mono- and binary polymer-mineral dispersions and depends on the hydrophilicity of the dispersed phase surface. The role of this factor increases with increase in Hamaker constant.

REFERENCES

1. Shenoy S.S., Sadowsky R., Mangum J.L., Hanus L.H., Wagner N.J. Heteroflocculation of binary latex dispersions of similar chemistry but varying size. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2003; 2(268): 380–393. – <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2003.08.039>
2. Tinkler J.D., Scacchi A., Kothari H.R., Tulliver H., Argaiz M., Archer A.J., Martín-Fabiani I. Evaporation-driven self-assembly of binary and ternary colloidal polymer nanocomposites for abrasion resistant applications. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2021; (581): 729–740. – <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2020.08.001>
3. Blinov A.V., Maglakelidze D.G., Rekhman Z.A., Yasnaya M.A., Gvozdenko A.A., Golik A.B., Blinova A.A., Kolodkin M.A., Alharbi N.S., Kadaikunnan S., Thiruvengadam M., Shariati M.A., Nagdalian A.A. Investigation of the Effect of Dispersion Medium Parameters on the Aggregative Stability of Selenium Nanoparticles Stabilized with Catamine AB. *Micromachines*. 2023, 14: 433. – <https://doi.org/10.3390/mi14020433>
4. Horszczaruk E., Łukowski P., Seul C. Influence of Dispersing Method on the Quality of Nano-Admixtures Homogenization in Cement Matrix. *Materials*. 2020; 13: 4865. – <https://doi.org/10.3390/ma13214865>
5. Sosa M.E., Villagrán-Zaccardi Y.A., Peralta J.P. and Zega C.J., Efficiency of cement-admixture systems in mortars with binary and ternary Portland cements. *DYNA*. 2018; 85 (204):134–142.
6. Li H., Qiu Y. Dispersion, sedimentation and aggregation of multi-walled carbon nanotubes as affected by single and binary mixed surfactants. *Royal Society Open Science*. 2019; 6: 190241. – <https://doi.org/10.1098/rsos.190241>
7. Lange A., Plank J. Contribution of non-adsorbing polymers to cement dispersion. *Cement and Concrete Research*. 2016; 79: 131–136. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2015.09.003>
8. Gonzatti G.K., Netz P.A., Fiel L.A., Pohlmann A.R. Colloidal Dispersion Stability: Kinetic Modeling of Agglomeration and Aggregation. *Journal of the Brazilian Chemical Society*. 2015; 26(2): 373–380. – <https://doi.org/10.5935/0103-5053.20140290>
9. Domnichenko R.G., Vostrikova G.Yu., Nikulin S.S. Production of Combined Epoxyacrylate Dispersion. *Bulletin of VGU*. 2021; 83 (1): 278–283. – <https://doi.org/10.20914/2310-1202-2021-1-278-283>
10. Brinke A.J.W., Bailey L., Lekkerkerker H.N.W., Maitland G.C. Rheology modification in mixed shape colloidal dispersions. Part I: pure components. *Soft Matter*. 2007: 1145–1162. – <https://doi.org/10.1039/B704742H>
11. Opanasenko O.N., Krutko E.T., Luksha O.V., Yakovets N.V. Structuring in mixed dispersions based on bitumen and epoxy emulsions. *Proceedings of BSTU*. 2011; 4: 123–125.
12. Jędrzejczak P., Ławniczak Ł., Śłosarczyk A., Klapiszewski Ł. Physicomechanical and Antimicrobial Characteristics of Cement Composites with Selected Nano-Sized Oxides and Binary Oxide Systems. *Materials*. 2022; 15, 661. <https://doi.org/10.3390/ma15020661>
13. Shcherban' M.G., Sosna M.Kh., Gogolishvili O.Sh., Anikushin B.M., Kornilitsina E.V. Dynamic aggregative stability of highly concentrated dispersion. *Vestnik PGU. Chemistry*. 2018; 8(3): 360-368. – <https://doi.org/10.17072/2223-1838-2018-3-360368>
14. Marchon D., Kawashima S., Bessaies-Bey H., Mantellato S., Ng S. Hydration and rheology control of concrete for digital fabrication: Potential admixtures and cement chemistry. *Cement and Concrete Research*. 2018; 112: 96–110. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2018.05.014>
15. Klein B., Pawlik M. Rheology modifiers for mineral suspensions. *Mining, Metallurgy & Exploration*. 2005; 22: 83–88. – <https://doi.org/10.1007/BF03403119>
16. Kosukhin M.M., Kosukhin A.M. The Role of Surface Phenomena in Modified Cement Dispersions at Studying Poly-Functional Modifiers' Mechanism of Action. *Solid State Phenomena*. 2020; 299:1038–1043. – <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/ssp.299.1038>
17. Poluektova V.A., Shapovalov N.A., Yastrebinsky R.N. Influence of Adsorption Modification on the Aggregate Stability of Polyvinyl Acetate Dispersion. *Bulletin of Technological University*. 2020; 11(23): 63-68.
18. Poluektova V.A., Shapovalov N.A., Kozhanova E.P. Study of Competitive Adsorption of Modifiers on Particles of Polymer-cement System for Additive Technologies. *Sorption and Chromatographic Processes*. 2019; 3(19): 315-324. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2019.19/748>
19. Poluektova V.A. Electrokinetic Properties and Aggregative Stability of Polymer–Mineral Dispersions for 3D Printing in Building. *Russian Journal of Physical Chemistry A*. 2019; 9(93): 1783–1788. <https://doi.org/10.1134/S0036024419090164>
20. Poluektova V.A., Kozhanova E.P., Kudina A.E. Adsorption of phloroglucinfurfural oligomers on the surface of polymer-mineral dispersions. *Vestnik BSTU named after V.G. Shukhov*. 2017; 10:116–122. https://doi.org/10.12737/article_59cd0c61195958.39964053

21. Shapovalov N.A., Poluektova V.A. Some aspects of nanomodification of mineral dispersions by oligomers based on trifunctional oxyphenyl // *Nanotechnologies in Construction: A Scientific Internet-Journal*. 2016; 6(8): 43–57. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2016-8-6-43-57>
22. *Electronic processes in solutions of organic compounds*: Textbook. Ed. by B.B. Damaskin. Moscow: Publishing House of Moscow University; 1985.
23. Popov K.N. *Polymer and Polymer-cement Concretes, Solutions and Mastics*. Moscow: Higher School Publishing; 1987.

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Valentina A. Poluektova – Dr. Sci. (Eng.), associate professor, professor, Department of theoretical and applied chemistry, Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov, Belgorod, Russia, val.po@bk.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8998-0698>

Nikolay A. Shapovalov – Dr. Sci. (Eng.), professor, professor Department of Theoretical and Applied Chemistry, Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov, Belgorod, Russia, shap.bstu@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0003-4624-3385>

Natalia I. Cherkashina – Dr. Sci. (Eng.), associate professor, Leading researcher - Head of the Research Laboratory «Development of Scientific and Technical Foundations for Creating Polymer Systems from Renewable Plant Raw Materials», Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov, Belgorod, Russia, natalipv13@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-0161-3266>

Elizaveta P. Kozhanova – post-graduate student, Department of Theoretical and Applied Chemistry, Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov, Belgorod, Russia, elizzinchenko@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-0112-0584>

Sergey A. Starchenko – post-graduate student, Department of Theoretical and Applied Chemistry, Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov, Belgorod, Russia, sereja650@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-4827-8322>

CONTRIBUTION OF THE AUTHORS

Valentina A. Poluektova – scientific supervision; setting goals and objectives of the research; writing the initial text; analyzing research results.

Nikolay A. Shapovalov – research concept; analysis of research results.

Natalia I. Cherkashina – development of research methodology; refinement of article text.

Elizaveta P. Kozhanova – conducting experimental part of the research; analysis of research results.

Sergey A. Starchenko – conducting experimental part of the research.

The authors declare no conflict of interest.

The article was submitted 03.04.2023; approved after reviewing 03.05.2023; accepted for publication 10.05.2023.

Научная статья

УДК 544.7

<https://doi.org/10.15828/2075-8545-2023-15-3-258-266>

CC BY 4.0

Регулирование агрегативной устойчивости бинарных полимерминеральных дисперсий

Валентина Анатольевна Полуэктова , Николай Афанасьевич Шаповалов ,
Наталья Игоревна Черкашина* , Елизавета Петровна Кожанова , Сергей Александрович Старченко 

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

* Автор, ответственный за переписку: e-mail: natalipv13@mail.ru

АННОТАЦИЯ: **Введение.** В бинарных дисперсных системах различной природы (минеральных и полимерных) с различающимися на порядок по размеру частицами наблюдается гетерокоагуляция. Регулирование агрегативной устойчивости является ключевым моментом управления свойствами функциональных дисперсных материалов на основе подобных смешанных дисперсий. Данное исследование направлено на изучение водных моно- и бинарных дисперсий поливинилацетата, портландцемента, мела методом статического рассеивания лазерного излучения и оптической микроскопии. **Материалы и методы исследования.** Для изучения механизма действия модификатора FF на основе фтороглюцинурофурольных олигомеров в качестве дисперсных фаз использовали мел (CaCO_3) – дисперсный технический МТД-2 (ООО «Технострой», Копанищенское месторождение), портландцемент ЦЕМ I 42,5Н (ЗАО «Белгородский цемент») и поливинилацетат (ООО «Кубань-Полимер»). Было изучено распределение частиц и агрегативная устойчивость дисперсий на приборе Analysette 22 NanoTecplus; размеры частиц методом оптической микроскопии с использованием микроскопа «Axio.Scope.A.1» и адсорбция олигомеров на частицах дисперсий с использованием УФ-спектрометра (SPECORD UV). **Результаты и обсуждение.** Установлено, что фтороглюцинурофурольный модификатор способствует стабилизации бинарных полимерминеральных дисперсий. Получены интегральные и дифференциальные кривые распределения полимерных частиц в широком диапазоне 0,01–2100 мкм. Показана закономерность уменьшения модального диаметра адсорбционно модифицированных частиц с переходом от узкого к более широкому распределению с отсутствием крупных коагулюмов. **Заключение.** Предложена гипотеза, что в агрегативную устойчивость бинарных полимерминеральных дисперсий вносит значимый вклад адсорбционно-сольватный фактор агрегативной устойчивости. Роль этого фактора различна для мономинеральных и бинарных полимерминеральных дисперсий, зависит от гидрофильности поверхности и возрастает при переходе от минеральной поверхности к полимерной по мере увеличения константы Гамакера.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: бинарные дисперсии, агрегативная устойчивость, адсорбция, олигомеры, наномодифицирование, дифференциальное распределение, модальный радиус частиц.

БЛАГОДАРНОСТИ: Исследование выполнено в рамках государственного задания Минобрнауки России № FZWN-2021-0015 с использованием оборудования на базе Центра высоких технологий БГТУ им. В. Г. Шухова.

ДЛЯ ЦИТИРОВАНИЯ: Полуэктова В.А., Шаповалов Н.А., Черкашина Н.И., Кожанова Е.П., Старченко С.А. Регулирование агрегативной устойчивости бинарных полимерминеральных дисперсий // Нанотехнологии в строительстве. 2023. Т.15, № 3. С. 258–266. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2023-15-3-258-266>. – EDN: EHKULB.

ВВЕДЕНИЕ

Смешанные дисперсии в настоящее время широко используются в мировой научной практике [1, 2]. В бинарных дисперсных системах с частицами разной природы, отличающимися на порядок по размеру, например, полимерными и цементными частицами, наблюдается гетерокоагуляция [3–5]. В результате этого процесса происходит формиро-

вание слоя более мелких частиц полимерного типа на поверхности более крупных частиц минеральной дисперсии [6, 7].

Регулирование размера частиц дисперсной фазы и агрегативной устойчивости, определяемой балансом сил отталкивания и притяжения между частицами гибридной дисперсной фазы, является ключевым моментом в управлении свойствами функциональных дисперсных материалов на основе смешанных

© Полуэктова В.А., Шаповалов Н.А., Черкашина Н.И., Кожанова Е.П., Старченко С.А. 2023

ПРИМЕНЕНИЕ НАНОМАТЕРИАЛОВ И НАНОТЕХНОЛОГИЙ В СТРОИТЕЛЬСТВЕ

дисперсий [8–11]. Одним из наиболее эффективных способов регулирования агрегативной устойчивостью дисперсий является применение химических добавок-модификаторов, обладающих поверхностной активностью наnanoуровне – на границе раздела фаз [12, 13]. Однако в бинарных дисперсных системах возможны проявления явлений синергизма и антагонизма ввиду присутствия в системе нескольких модифицирующих добавок. Вопросы, связанные с исследованием этих эффектов, имеют большое практическое значение для решения реотехнологических задач в инновационной строительной отрасли – аддитивных технологиях [14].

Комплекс модификаторов, обладающих водоредуцирующими свойствами в дисперсной системе и позволяющих регулировать реологию смеси, может привести к появлению ряда эффектов, обусловливающих следующее: аддитивность действия – компоненты действуют как индивидуальные вещества, но результат их действия суммируется; эффект антагонизма – в комплексе один компонент снижает эффективность действия другого компонента, что приводит к увеличению их оптимальных дозировок при совместном присутствии; эффект синергизма – компоненты в комплексе способны усилить действие друг друга благодаря проявлению активизирующего действия, что обуславливает снижение оптимальных дозировок по сравнению с аддитивно найденной величиной [15, 16].

Целью данного исследования являлось изучение агрегативной устойчивости бинарных полимерминеральных дисперсий и научно-теоретическое обоснование возможности регулирования агрегативной устойчивости за счет наномодифицирующего действия модификатора оксиленолфурфурольного ряда с точки зрения поверхностных явлений и коллоидно-химических закономерностей на границе раздела фаз с учетом специфики гибридных поверхностей.

МЕТОДЫ И МАТЕРИАЛЫ

В работе для модификации частиц на nanoуровне исследуемых моно- и бинарных дисперсий применяли модификатор на основе фтороглюцин-фурфурольных олигомеров (далее модификатор FF). Данный модификатор был синтезирован авторами методом поликонденсации в виде водного раствора буро-желтого цвета с концентрацией 20% по сухому веществу; $M = 1200 \pm 30$; $\rho = 1210 \text{ кг}/\text{м}^3$. В качестве дисперсных фаз были использованы следующие материалы:

- мел дисперсный технический МТД-2, ООО ТехноСтрой, Копанищенское месторождение; удельная поверхность $S_{уд} = 8336 \text{ см}^2/\text{г}$. Состав химический, вес. %: CaO – 55,42, CO₂ – 43,61, Fe₂O₃ –

0,08, SO₃ – следы, H₂O – 0,39, нерастворимый остаток – 0,2;

- портландцемент ЦЕМ I 42,5Н (ГОСТ 31108), ООО Белгородский цемент. Состав, мас. %: химический, CaO – 66,3, SiO₂ – 22,5, Al₂O₃ – 5,0, Fe₂O₃ – 4,4, MgO – 0,7, SO₃ – 0,2; минералогический C₃S – 64,0, C₂S – 16,0, C₄AF – 13,0, C₃A – 4,0, CaO_{cb} – 0,37.
- поливинилацетат (C₄H₆O₂)_n, ООО Кубань-Полимер, марка Д51С (ГОСТ 18992–80).

Агрегативную устойчивость исследуемых бинарных дисперсий оценивали методом статического рассеяния лазерного излучения по наивероятнейшему радиусу (модальному диаметру) частиц. Используемый прибор Analysette 22 NanoTecplus работает в диапазоне от 10 нм до 2000 мкм. Для измерения используются два полупроводниковых лазера: зеленый с длинной волны 532 нм и 7 МВт используется для мелких и сверхмелких частиц, инфракрасный с длинной волны 850 нм, 9 МВт – для измерений размеров более крупных частиц. Исследование частиц наноразмерного диапазона требует регистрации излучения, рассеянного в противоположном направлении. Для этого применяется третий лазер, который позволяет проводить измерения по обратному светорассеянию. В этом случае лазерный луч направлен на образец, который расположен перед детектором.

Методом оптической микроскопии (микроскоп Axio.Scope.A.1) определяли размеры частиц в водных моно- и бинарных дисперсиях. Анализ проводили после установления адсорбционного равновесия и при соблюдении отношения количества дисперсной фазы к дисперсионной среде. В параллельных испытаниях получали не менее 5 снимков каждого состава исследуемых систем с изменением увеличения съемки и локальной сменой области исследования. Интерпретацию результатов микроскопии проводили по изображениям одинакового увеличения и с учетом суммарной площади захваченных объективом частиц.

Адсорбцию модификаторов на частицах моно- и бинарных дисперсий изучали спектрофотометрированием дисперсионной среды на SPECORD UV при волновом числе $50 \times 10^{-3} \text{ см}^{-1}$ по уменьшению концентрации адсорбата в системе после установления адсорбционного равновесия. Для этого готовили серию раствора модификатора методом разбавления, навески адсорбента (минерального, полимерного компонента или их смеси) были одинаковыми. После 30-минутного перемешивания исследуемые системы центрифугировали при 3000 об/мин, концентрацию неадсорбированного модификатора определяли по калибровочному графику, рассчитывали количество адсорбата и строили изотермы адсорбции для моно- и бинарных систем.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

При введении полимерного компонента в меловую дисперсию частицы мела начинают коагулировать. Микрофотографии моно- и бинарной дисперсий представлены на рис. 1а и 1б. Средний диаметр частиц полимермеловой дисперсии увеличивается по сравнению с контрольной меловой дисперсией.

Для мономинеральной дисперсии мела характерно наличие крупных коагулюмов с размерами в диапазоне 10÷40 мкм, процентное содержание которых составило 44%, при этом модальный диаметр частиц этой фракции приблизительно 17 мкм (рис. 1а). Введение полимерного компонента и анализ коагуляционной структуры бинарной дисперсии (рис. 1б) показал, что наблюдается увеличение количества крупных коагулюмов с размерами 10÷40 мкм до 53% и формируются ансамбли частиц более крупных размеров 40÷50 мкм – 11%. При этом модальный диаметр крупных коагулюмов увеличивается до 19,5 мкм.

При адсорбционном наномодифицировании флороглюцин-фурфурольными олигомерами частиц бинарной полимермеловой дисперсии (рис. 1б, 1в) наблюдается пептизация крупных гетерокоагулюмов фракции 20÷50 мкм. Так, на микрофотографии (рис. 1в) самые крупные ансамбли частиц представ-

лены фракцией 10÷20 мкм. При этом их содержание в результате наномодифицирования увеличилось с 27 (рис. 1б) до 79%, а модальный диаметр крупных коагулюмов уменьшился с 19,5 до 14 мкм.

Аналогичные результаты были получены и при сравнительном анализе цементных и полимерцементных дисперсий (рис. 2).

При введении второго компонента – полимерного – в цементную монодисперсию также наблюдается увеличение процентного содержания коагулюмов наибольшего размера и формирование коагуляционной структуры новой размерной фракции 60÷85 мкм (рис. 2б). Модальный диаметр частиц бинарной полимерцементной дисперсии увеличивается до 27 мкм по сравнению с 20 мкм, характерными для монодисперсии цементной системы (рис. 2а).

Наномодифицирование частиц бинарной полимерцементной системы флороглюцинфурфурольными олигомерами приводит к пептизации коагулюмов (рис. 2в). На микрофотографии самые крупные коагулюмы частиц с содержанием около 20% представлены размерной фракцией 10÷20 мкм с модальным диаметром 13 мкм.

В процессе исследования влияния наномодифицирования на монодисперсии частиц полимерной природы были изучены коагуляционные структуры частиц поливинилацетата. Полимерная дисперсия

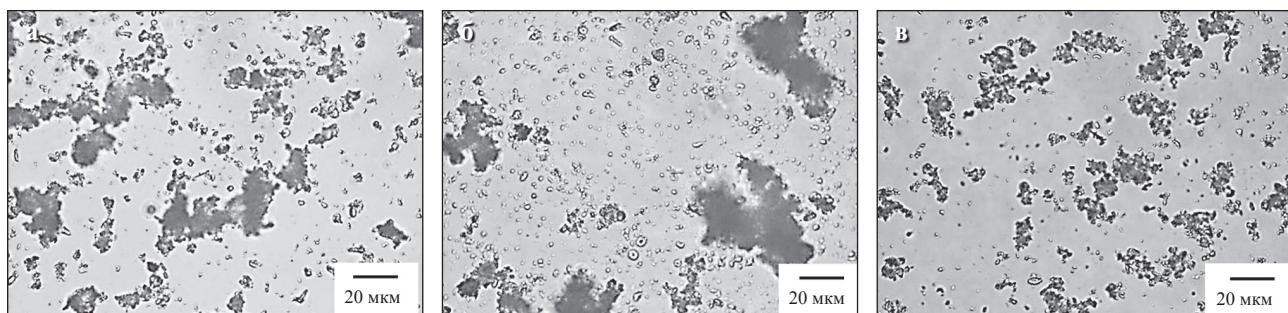


Рис. 1. Микрофотографии моно- и бинарных дисперсий: а – меловой; б – полимермеловой; в – модифицированной полимермеловой

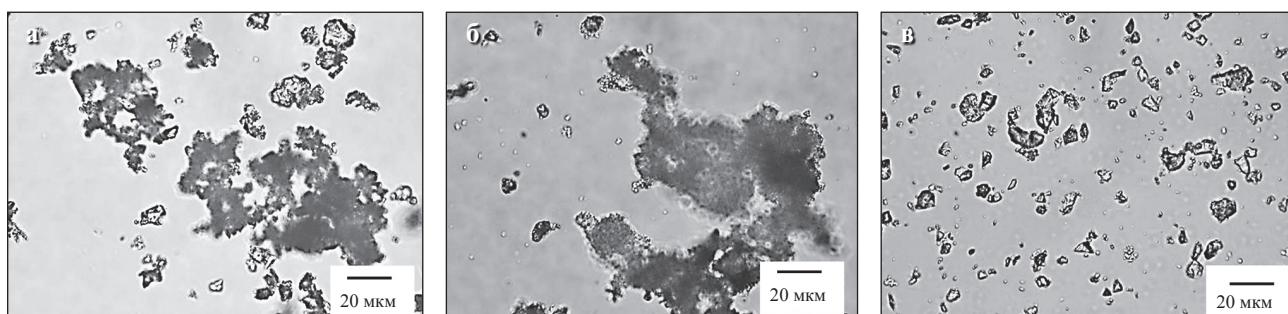


Рис. 2. Микрофотографии моно- и бинарных дисперсий: а – цементной; б – полимерцементной; в – модифицированной полимерцементной

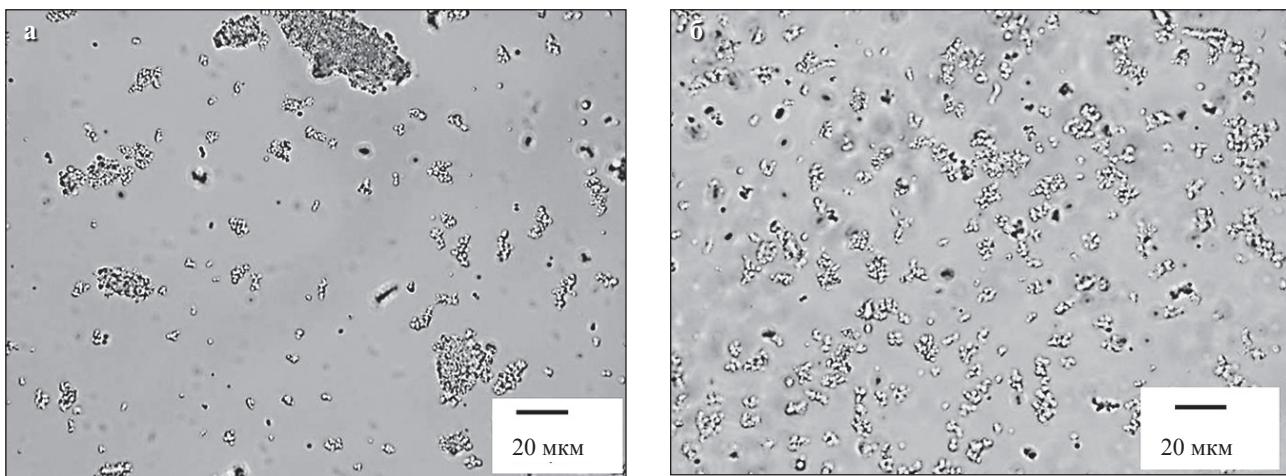


Рис. 3. Микрофотографии полимерной монодисперсии с увеличенным содержанием дисперсионной среды в 25 раз: а – немодифицированная; б – модифицированная флороглюцинфурфурольными олигомерами

для создания одинаковых начальных характеристик системы была разбавлена водой для соответствия количества дисперсионной среды в серии исследований моно- и бинарных дисперсий различной природы. Наномодификация частиц осуществляли флороглюцинфурфурольными олигомерами в концентрации 0,2% модификатора по сухому веществу от массы дисперсной фазы (рис. 3).

Сравнительный анализ микроскопических исследований позволил наглядно зафиксировать замедление коагуляционных процессов в результате адсорбционного наномодификации границы раздела фаз флороглюцинфурфурольными олигомерами. При этом наблюдали снижение модального размера частиц монодисперсии поливинилацетата до 5 мкм. Образование крупных коагулюмов, характерных для немодифицированной монодисперсии модального размера частиц 30 мкм (рис. 3а), зафиксировано не было (рис. 3б).

Результаты микроскопии хорошо согласуются с данными, полученными на лазерном анализаторе размеров частиц в широком диапазоне. В монодисперсии поливинилацетата зафиксированы крупные агломераты, а в наномодифицированной флороглюцинфурфурольными олигомерами – полное их отсутствие.

Дифференциальные кривые распределения наномодифицированных частиц монодисперсии поливинилацетата в более широком диапазоне, полученные по результатам исследований на лазерном анализаторе размеров частиц Analysette 22, показали, что в начальный момент времени характерно более широкое распределение и незначительное уменьшение модального диаметра частиц по сравнению с немодифицированной монодисперсией. Так, модальный диаметр частиц полимерной монодисперсии со-

ставляет 6,8 мкм, а в модифицированной – 5,9 мкм, то есть модальный размер частиц уменьшился лишь на 13%. Данные исследования подтвердили наличие крупных агрегатов (50–60 мкм) в контрольной монодисперсии полимера, определяемые визуально методом оптической микроскопии, и их полное отсутствие в наномодифицированной полимерной дисперсии [17] (рис. 4).

Однако стоит отметить, что в исследуемых бинарных дисперсиях присутствует дополнительно еще и полимерный модификатор границы раздела фаз – поливиниловый спирт (ПВС), его вводят еще на стадии получения поливинилацетатной дисперсии, и, как следствие, он присутствует во всех исследуемых бинарных дисперсиях. Ранее авторами [18] был исследован процесс десорбции молекул ПВС в присутствии модификатора FF. Исследования проводили методом добавок по разработанной методике рефрактометрического анализа. Было установлено, что при введении флороглюцинфурфурольных олигомеров происходит увеличение количества десорбированных молекул ПВС по сравнению с величиной десорбции при простом разбавлении полимерной дисперсии. Разность величин десорбции составила 39%. При этом происходит совместная конкурентная адсорбция молекул двух модификаторов.

Дисперсионный анализ на лазерном дифрактометре Microtrac S3500 в малом диапазоне до 6,5 мкм наномодифицированных монодисперсий поливинилацетата показал, что с увеличением концентрации модификатора FF (рис. 5) наблюдается уменьшение модального диаметра частиц при одновременном переходе от узкого к более широкому распределению после определенной концентрации модификатора FF, что позволяет зафиксировать концентрационный предел олигомеров, выше которого наблюдает-

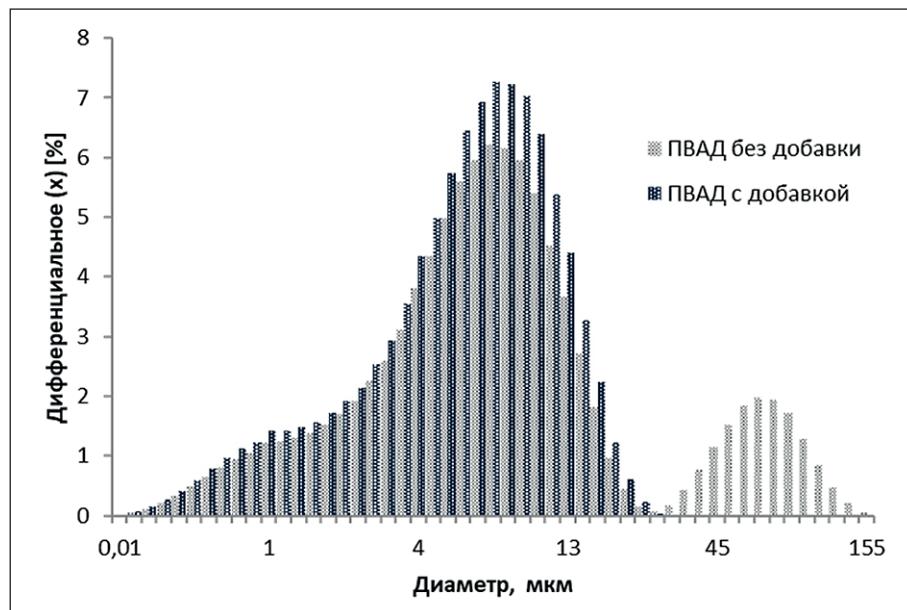


Рис. 4. Дифференциальные кривые распределения контрольной монодисперсии поливинилацетата (ПВАД) без добавки и модифицированных частиц монодисперсии ПВАД

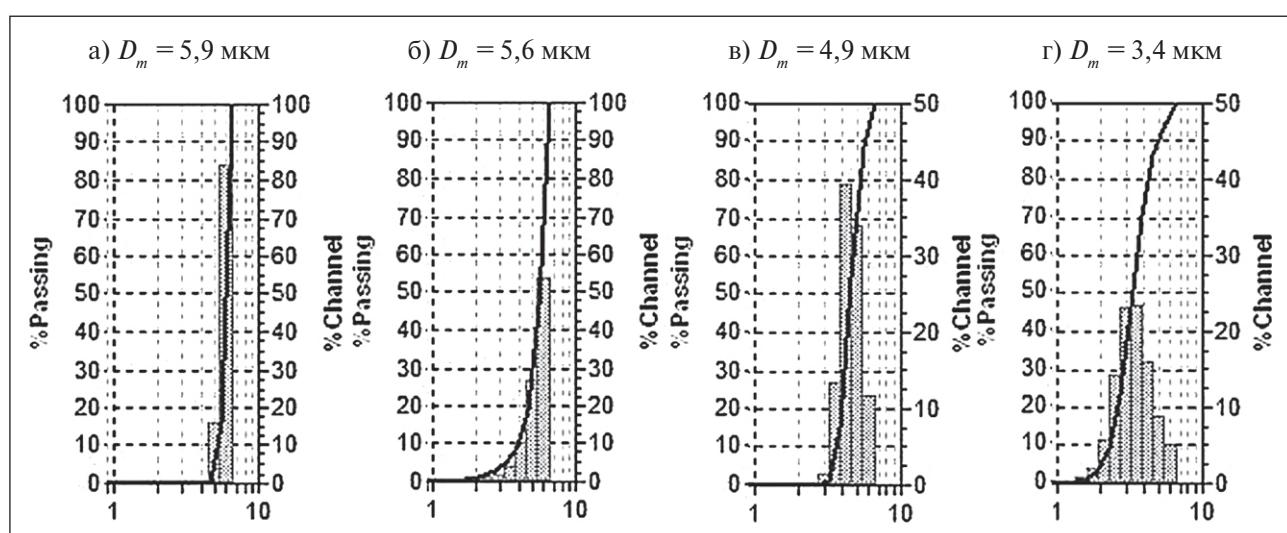


Рис. 5. Дисперсионный анализ модифицированных дисперсий ПВАД:
а) 0% модификатора; б) 0,01%; в) 0,2%; г) 0,3%

ся коагуляция первичных частиц, вероятно, за счет мостикового эффекта взаимодействия (образование ассоциатов) адсорбированных молекул модификаторов.

В предыдущих работах [19–21] авторами было установлено, что оксифенолфурфурольные олигомеры, адсорбируясь на поверхности частиц монодисперсий, образуют наноразмерный мономолекулярный слой. В данной работе получены изотермы адсорбции олигомерных молекул на поверхности частиц бинарных дисперсий (рис. 6).

Анализ изотерм адсорбции наномодификатора FF на поверхности частиц монодисперсий минеральной природы позволил отнести их по характерному выпуклому начальному участку к изотермам ленгмюровского типа. Полученные же изотермы адсорбции на частицах монодисперсий полимерной природы и бинарных полимерминеральных дисперсий обладают ярко выраженной S-образной формой (рис. 6). Многократной сменой растворителя было установлено, что во всех исследуемыхmono- и бинарных системах наблюдается физическая адсорбция.

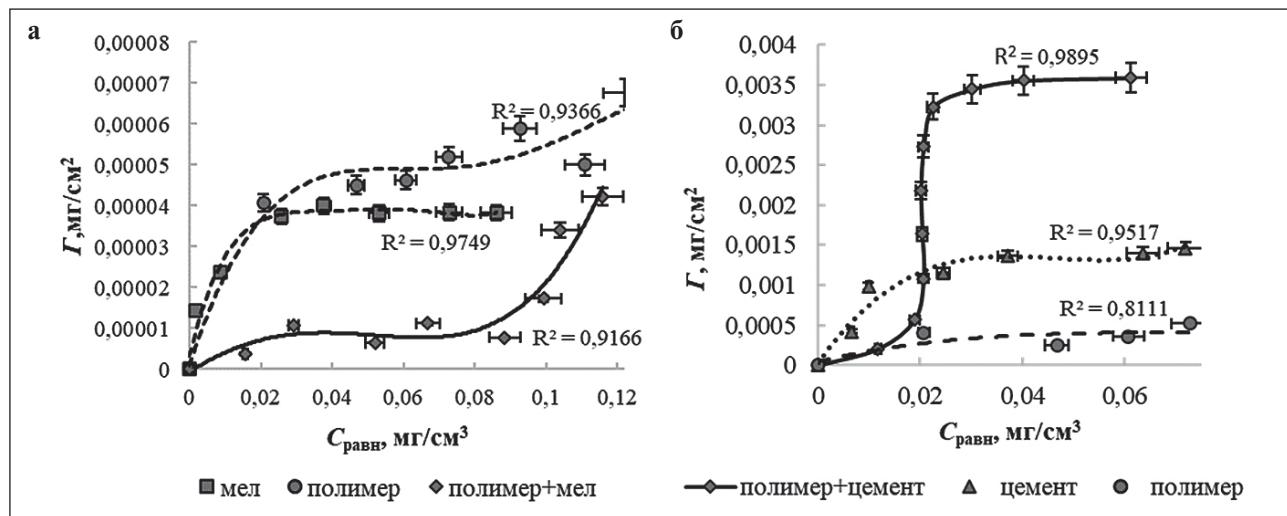


Рис. 6. Изотермы адсорбции молекул модификатора FF на частицах моно- и бинарных систем (полимерминеральное отношение 0,1)

Согласно *S*-образной форме полученных изотерм адсорбции можно сделать следующий вывод. Энергия взаимодействия адсорбат-адсорбат в бинарной системе между молекулами FF и полимерного стабилизатора ПВС, введенного еще на стадии суспензионной полимеризации с одной стороны и с увеличенным его содержанием в цементной монодисперсии за счет поверхностного гидролиза ацетатных групп в щелочной среде цементного геля с другой стороны, больше, чем энергия взаимодействия адсорбат-адсорбент. Это объясняется тем, что на уровне адсорбируются не отдельные молекулы модификаторов, а их ассоциаты. Однако не будем исключать и вероятность того, что при концентрациях FF, меньших, чем требуется для полного заполнения адсорбционного монослоя, происходит гетерокоагуляция бинарных частиц, что также влияет на форму изотермы адсорбции.

Таким образом, в дисперсионной среде бинарной системы находятся два адсорбционно способных вещества: молекулы наномодификатора FF и полимерного стабилизатора ПВС. Флороглюцинфурфурольные олигомеры – это ионогенное ПАВ на границе твердое тело-жидкость с гидрофильными оксигруппами и гидрофобными ароматическими и фурановыми кольцами. Поливиниловый спирт – это неионогенное ПАВ с гидрофильными OH^- -группами и гидрофобной углеводородным скелетом. Аттракционное взаимодействие в системе адсорбат-адсорбат обуславливает проявление одного из рассмотренных во введении эффектов синергизма или антагонизма в зависимости от вида бинарной системы.

Анализ изотерм адсорбции комплекса адсорбентов на гибридной поверхности в бинарной системе показал, что в случае полимермеловой дисперсии

экспериментальная величина Γ_{\max} меньше величины (рис. 6а), рассчитанной по правилу аддитивности, а в бинарной полимерцементной системе, наоборот, экспериментальная Γ_{\max} больше аддитивной величины адсорбции (рис. 6б). Это с большой долей вероятности свидетельствует об аттракционном взаимодействии в системе адсорбат-адсорбат. По уравнению Фрумкина и анализу типичных изотерм дана оценка степени этого взаимодействия в соответствии с величинами равновесной Γ и максимальной адсорбции Γ_{\max} , g/m^2 .

$$\theta = \Gamma/\Gamma_{\max}, b \cdot C = (\theta/1-\theta) \cdot e^{-2a\theta},$$

где C – равновесная концентрация адсорбата, g/m^3 ; b – константа адсорбционного равновесия; a – аттракционная постоянная.

В случае $a > 0$ изотерма приобретает *S*-образную форму, характерную для притяжения между адсорбированными частицами. При $a < 0$ форма изотермы имеет логарифмический вид, указывающий на отталкивательное взаимодействие между адсорбированными частицами. При $a = 0$ наблюдается компенсация эффектов притяжения и отталкивания, при этом формально выполняется изотерма адсорбции Ленгмюра.

При адсорбции молекул наномодификатора FF на частицах минеральной природы аттракционная константа $a < 1$, что характерно для преобладания отталкивания между адсорбированными частицами. При конкурентной адсорбции FF и ПВС на частицах монодисперсии полимера $a = 0$. При адсорбции на гибридной поверхности бинарных полимермеловых и полимерцементных дисперсий $a > 0$ согласно типичным изотермам (рис. 7), рассчитанным по уравнению, представленному в работе [22].

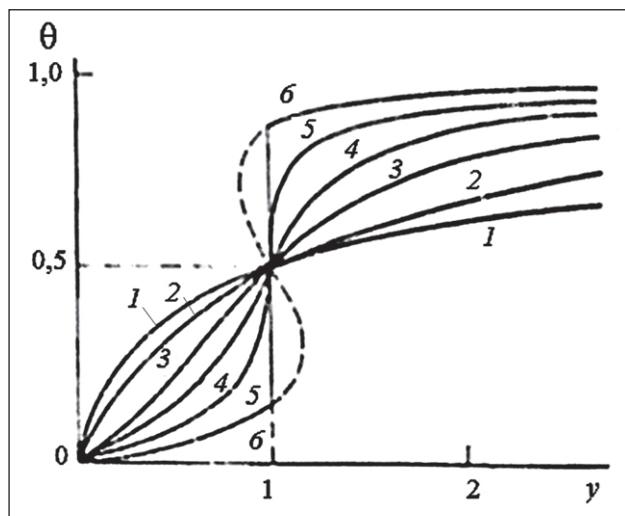


Рис. 7. Изотермы адсорбции, рассчитанные по уравнению Фрумкина при различных значениях аттракционной постоянной: 1 – $a = -1$; 2 – $a = 0$; 3 – $a = 1$; 4 – $a = 1,5$; 5 – $a = 2$; 6 – $a = 2,5$

Значение аттракционной константы a для адсорбатов при адсорбции их в монодисперсных системах практически равно нулю. При изучении процесса адсорбции комплекса адсорбатов в бинарных системах наблюдали рост аттракционного взаимодействия, что, вероятно, связано с пространственными затруднениями при их совместной конкурентной адсорбции. Увеличение величины константы a до 2,5 свидетельствует о росте энергии взаимодействия между адсорбатами и объясняет экспериментальные величины Γ_{\max} выше расчетных значений по правилу аддитивности. Взаимодействие в системе адсорбат-адсорбат с учетом наличия разных гидрофильных групп приводит к адсорбции ассоциатов в виде цепочек. В результате этого в бинарной полимерцементной системе проявлялся синергетический эффект, обеспечивающий замедление (в изучаемом временном диапазоне полное отсутствие) коагуляции и гетерокоагуляции частиц бинарных систем комплексным действием модификаторов FF и ПВС (рис. 4), в результате чего система приобретает агрегативную устойчивость.

В бинарной полимермеловой системе определен эффект антагонизма при адсорбции комплекса модификаторов FF и ПВС, что можно объяснить относительно равносильным взаимодействием между адсорбатами и в системе адсорбат-адсорбент. По результатам микроскопии (рис. 1) наглядно видно не-полное предотвращение коагуляции частиц при наномодифицировании фтороглюцинфурфурольными олигомерами, при этом для монодисперсий данное количество модификатора является оптимальным для пептизации меловых частиц до первичных частиц.

Агрегативная устойчивость бинарных дисперсий обусловлена наличием в составе модификатора FF и ПВС гидрофобных и гидрофильных ионогенных и неионогенных групп, вследствие чего проявляется совместное действие ряда факторов агрегативной устойчивости. Как показали результаты исследования, агрегативная устойчивость моно- и бинарных дисперсий различна и, вероятно, зависит еще от гидрофильности гибридной полимерминеральной поверхности. Действие адсорбционно-сольватного обусловлено гидрофилизацией поверхности, что приводит к снижению константы Гамакера. А по мере увеличения константы Гамакера, что характерно для перехода от минеральной поверхности к полимерной для монодисперсий, будет возрастать вклад адсорбционно-сольватного фактора в агрегативную устойчивость бинарных систем с комплексом модификаторов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На лазерном дифрактометре в диапазоне от 0,8 до 6500 нм определено, что дисперсия поливинилацетата при увеличении количества дисперсионной среды теряет агрегативную устойчивость. Модальный диаметр частиц увеличивается с 4,5 до 6,0 мкм. Микроскопический анализ наглядно показал формирование крупных ансамблей полимерных частиц до 40 мкм в диаметре. Анализируя полученные результаты, можно согласиться с утверждением, сделанным в работе [23], о том что поливинилацетатная дисперсия разбивается водой в любом отношении и хорошо совмещается с цементом без каких-либо признаков коагуляции. Наблюдается гетерокоагуляция бинарных дисперсий.

Доказано, что фтороглюцинфурфурольный модификатор способствует стабилизации бинарных полимерминеральных дисперсий. По дифференциальным кривым распределения частиц в широком диапазоне от 10 нм до 2100 мкм установлена закономерность снижения модального диаметра адсорбционно наномодифицированных полимерных частиц в исследуемых концентрационных пределах, полное отсутствие крупных коагулюмов, переход к более широкому распределению. Получены закономерности взаимодействия компонентов комплекса модификаторов и их влияния на свойства бинарных дисперсий.

В полимермеловой системе выявлен эффект антагонизма в присутствии комплекса добавок, обусловленный относительно равным действием сил как в системе адсорбат-адсорбент, так и адсорбат-адсорбат. В полимерцементной системе, напротив, наблюдается эффект синергизма, обуславливающий значительное замедление коагуляционных процессов совместным действием комплекса модификаторов, в результате

чего бинарная система приобретает агрегативную устойчивость.

Предложена гипотеза, что в агрегативную устойчивость бинарных полимерминеральных дисперсий вносит значимый вклад адсорбционно-сольватный

фактор. Степень действия его различна для моно- и бинарных полимерминеральных дисперсий и зависит от гидрофильности поверхности дисперсной фазы. Роль этого фактора возрастает при увеличении величины константы Гамакера.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Shenoy S.S., Sadowsky R., Mangum J.L., Hanus L.H., Wagner N.J. Heteroflocculation of binary latex dispersions of similar chemistry but varying size. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2003; 2(268): 380–393. – <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2003.08.039>
2. Tinkler J.D., Scacchi A., Kothari H.R., Tulliver H., Argaiz M., Archer A.J., Martín-Fabiani I. Evaporation-driven self-assembly of binary and ternary colloidal polymer nanocomposites for abrasion resistant applications. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2021; (581): 729–740. – <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2020.08.001>
3. Blinov A.V., Maglakelidze D.G., Rekhman Z.A., Yasnaya M.A., Gvozdenko A.A., Golik A.B., Blinova A.A., Kolodkin M.A., Alharbi N.S., Kadaikunnan S., Thiruvengadam M., Shariati M.A., Nagdalian A.A. Investigation of the Effect of Dispersion Medium Parameters on the Aggregative Stability of Selenium Nanoparticles Stabilized with Catamine AB. *Micromachines*. 2023, 14: 433. – <https://doi.org/10.3390/mi14020433>
4. Horszczaruk E., Łukowski P., Seul C. Influence of Dispersing Method on the Quality of Nano-Admixtures Homogenization in Cement Matrix. *Materials*. 2020; 13: 4865. – <https://doi.org/10.3390/ma13214865>
5. Sosa M.E., Villagrán-Zaccardi Y.A., Peralta J.P. and Zega C.J., Efficiency of cement-admixture systems in mortars with binary and ternary Portland cements. *DYNA*. 2018; 85 (204):134–142.
6. Li H., Qiu Y. Dispersion, sedimentation and aggregation of multi-walled carbon nanotubes as affected by single and binary mixed surfactants. *Royal Society Open Science*. 2019; 6: 190241. – <https://doi.org/10.1098/rsos.190241>
7. Lange A., Plank J. Contribution of non-adsorbing polymers to cement dispersion. *Cement and Concrete Research*. 2016; 79: 131–136. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2015.09.003>
8. Gonzatti G.K., Netz P.A., Fiel L.A., Pohlmann A.R. Colloidal Dispersion Stability: Kinetic Modeling of Agglomeration and Aggregation. *Journal of the Brazilian Chemical Society*. 2015; 26(2): 373–380. – <https://doi.org/10.5935/0103-5053.20140290>
9. Домниченко Р.Г., Вострикова Г.Ю., Никулин С.С. Получение совмещенной эпоксидианово-акриловой дисперсии // Вестник ВГУИТ. 2021. 83(1). 278–283. <https://doi.org/10.20914/2310-1202-2021-1-278-283>
10. Brinke A.J.W., Bailey L., Lekkerkerker H.N.W., Maitland G.C. Rheology modification in mixed shape colloidal dispersions. Part I: pure components. *Soft Matter*. 2007; 1145–1162. – <https://doi.org/10.1039/B704742H>
11. Опанасенко О.Н., Крутько Э.Т., Лукша О.В., Яковец Н.В. Структурообразование в смешанных дисперсиях на основе битумных и эпоксидных эмульсий // Труды БГТУ. 2011 4. 123–125.
12. Jędrzejczak P., Ławniczak Ł., Ślosarczyk A., Kłapiszewski Ł. Physicomechanical and Antimicrobial Characteristics of Cement Composites with Selected Nano-Sized Oxides and Binary Oxide Systems. *Materials*. 2022; 15, 661. <https://doi.org/10.3390/ma15020661>
13. Щербань М.Г., Сосна М.Х., Гоголишвили О.Ш., Аникушин Б.М., Корнилицина Е. В. Динамическая агрегативная устойчивость высококонцентрированной дисперсии // Вестник ПГУ. Химия. 2018. 8(3). 360–368. – <https://doi.org/10.17072/2223-1838-2018-3-360368>
14. Marchon D., Kawashima S., Bessaies-Bey H., Mantellato S., Ng S. Hydration and rheology control of concrete for digital fabrication: Potential admixtures and cement chemistry. *Cement and Concrete Research*. 2018; 112: 96–110. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2018.05.014>
15. Klein B., Pawlik M. Rheology modifiers for mineral suspensions. *Mining, Metallurgy & Exploration*. 2005; 22: 83–88. – <https://doi.org/doi.org/10.1007/BF03403119>
16. Kosukhin M. M., Kosukhin A. M. The Role of Surface Phenomena in Modified Cement Dispersions at Studying Poly-Functional Modifiers' Mechanism of Action. *Solid State Phenomena*. 2020; 299:1038–1043. – <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/ssp.299.1038>
17. Полуэктова В.А., Шаповалов Н.А., Ястребинский Р.Н. Влияние адсорбционного модифицирования на агрегативную устойчивость дисперсного поливинилацетата // Вестник технологического университета. 2020. 11(23). 63–68.

ПРИМЕНЕНИЕ НАНОМАТЕРИАЛОВ И НАНОТЕХНОЛОГИЙ В СТРОИТЕЛЬСТВЕ

18. Полуэктова В.А., Шаповалов Н.А., Кожанова Е.П. Изучение конкурентной адсорбции модификаторов на частицах полимерцементной системы для аддитивных технологий // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2019. 3(19). 315–324. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2019.19/748>
19. Poluektova V.A. Electrokinetic Properties and Aggregative Stability of Polymer–Mineral Dispersions for 3D Printing in Building. *Russian Journal of Physical Chemistry A*. 2019; 9(93): 1783–1788. <https://doi.org/10.1134/S0036024419090164>
20. Полуэктова В.А., Кожанова Е.П., Кудина А.Е. Адсорбция фтороглюцинфурфурольных олигомеров на поверхности полимерминеральных дисперсий // *Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова*. 2017. 10. 116–122. https://doi.org/10.12737/article_59cd0c61195958.39964053
21. Shapovalov N.A., Poluektova V.A. Some aspects of nanomodification of mineral dispersions by oligomers based on trifunctional oxyphenyl // *Nanotechnologies in Construction: A Scientific Internet-Journal*. 2016; 6(8): 43–57. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2016-8-6-43-57>
22. Электронные процессы в растворах органических соединений: учебное пособие / Под ред. Б.Б. Дамаскина. М.: Изд-во Моск. Ун-та, 1985. 312 с.
23. Попов К.Н. Полимерные и полимерцементные бетоны, растворы и мастики. М.: Высш. школа, 1987. 239 с.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Полуэктова Валентина Анатольевна – доктор технических наук, доцент, профессор кафедры теоретической и прикладной химии, Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова, Белгород, Россия, val.po@bk.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8998-0698>

Шаповалов Николай Афанасьевич – доктор технических наук, профессор, профессор кафедры теоретической и прикладной химии, Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова, Белгород, Россия, shap.bstu@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0003-4624-3385>

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>

Кожанова Елизавета Петровна – аспирант кафедры теоретической и прикладной химии, Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова, Белгород, Россия, elizzinchenko@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-0112-0584>

Старченко Сергей Александрович – аспирант кафедры теоретической и прикладной химии, Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова, Белгород, Россия, sereja650@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-4827-8322>

ВКЛАД АВТОРОВ

Полуэктова В.А. – научное руководство; постановка целей и задач исследования; написание исходного текста; анализ результатов исследования.

Шаповалов Н.А. – концепция исследования; анализ результатов исследования.

Черкашина Н.И. – разработка методологии исследования; доработка текста статьи.

Кожанова Е.П. – проведение экспериментальной части исследования; анализ результатов исследования.

Старченко С.А. – проведение экспериментальной части исследования.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Статья поступила в редакцию 03.04.2023; одобрена после рецензирования 03.05.2023; принята к публикации 10.05.2023.

Review article

<https://doi.org/10.15828/2075-8545-2023-15-3-267-273>

CC BY 4.0

Influence of a nanostructural modifier from automobile tires on consumer properties of bitumen

Aleksandr A. Ketov^{1*} , Marina P. Krasnovskikh^{1,2} , Elena V. Kalinina¹ , Vadim G. Ofrikhter¹ , Daniil A. Tatiannikov¹ 

¹ Perm National Research Polytechnic University, Perm, Russia

² Perm State National Research University, Perm, Russia

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

ABSTRACT: Introduction. Used tire rubber cracking with organic solvents leads to rubber devulcanization and dispersion of the material to nanosized particles. The process can be carried out in a flow reactor. The obtained nanomodifiers are compatible with bitumen and predictably change the bituminous binder technical characteristics. Various practical solutions have been proposed for the use of the resulting modified bituminous binders in the road construction and strengthening soil foundations. **Methods and materials.** It has been proposed to use a method of joint cracking of rubber with organic solvents to obtain a nanostructured modifier of bitumen. The obtained nanostructural modifier has been studied by the methods of analyzing the sizes of nanoparticles and solubility in toluene. For the bituminous binders obtained with the use of nanomodifiers, standard characteristics for bitumen, such as needle penetration depth, softening temperature, brittleness temperature and extensibility have been determined. **Results and discussion.** It is established that during the proposed process, a nanostructural modifier compatible with bitumen is formed. It is shown that the addition of a nanomodifier to bitumen makes it possible to purposefully change the properties of the resulting bitumen binder, improve the consumer properties of the bitumen binder and expand its application areas. It is proposed to use the obtained product as a component of waterproofing mastics for waterproofing the underground parts of buildings and structures. **Conclusion.** Joint cracking of rubber with organic solvents in a flow reactor allows obtaining a nanostructural modifier compatible with bitumen. The resulting product has improved properties compared to the original bitumen, which expands its scope of application. It is proposed to use the resulting product for the manufacture of waterproofing mastics. The proposed technical solutions make it possible to reduce the environmental load of automobile tires wastes.

KEYWORDS: nanostructural modifier, bitumen, automobile tires.

ACKNOWLEDGMENTS: This work is funded by Ministry of science and higher education of the Russian Federation (Project № FSNM-2020-0024 "Development of scientific basis for environmentally friendly and nature-inspired technologies and environmental management in petroleum industry").

FOR CITATION: Ketov A.A., Krasnovskikh M.P., Kalinina E.V., Ofrikhter V.G., Tatiannikov D.A. Influence of nanostructural modifier from automobile tires on consumer properties of bitumen. *Nanotechnologies in construction*. 2023; 15(3): 267–273. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2023-15-3-267-273>. – EDN: FVJYXA.

INTRODUCTION

Optimization and selection of suitable materials for specific applications have long been the main goals of material processing and design engineers around the world. Polymer-modified bitumens are no exception. Research has shown that adding polymers to bitumen to produce binary [1] or multi-component blends [2] can improve the final properties of the resulting modified bitumen, producing materials with improved properties for applications where pure bitumen by itself would not work properly.

The issue of using bitumen nanomodifiers for the production of asphalt concrete is ultimately due to economic feasibility [3]. On the one hand, when the cost of the modifier is higher than the cost of bitumen, replacing part of the bitumen with a modifier is economically unreasonable. But, on the other hand, the result of the impact of nanomodifiers is usually an increase in the technical and operational properties of asphalt concrete.

Therefore, the use of crumb rubber obtained from waste tires for the production of bitumen nanomodifiers has not only an economic, but also an environmen-

tal effect. Thus, the well-known modifier “Unirem” is obtained in a rotary disperser, where not only grinding of the material, but also partial devulcanization of rubber occurs [4, 5]. In the general case, an increase in the temperature and specific surface area of crumb rubber during the synthesis of modified bitumen leads to partial decomposition of crumb rubber in the asphalt concrete matrix and improvement of consumer characteristics of the product [6].

Directed chemical synthesis of nanomodifiers seems to be more promising due to low specific mechanical costs and the possibility of high productivity. A bitumen fixer of the dicyandiamine class at various ratios gives the modified product elasticity and increased resistance to softening with increasing temperature and has polymer-binding properties that provide high adhesion to the base of the road surface and resistance to aggressive climatic conditions due to the formation of a nanodispersed sol-gel bitumen structure». [7].

The use of thermochemical pressure treatment of the used tires rubber in the presence of oxygen-containing oil makes it possible to obtain a nanostructured product compatible with bitumen for the further use of the resulting modifier in the production of asphalt concrete [8]. The proposed method of recycling the used tires allows us to reduce the environmental burden on the environment as a result of the safe disposal of tires and the absence of hazardous emissions.

METHODS AND MATERIALS

Rubber crumb fraction of 1-3 mm produced by the Bumatika LLC was used as waste tire rubber.

The size of the resulting particles was determined using a Zetasizer Nano analyzer of the Malvern company (Great Britain).

The compatibility of the obtained products with bitumen was determined by the solubility in toluene, according to GOST 20739-75. “Petroleum bitumen. Method for determining solubility».

Characteristics of the obtained bituminous binders were determined according to standard methods: softening temperature by the “Ring and Ball” method – accord-

ing to GOST 33142-2014; determination of the needle penetration depth – according to GOST 33136-2014; determination of the brittleness temperature according to Fraas – in accordance with GOST 33143-2014 and determination of extensibility in accordance with GOST 33138-2014. The following equipment was used for the analysis: KiSh 20-2200 device (manufacturer: Infra Test Pruftechnic GmbH, Brackenheim, Germany); low-temperature laboratory electric furnace SNOL 58/350 (manufacturer: AB “Amega”, Lithuania); automatic penetrometer (manufacturer: Infra Test Pruftechnic GmbH, Brackenheim, Germany); automatic apparatus for determining the brittleness temperature of oil bitumen (manufacturer: JSC BSKB “NEFTEKHIMAVTOMATIKA”); ductility meter (manufacturer: Infra Test Pruftechnic GmbH, Brackenheim, Germany); and contact digital thermometer TK-5.06.

To implement the process, an installation was made, which is a series-connected horizontally located single-screw extruder and a tubular reactor operating in a flow mode. The extruder and reactor are equipped with independent electric furnaces. Two types of organic solvents were used. Sunflower unrefined oil of the “Blago” brand was chosen as an oxygen-containing solvent, low-ash fuel oil according to GOST 10585-2013 was chosen as an oxygen-free solvent.

Conditions for the synthesis of modifiers are given in Table 1.

In all the cases, the period of the reaction mass staying in the extruder was 15 minutes, and in the reactor – 45 minutes.

To prepare samples of modified bitumen, we used the bitumen with indicators determined according to GOST 22245-90, see Table 2.

Optimization of the mixture composition and properties can be achieved through an experimental mixture design process. It has been proven [9] that such procedures are useful for establishing relationships between the type of polymer modifiers and the expected modified bitumen properties. The essence of the method is to determine the response functions that characterize the properties of bitumen, on the parameters of the additive synthesis. The standard additive content of 20% by weight is assumed.

Table 1
Conditions for the synthesis of modifiers

N	Organic solvent	The proportion of solvent in the composition with rubber, wt.%	Extruder temperature, °C	Reactor temperature, °C
M1	Sunflower oil	33	300	400
M2	Sunflower oil	18	300	400
M3	Fuel oil	33	300	380
M4	Fuel oil	33	300	400

Table 2

Characteristics of the original bitumen and requirements according to GOST for BND 60/90 and BND 40/60

Indicator	Explored oil road bitumen BND	GOST 22245-90 requirements for BND 60/90	GOST 22245-90 requirements for BND 40/60
Needle penetration depth, 0,1 mm, at the temperature of 25°C, mm	55	61–90 not less than 20	40–60 not less than 13
Softening temperature for ring and ball, °C	50	not lower than 47	not lower than 51
Extensibility, min, at 0°C, cm	3.9	not less than 3.5	not standardized
Brittleness temperature, °C	–20	not higher than –15	not higher than –12

Conditions for the synthesis of a nanostructured bitumen product

To prepare a nanostructured bitumen product, a modifier in an amount of 20 wt.% was added with stirring to bitumen at the temperature of 220°C and kept under stirring for 30 minutes. As a result, four samples of a nanostructured bitumen product (NSBP) were obtained, further having the corresponding designations of NSBP-1 – NSBP-4.

Conditions for the synthesis of NSBP mastic

To test the applicability of the proposed direction of using the obtained NSBP, NSBP-mastic was prepared and applied onto the concrete base. The mastic was made on the basis of lime-clay emulsion paste having the composition of NSBP-4 – 50%; clay – 7%; lime – 7%; water – 36%. Clay and lime were mixed dry in the ratio of 1:1, and then the required amount of heated water was gradually added with constant stirring into the dry lime-clay mixture (emulsifier), until the mixture reached the consistency of thick sour cream.

The time for preparing the pasta was 2 minutes. The components were mixed with an electric mixer. NSBP mastic was prepared by mixing the finished emulsion paste and heated NSBP. NSBP was gradually added to the mixture of the lime-clay emulsifier with water, until the mixture thickened, then water was added and the operation was repeated until the components of the emulsion paste were fully loaded. The mastic preparation time was 5 minutes.

To test the applicability of the proposed direction of using the obtained NSBP, NSBP-mastic was prepared and applied to the concrete base. The mastic was made on the basis of lime-clay emulsion paste. In order to improve the adhesion of NSBP mastic, before applying the waterproofing composition the concrete base was primed with a primer made from a mixture of NSBP with gasoline. After applying the primer, the surface was completely dried. The readiness of the surface for applying the mastic

was checked with a clean white cloth, on which no traces remained after applying it to the primed surface.

RESULTS AND DISCUSSION

To determine the compatibility of modifiers with bitumen, the solubility of modifiers in toluene was studied. The results obtained are presented in Table 3.

Table 3
Solubility of bitumen modifiers in toluene

Sample	Proportion of the substance insoluble in toluene, wt. %
M1	45.12
M2	28.21
M3	21.13
M4	33.63

From the above assumptions about the cracking of polymer molecules and the devulcanization of the three-dimensional structure of rubber, one can suppose that the continuous three-dimensional structure of rubber is destroyed during thermochemical treatment to the particles of molecular and colloidal sizes. These assumptions were confirmed by determining the size of particles in a toluene solution. Particles size distribution curves in solutions of the modifier samples are shown in Fig. 1.

It is obvious that thermochemical treatment leads to a deep cracking of the rubber polymer composition, and as a result not only the three-dimensional structure of the vulcanized rubber is destroyed, but also the formation of predominantly low molecular weight compounds soluble in toluene takes place. The toluene-insoluble components of the composition are nanosized particles less than 1 μm in size with predominant sizes of 200–800 nm. The toluene-insoluble part of the modifier in its chemical structure can be both inorganic additives in the original composition, such as carbon black, silicon and magnesium oxides, and rubber residues, in which the most stable three-di-

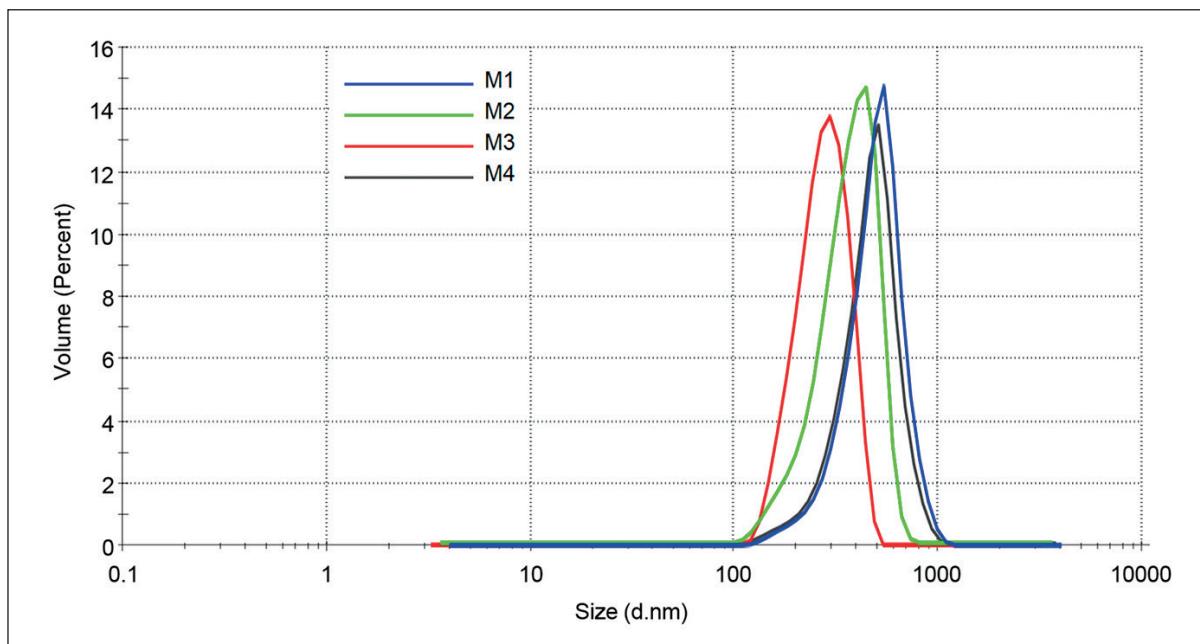


Fig. 1. Particles size distribution curves in solutions of the modifier samples

dimensional structure was formed during vulcanization. With any of these options, particles insoluble in toluene, and hence in bitumen, are heterogeneous inclusions of a colloidal type and cannot prevent mixing the modifier with bitumen and creating a homogeneous composition.

To test this assumption, modified bitumens were made and their main consumer characteristics were determined. The results are presented in Table 4 in comparison with the changes in properties in relation to the original bitumen.

To compare the properties of modifiers with untreated rubber crumb, a sample was additionally prepared with 20 wt. % rubber crumb in the original bitumen according to the standard method for modifiers. However, it turned out to be impossible to determine the main characteristics of the resulting bitumen modified with rubber crumb according to GOST 22245-90: when the binder

sample was heated to 160°C, a homogeneous liquid state was not achieved, and it was also not possible to filter the sample through a 0.7 mm sieve. Thus, it is obvious that rubber crumb in its original form cannot be considered as a bitumen modifier.

In terms of the level of thermochemical impact, the described method surpasses the well-known method of high-temperature shear grinding [10, 11], in which the diffusion of aromatic hydrocarbons from the bitumen component into the modifier particles, and sulfur compounds from the modifier particles into bitumen, has been proven. Therefore, the proposed method of thermochemical cracking leads to the enhancement of such types of mutual diffusion and creation of a more homogeneous composition. It should be noted that it is the poor solubility of polymer modifiers in the bitumen

Table 4
Characteristics of the modified bitumen according to GOST in comparison with the corresponding characteristics of the original bitumen

Indicator	MB1 (in relation to the original bitumen)	MB2 (in relation to the original bitumen)	MB3 (in relation to the original bitumen)	MB4 (in relation to the original bitumen)
Needle penetration depth, 0.1 mm, at the temperature of 25°C, mm	41 (-14)	191 (+136)	139 (+84)	152 (+97)
Softening temperature for ring and ball, °C	36 (-14)	43 (-7)	47 (-3)	44 (-6)
Extensibility, min, at 0°C, cm	11.6 (+7.7)	10.5 (+6.6)	9.8 (+5.9)	10.1 (+6.2)
Brittleness temperature, °C	-31 (-11)	-26 (-6)	-26 (-6)	-29 (-9)

matrix that is considered to be the main disadvantage of most polymer additives [12]. Therefore, the removal of this limitation can be unambiguously characterized as an important advantage of the proposed method.

For the studied bitumen modifiers, the most obvious conclusion is the fact that all the obtained modifiers improve the consumer properties of bitumen. In fact, in terms of the needle penetration depth, bitumen used for the research formally does not meet the requirements of either BND 60/90 or BND 40/60. At the same time, three of the four modifiers dramatically improve the viscous properties of bitumen, increasing the value of the needle penetration depth by two or more times.

Similarly, there is an improvement in extensibility and brittleness temperature. Thus, in accordance with the requirements of GOST 22245-90, the lower limit for extensibility at 0°C is set at 3.9 cm, and the use of modifiers increases this indicator for all the samples by about two times. The brittleness temperature for all the samples also decreases. The only indicator by which the properties of the modified bitumens deteriorate slightly is the softening temperature. This is probably due to the cracking of organic molecules and decrease in the average molecular weight of the bitumen composition. It is possible, however, to use the bitumens with a lower softening point in areas other than road construction. In addition, the possibility of creating complex modifiers using polymer molecules that will increase the softening temperature is known [13].

Thus, the joint pyrolysis of rubber crumb of used tires and vegetable oil under pressure results in the production of a nanostructured product compatible with bitumen. One of the possible directions of using the obtained nanostructured bitumen product (hereinafter referred to as NSBP) is its use for waterproofing underground parts of buildings, structures and communications, as well as for sealing expansion joints in underground parts. Recommendations for the prospective use of NSBP were formulated taking into account [14].

It seems promising to use NSBP in asphalt mastic compositions (NSBP-mastic), which can be applied in one or several layers in the form of mechanized or manual basting on concrete (reinforced concrete) or brick bases, forming a plastic plaster coating.

NSBP mastic is made from a mixture of NSBP emulsion paste with a powdered mineral filler. Various materials can be used as an emulsifier for the preparation of NSBP emulsion paste, for example, mineral powder, talc, chalk, clay, phosphogypsum, soot, cement, lime [15]. It should be noted that lime or lime-clay compositions will be most preferable as emulsifiers. Tripoli and diatomite are low-quality emulsifiers. To prepare NSBP-emulsions, only easily crushable low-cemented varieties of tripoli and diatomite can be suitable. In any case of using tripoli or diatomite, only unstable coarse pastes can be prepared,

therefore these emulsifiers are not recommended for the preparation of NSBP emulsion pastes. To prepare NSBP mastic, limestone or brick powders and fly ash from thermal power plants can be used as fillers. The use of up to 10% of Portland cement is allowed. It must be borne in mind that the use of fly ash is unacceptable in case of sulfate aggression of groundwater. Accordingly, cement in case of sulfate aggression must be sulfate-resistant. Water for the preparation of NSBP-emulsion pastes and NSBP-mastics must be suitable for the preparation of concrete (GOST 23732-2011).

The adhesion of NSBP-mastic applied to the concrete surface was tested by a peel test in accordance with [14]. The pull test was performed by applying a pull-off load to a 30×30 mm steel plate. The plate was glued to the surface of the applied mastic coating with thermoplastic adhesive. During the pull-off test, a breaking force of 60 N (6.7 N/cm²) was applied to the steel plate, which was held for 180 seconds, then the force was increased to 100 N (11.1 N/cm²), and after that the separation of the plate with mastic occurred after 40 seconds. Thus, the adhesion of NSBP mastic to a concrete base meets the requirements for asphalt mastic to waterproof underground parts of buildings and structures [14].

The obtained characteristics of NSBP-mastic make it possible to assume high performance characteristics typical for mastics with dispersed aggregates [16] and for an asphalt concrete binder [17]. An increase in the resistance of mastics to deformation, high rigidity and impact strength usually observed are associated with the appearance of a stable nanostructure of bituminous mastic [18, 19].

The results on the applicability of the obtained nano-modified bitumen are consistent with the results of other researchers proving the comparability of bitumens modified with rubber crumb processing products with a compound made from rubber waste [20].

CONCLUSION

The use of thermochemical pressure treatment of waste tire rubber allows producing a nanostructured modifier compatible with bitumen in a flow reactor.

The resulting nanostructured bitumen-containing product can be used as a binder in waterproofing mastics for insulating underground parts of buildings and structures. NSBP mixes well with an emulsifier, and the prepared mastic is easily applied to the surface to be insulated. Components for the manufacture of waterproofing mastic (clay, lime) are available and inexpensive. Waterproofing NSBP-mastics are quickly prepared directly at the construction site in the quantities required for application, which makes it possible to practically eliminate construction waste from waterproofing and does not have an additional burden on the environment.

REFERENCES

1. Socal da Silva L., de Camargo Forte M.M., de Alencastro Vignol L., Cardozo N.S.M. Study of rheological properties of pure and polymer-modified Brazilian asphalt binders. *Journal of Materials Science*. 2004; 39(2): 539–546. <https://doi:10.1023/b:jmsc.0000011509.84156.3b>
2. Polacco G., Berlincioni S., Biondi D., Stastna J., Zanzotto L. Asphalt modification with different polyethylene-based polymers. *European Polymer Journal*. 2005; 41(12): 2831–2844. <https://doi:10.1016/j.eurpolymj.2005.05.034>
3. Gotovtsev V.M., Shatunov A.G., Rumyantsev A.N., Sukhov V.D. Nanotechnology in the production of asphalt concrete. *Fundamental'nye issledovaniya*. 2013; 1 (1): 191–195. <https://fundamental-research.ru/ru/article/view?id=30925> (In Russian)
4. Klyuev S.V., Klyuev A.V. Man-made raw materials – effective filler for fibrobetons. *Uspekhi sovremennoi nauki*. 2015; 1: 33–35. (In Russian)
5. Romanov P.S., Pantelova Kh.M Application of nanotechnology in road construction in Russia. *Territoriya nauki*. 2016; 4: 63–67. (In Russian)
6. Tang N., Huang W., Xiao F. Chemical and rheological investigation of high-cured crumb rubber-modified asphalt. *Construct. Build. Mater.* 2016; 123: 847–854. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.07.131>
7. Boev E.V., Islamutdinova A.A., Aminova E.K. Obtaining the retainer for waterproofing road bitumens. *Nanotekhnologii v stroitel'stve = Nanotechnologies in Construction*. 2021; 13(5): 319–327. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2021-13-5-319-327> (In Russian)
8. Krasnovskikh M.P., Chudinov S.Yu., Slyusar' N.N., Pugin K.G., Vaisman Ya.I. Production of a nanostructured bitumen modifier in the processing of automotive tires. *Nanotekhnologii v stroitel'stve = Nanotechnologies in Construction*. 2022; 14 (6): 501–509. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2022-14-6-501-509> (In Russian)
9. Munera J.C., Ossa E.A. Polymer modified bitumen: Optimization and selection. *Materials & Design*. 2014; 62: 91–97. <https://doi.org/doi:10.1016/j.matdes.2014.05.009>
10. Gordeeva I.V., Mel'nikov D.A., Gorbatova V.N., Reznichenko D.S., Naumova Yu.A. Study of the Effect of the Modification Process on the Group Composition of Bitumen and Modifiers by Fourier-IR Spectroscopy. *Tonkie khimicheskie tekhnologii*. 2020; 15 (2): 56–66. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2020-15-2-56-66> (In Russian)
11. Nikol'skii V.G., Dudareva T.V., Krasotkina I.A., Zvereva U.G., Bekeshev V.G., Rochev V.Ya., Kaplan A.M., Chekunaev N.I., Vnukova L.V., Styrikovich N.M., Gordeeva I.V. Development and properties of new nanomodifiers for pavement. *Khimicheskaya fizika*. 2014; 33 (7): 87–93. (In Russian)
12. Behnood A., Modiri Gharehveran M. Morphology, Rheology and Physical Properties of Polymer-Modified Asphalt Binders. *European Polymer Journal*. 2019; 112: 766–791. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2018.10.049>
13. Bosnik V., Vaisman Y., Ketov A., Krasnovskikh M., Rudakova L. Promising Areas for Producing Bitumen-like Materials Based on Synthetic Polymers Waste. *Ecology and Industry of Russia*. 2020; 24(5): 34–39. <https://doi.org/10.18412/1816-0395-2020-5-34-39> (In Russian)
14. P 13-73 VNIIG Rukovodstvo po ustroistvu kholodnoi asfal'tovoi gidroizolyatsii i bezrulonnykh krovей'. Energiya; 1973. (In Russian)
15. Tyrtshov Yu.P., Pechenyi B.G., Kurbatov V.L., Eshchenko A.I. Optimization of compositions, technologies for preparing bitumen pastes and mastics. *Stroitel'nye materialy*. 2013; 1: 70–72. (In Russian)
16. Chen M., Javilla B., Hong W., Pan C., Riara M., Mo L., Guo M. Rheological and Interaction Analysis of Asphalt Binder, Mastic and Mortar. *Materials*. 2019; 12: 128. <https://doi.org/10.3390/ma12010128>
17. Malyanova L.I Modified asphalt concrete with limestone crushing waste in road garments. *Stroitel'nye materialy*. 2018; 7: 24–27. <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2018-761-7-24-27> (In Russian)
18. Liu Z., Wang H., Gong X., Cui P., Wei H. Stiffening and Toughening of Asphalt Mastic Induced by Bitumen–Mineral Selective Molecular Adsorption and Nanostructural Reconstruction. *Sustainability*. 2023; 15: 4398. <https://doi.org/10.3390/su15054398>
19. Dong Z., Liu Z., Wang P., Gong X. (2017). Nanostructure characterization of asphalt-aggregate interface through molecular dynamics simulation and atomic force microscopy. *Fuel*; 189: 155–163. <https://doi:10.1016/j.fuel.2016.10.077>
20. Carpani C., Bocci E., Prosperi E., Bocci M. Evaluation of the rheological and performance behaviour of bitumen modified with compounds including crumb rubber from waste tires. *Construction and Building Materials*. – 2022; 361: 129679. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.129679>

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS:

Aleksandr A. Ketov – Dr. Sci. (Eng.), Professor, Perm National Research Polytechnic University, Perm, Russia,
alexander_ketov@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-5472-2194>

Marina P. Krasnovskikh – Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor, Perm State National Research University, Perm, Russia,
krasnovskih@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-5187-5590>

Elena V. Kalinina – Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor, Perm National Research Polytechnic University, Perm, Russia,
kalininaelena1@rambler.ru, <https://orcid.org/0000-0001-6965-4895>

Vadim G. Ofrikhter – Dr. Sci. (Eng.), Associate Professor, Perm National Research Polytechnic University, Perm, Russia,
ofrikhter@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-0803-2392>

Daniil A. Tatiannikov – Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor, Perm National Research Polytechnic University, Perm, Russia,
danco777@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-9494-2546>

CONTRIBUTION OF THE AUTHORS

Aleksandr A. Ketov – scientific supervision; development of the concept and research methodology.

Marina P. Krasnovskikh – conducted the experiments and visualized the data.

Elena V. Kalinina – provided literature resources and analysis, funding acquisition.

Vadim G. Ofrikhter – writing of the draft text, drawing up the final conclusions.

Daniil A. Tatiannikov – conducted experimental work, collected and systematized experimental data.

The authors declare no conflict of interests.

The article was submitted 04.05.2023; approved after reviewing 26.05.2023; accepted for publication 30.05.2023.

Обзорная статья

УДК 665.775

<https://doi.org/10.15828/2075-8545-2023-15-3-267-273>

CC BY 4.0

Влияние наноструктурного модификатора из автомобильных покрышек на потребительские свойства битума

Александр Анатольевич Кетов^{1*} , Марина Павловна Красновских^{1,2} , Елена Васильевна Калинина¹ ,
Вадим Григорьевич Офрихтер¹ , Даниил Андреевич Татьянников¹ 

¹ Пермский национальный исследовательский политехнический университет, Пермь, Россия

² Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

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

АННОТАЦИЯ: Введение. Крекинг резины отработанных покрышек совместно с органическими растворителями приводит к девулканизации резины и диспергированию материала до наноразмерных частиц. Процесс может быть осуществлен в проточном реакторе. Полученные наномодификаторы совместимы с битумом и предсказуемо изменяют технические характеристики битумного вяжущего. Предложены различные практические решения по использованию полученных модифицированных битумных вяжущих в дорожном строительстве и для укрепления грунтов. **Методы и материалы.** Предложено использовать метод совместного с органическими растворителями крекинга резины для получения наноструктурного модификатора битума. Полученный наноструктурный модификатор исследован методами анализа размеров наночастиц и растворимости в толуоле. Для битумных вяжущих, полученных с применением наномодификаторов, определены стандартные для битумов характеристики, такие как глубина проникновения иглы, температура размягчения, температура хрупкости и растяжимость. **Результаты и обсуждение.** Установлено, что в ходе предложенного процесса образуется наноструктурный модификатор, совместимый с битумом. Показано, что добавление наномодификатора к битуму позволяет направленно изменять свойства получаемого битумного вяжущего, улучшает потребительские свойства битумного вяжущего и расширяет области его применения. Предлагается применить полученный продукт для гидроизоляции подземных частей зданий и сооружений в составе гидроизоляционных мастик. **Заключение.** Совместный с органическими растворителями крекинг резины в проточном реакторе позволяет получить наноструктурный модификатор, совместимый с битумом. Полученный продукт обладает улучшенными свойствами в сравнении с исходным битумом, что расширяет область его применения. Предлагается применение полученного продукта для изготовления гидроизоляционных мастик. Предложенные технические решения позволяют снизить экологическую нагрузку отходов автомобильных покрышек.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: наноструктурный модификатор, битум, автомобильные покрышки.

БЛАГОДАРНОСТИ: Исследования выполнены при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках проекта № FSNM-2020-0024 «Разработка научных основ экологически чистых и природо-подобных технологий и рационального природопользования в области добычи и переработки углеводородного сырья».

ДЛЯ ЦИТИРОВАНИЯ: Кетов А.А., Красновских М.П., Калинина Е.В., Офрихтер В.Г., Татьянников Д.А. Влияние наноструктурного модификатора из автомобильных покрышек на потребительские свойства битума // Нанотехнологии в строительстве. 2023. Т. 15, № 3. С. 267–273. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2023-15-3-267-273>. – EDN: FVJYXA.

ВВЕДЕНИЕ

Оптимизация и выбор подходящих материалов для конкретных применений долгое время были главными целями инженеров по обработке материалов и проектированию по всему миру. Битумы, модифицированные полимерами, не являются ис-

ключением. Исследования показали, что добавление полимеров к битуму с целью получения бинарных [1] или многокомпонентных смесей [2] может улучшить конечные свойства модифицированных битумов, обеспечивая материалы с улучшенными свойствами для применений, где чистый битум сам по себе не будет работать должным образом.

© Кетов А.А., Красновских М.П., Калинина Е.В., Офрихтер В.Г., Татьянников Д.А., 2023

Вопрос использования наномодификаторов битумов для производства асфальтобетона в конечном счете обусловлен экономической целесообразностью [3]. С одной стороны, при стоимости модификатора выше стоимости битума замена части битума модификатором является экономически необоснованной. Но, с другой стороны, результатом воздействия наномодификаторов обычно является повышение технических и эксплуатационных свойств асфальтобетона.

Поэтому использование резиновой крошки, получаемой из отработанных покрышек для производства наномодификаторов битума, имеет не только экономический, но и экологический эффект. Так, известный модификатор «Унирем» получают в роторном диспергаторе, при этом происходит не только измельчение материала, но и частичная девулканизация резины [4, 5]. В общем случае повышение температуры и удельной поверхности резиновой крошки при синтезе модифицированного битума ведет к частичному разложению резиновой крошки в асфальтобетонной матрице и улучшению потребительских характеристик продукта [6].

Направленный химический синтез наномодификаторов представляется более перспективным вследствие невысоких удельных механических затрат и возможности высокой производительности. Закрепитель битума класса дициандиаминов при различных соотношениях придает модифицированному продукту эластичность и повышенную устойчивость к размягчению при увеличении температуры и обладает полимерно-вязущими свойствами, обеспечивающими высокое сцепление с основой дорожного покрытия и стойкость к агрессивным климатическим условиям за счет образования нанодисперсной структуры битума типа «золь-гель» [7].

Использование термохимической обработки под давлением резины отработанных покрышек в присутствии кислородсодержащего масла позволяет получитьnanoструктурированный продукт, совместимый с битумом для дальнейшего использования полученного модификатора в производстве асфальтобетона [8]. Предложенный метод переработки отработанных покрышек позволяет снизить экологическую нагрузку на окружающую среду вследствие безопасной утилизации покрышек и отсутствия опасных выбросов.

МЕТОДЫ И МАТЕРИАЛЫ

В качестве резины отработанных покрышек использовали резиновую крошку фракции 1–3 мм производства ООО «Буматика».

Размер образующихся частиц определяли анализатором Zetasizer Nano фирмы Malvern (Великобритания).

Совместимость полученных продуктов с битумом определяли по растворимости в толуоле согласно ГОСТ 20739-75. «Битумы нефтяные. Метод определения растворимости».

Характеристики полученных битумных вяжущих определяли по стандартным методикам: температуру размягчения – методом «Кольцо и Шар» по ГОСТ 33142-2014; определение глубины проникновения иглы – по ГОСТ 33136-2014; определение температуры хрупкости по Фраасу – по ГОСТ 33143-2014 и определение растяжимости – по ГОСТ 33138-2014. Для проведения анализов использовали оборудование: прибор КИШ 20-2200 (изготовитель: Infra Test Pruftechnic GmbH, Brackenheim, Germany); электропечь низкотемпературная лабораторная SNOL 58/350 (производитель: АВ «Амега», Литва); автоматический пенетрометр (изготовитель: Infra Test Pruftechnic GmbH, Brackenheim, Germany); аппарат автоматический для определения температуры хрупкости нефтебитумов (изготовитель: АО БСКБ «НЕФТЕХИМАВТОМАТИКА»); дуктилометр (изготовитель: Infra Test Pruftechnic GmbH, Brackenheim, Germany); термометр контактный цифровой ТК-5.06.

Для осуществления процесса была изготовлена установка, представляющая собой последовательно соединенные горизонтально расположенные одношнековый экструдер и трубчатый реактор, работающие в проточном режиме. Экструдер и реактор снабжены независимыми электропечами. Применили два типа органических растворителей. Кислородсодержащим растворителем было выбрано подсолнечное нерафинированное масло марки «Благо», бескислородным растворителем – мазут топочный малозольный по ГОСТ 10585-2013.

Условия синтеза модификаторов приведены в табл. 1.

Во всех случаях время пребывания в экструдере реакционной массы составляло 15 минут, в реакторе – 45 минут.

Для приготовления образцов модифицированного битума использовали битум с показателями, определенными по ГОСТ 22245-90 и представленными в табл. 2.

Оптимизация состава и свойств смеси может быть достигнута с помощью экспериментального процесса проектирования смеси. Доказано [9], что такого рода процедуры полезны для установления взаимосвязей между типом модификаторов полимеров и ожидаемыми свойствами модифицированного битума. Сущность метода заключается в определении функций отклика, характеризующих свойства битумов, от параметров синтеза добавки. Предполагается стандартное содержание добавки в 20 масс.%.

Таблица 1
Условия синтеза модификаторов

№ п/п	Органический растворитель	Доля растворителя в композиции с резиной, масс.%	Температура экструдера, °C	Температура реактора, °C
M1	Растительное масло	33	300	400
M2	Растительное масло	18	300	400
M3	Мазут	33	300	380
M4	Мазут	33	300	400

Таблица 2
Характеристики исходного битума и требования по ГОСТ к БНД 60/90 и БНД 40/60

Наименование показателей	Исследованный битум нефтяной дорожный БНД	Требования по ГОСТ 22245-90 к БНД 60/90	Требования по ГОСТ 22245-90 к БНД 40/60
Глубина проникновения иглы, 0,1 мм, при температуре 25°C, мм	55	61–90 не менее 20	40–60 не менее 13
Температура размягчения по кольцу и шару, °C	50	не ниже 47	не ниже 51
Растяжимость не менее, при температуре 0°C, см	3,9	не менее 3,5	не нормируется
Температура хрупкости, °C	–20	не выше –15	не выше –12

Условия синтеза наноструктурированного битумного продукта

Для приготовления наноструктурированного битумного продукта модификатор в количестве 20 масс.% добавляли при перемешивании в битум при температуре 220°C и выдерживали при перемешивании в течение 30 минут. В результате получено четыре образца наноструктурированного битумного продукта (НСБП), имеющих далее соответствующие обозначения НСБП-1 – НСБП-4.

Условия синтеза НСБП-мастики

Для проверки применимости предложенного направления использования полученного НСБП была приготовлена и нанесена на бетонное основание НСБП-мастика. Мастика была изготовлена на основе известково-глинистой эмульсионной пасты состава: НСБП-4 – 50%; глина – 7%; известь – 7%; вода – 36%. Глина и известь были смешаны в сухом виде в соотношении 1:1, а затем в сухую известково-глиняную смесь (эмультгатор) при постоянном перемешивании постепенно добавлялось требуемое количество нагретой воды до достижения смесью консистенции густой сметаны. Время приготовления пасты составило 2 мин. Перемешивание компонентов осуществлялось электромиксером. НСБП-мастика была приготовлена путем перемешивания готовой эмульсионной пасты и нагретой НСБП. НСБП добавлялась в смесь известково-глинистого эмульгатора

ра с водой постепенно, до загустевания смеси, затем добавлялась вода, и операция повторялась до полной загрузки компонентов эмульсионной пасты. Время приготовления мастики составило 5 мин.

Для проверки применимости предложенного направления использования полученного НСБП была приготовлена и нанесена на бетонное основание НСБП-мастика. Мастика была изготовлена на основе известково-глинистой эмульсионной пасты. С целью улучшения сцепления НСБП-мастики бетонное основание перед нанесением гидроизоляционного состава было огрунтовано праймером из смеси НСБП с бензином. После нанесения праймера поверхность была полностью просушена. Готовность поверхности к нанесению мастики была проконтролирована чистой белой салфеткой, на которой не осталось следов после приложения ее к огрунтованной поверхности.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для определения совместимости модификаторов с битумом исследовали растворимость модификаторов в толуоле. Полученные результаты представлены в табл. 3.

Исходя из вышеописанных предположений о крекинге полимерных молекул и девулканизации трехмерной структуры резины, можно предположить, что непрерывная трехмерная структура резины разрушается в ходе термохимического воздействия до частиц молекулярного и коллоидного размера. Эти предпо-

Таблица 3
Растворимость модификаторов битума в толуоле

Образец	Доля вещества, нерастворимого в толуоле, масс. %
M1	45,12
M2	28,21
M3	21,13
M4	33,63

ложения были подтверждены определением размера частиц в растворе толуола. Кривые распределения размеров частиц в растворах образцов модификатора представлены на рис. 1.

Очевидно, что термохимическая обработка приводит к глубокому крекингу полимерной композиции резины, в результате чего не только разрушается трехмерная структура вулканизированной резины, но и происходит образование преимущественно низкомолекулярных соединений, растворимых в толуоле. Нерастворимые в толуоле компоненты композиций представляют собой наноразмерные частицы размером менее 1 мкм с преимущественными размерами 200–800 нм. Нерастворимая в толуоле часть модификатора по своему химическому строению может представлять собой как неорганические добавки в исходной композиции, такие как сажа, оксиды кремния и магния, так и остатки резины, в которых при вулканизации образовалась наиболее устойчивая трехмерная структура. При любом из этих вариантов нерастворимые в толуоле, а значит и в битуме частицы представляют собой гете-

рогенные включения коллоидного типа и не могут препятствовать смешению модификатора с битумом и созданию однородной композиции.

Для проверки этого предположения были изготовлены модифицированные битумы и определены их основные потребительские характеристики. Результаты представлены в табл. 4 в сравнении с изменениями свойств по отношению к исходному битуму.

Для сравнения свойств модификаторов с необработанной резиновой крошкой был дополнительно приготовлен образец с 20 масс.% резиновой крошки в исходном битуме по стандартной для модификаторов методике. Однако определить основные характеристики полученного модифицированного резиновой крошки битума по ГОСТ 22245-90 оказалось невозможно: при нагреве пробы вяжущего до 160°C однородного жидкого состояния не было достигнуто, также не представлялось возможным профильтровать пробу через сито 0,7 мм. Таким образом, очевидно, что резиновая крошка в исходном виде не может рассматриваться как модификатор битумов.

По уровню термохимического воздействия описываемый метод превосходит известный метод высокотемпературного сдвигового измельчения [10, 11], при котором доказана диффузия ароматических углеводородов из битумной составляющей в частицы модификаторов, а соединений серы – из частиц модификаторов в битум. Поэтому предложенный метод термохимического крекинга приводит к усилиению таких видов взаимной диффузии и созданию более однородной композиции. Следует отметить, что именно плохая растворимость полимерных модификаторов в битумной матрице считается основным недостатком большинства полимерных добавок [12].

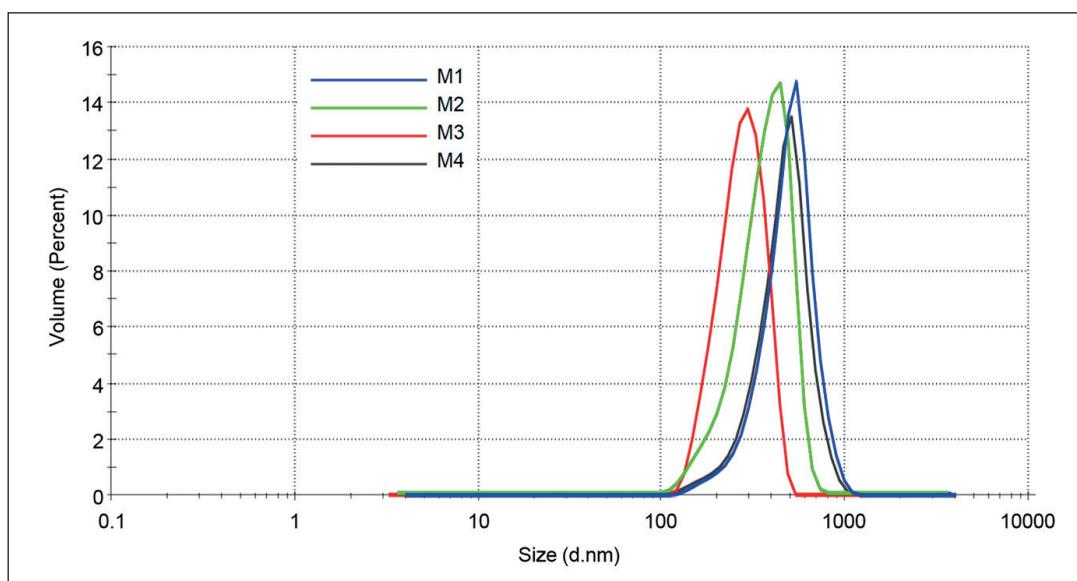


Рис. 1. Кривые распределения размеров частиц в растворах образцов модификатора

Таблица 4

Характеристики модифицированных битумов по ГОСТ в сравнении с соответствующими характеристиками исходного битума

Показатель	МБ1 (по отношению к исходному битуму)	МБ2 (по отношению к исходному битуму)	МБ3 (по отношению к исходному битуму)	МБ4 (по отношению к исходному битуму)
Глубина проникания иглы 0,1 мм при 25°C, мм	41 (-14)	191 (+136)	139 (+84)	152 (+97)
Температура размягчения по кольцу и шару, °C	36 (-14)	43 (-7)	47 (-3)	44 (-6)
Растяжимость при 0°C, см	11,6 (+7,7)	10,5 (+6,6)	9,8 (+5,9)	10,1 (+6,2)
Температура хрупкости, °C,	-31 (-11)	-26 (-6)	-26 (-6)	-29 (-9)

Поэтому снятие этого ограничения можно однозначно характеризовать как важное преимущество предлагаемого метода.

Для исследованных модификаторов битума наиболее очевидным выводом является факт, что все полученные модификаторы улучшают потребительские свойства битума. Действительно, для исследований применяли битум, который по глубине проникновения иглы формально не удовлетворяет требованиям ни к БНД 60/90, ни к БНД 40/60. При этом три из четырех модификаторов резко улучшают вязкие свойства битума, увеличивая значение глубины проникновения иглы в два и более раз.

Аналогично происходит улучшение показателей растяжимости и температуры хрупкости. Так, в соответствии с требованиями ГОСТ 22245-90 устанавливается нижний предел по растяжимости при 0°C в 3,9 см, а применение модификаторов увеличивает этот показатель для всех образцов примерно в два раза. Для всех образцов снижается и температура хрупкости. Единственный показатель, по которому свойства модифицированных битумов незначительно ухудшаются, это температура размягчения. Вероятно, это связано с крекингом органических молекул и снижением средней молекулярной массы битумной композиции. Однако возможно применение битумов с пониженной температурой размягчения в иных областях, помимо дорожного строительства. Кроме того, известна возможность создания комплексных модификаторов с применением полимерных молекул, которые будут повышать температуру размягчения [13].

Таким образом, совместный пиролиз под давлением резиновой крошки отработанных покрышек и растительного масла приводит к получению наноструктурированного продукта, совместимого с битумом. Одним из возможных направлений использования полученного наноструктурированного битумного продукта (далее по тексту НСБП) явля-

ется его применение для гидроизоляции подземных частей зданий, сооружений и коммуникаций, а также для герметизации деформационных швов в подземных частях. Рекомендации по перспективному использованию НСБП были сформулированы с учетом [14].

Перспективным видится использование НСБП в составах асфальтовых мастик (НСБП-мастик), которые можно наносить в один или несколько слоев в виде механизированного или ручного намета на бетонные (железобетонные) или кирпичные основания, формируя пластичное штукатурное покрытие.

НСБП-мастику изготавливают из смеси НСБП-эмulsionционной пасты с порошкообразным минеральным наполнителем. В качестве эмульгатора для приготовления НСБП-эмulsionционной пасты могут применяться различные материалы, например, минеральный порошок, тальк, мел, глина, фосфорит, сажа, цемент, известь [15]. При этом необходимо отметить, что наиболее предпочтительными в качестве эмульгаторов будут известковые или известково-глинистые составы. Трепел и диатомит являются низкокачественными эмульгаторами. Для приготовления НСБП-эмulsionий могут быть пригодны только легко поддающиеся дроблению малосцементированные разновидности трепела и диатомита. В любом случае с использованием трепела или диатомита могут быть приготовлены лишь малоустойчивые крупнодисперсные пасты, поэтому эти эмульгаторы не рекомендуются для приготовления НСБП-эмulsionционных паст. В качестве наполнителей для приготовления НСБП-мастик возможно использование известнякового или кирпичного порошков и золы-уноса ТЭЦ. Допускается применение до 10% портландцемента. Необходимо иметь в виду, что применение золы-уноса недопустимо при сульфатной агрессии грунтовых вод. Соответственно, цемент при сульфатной агрессии должен быть сульфатостойким. Вода для приготовления НСБП-эмulsionционных паст и НСБП-

ПРИМЕНЕНИЕ НАНОМАТЕРИАЛОВ И НАНОТЕХНОЛОГИЙ В СТРОИТЕЛЬСТВЕ

мастика должна быть пригодна для приготовления бетона (ГОСТ 23732-2011).

Адгезия нанесенной на бетонную поверхность НСБП-мастики была проверена испытанием на отрыв в соответствии с [14]. Испытание на отрыв было выполнено путем приложения выдергивающей нагрузки к стальной пластине 30×30 мм. Пластина была приклеена к поверхности нанесенного мастичного покрытия термопластичным kleem. В ходе испытаний на отрыв к стальной пластине было приложено выдергивающее усилие 60 Н (6,7 Н/см²), которое было выдержано в течение 180 сек, затем усилие было увеличено до 100 Н (11,1 Н/см²), после чего отрыв пластины с мастью произошел через 40 сек. Таким образом, адгезия НСБП-мастики к бетонному основанию соответствует требованиям, предъявляемым к асфальтовым мастикам для гидроизоляции подземных частей зданий и сооружений [14].

Полученные характеристики НСБП-мастики позволяют предполагать высокие эксплуатационные характеристики, характерные для мастики с дисперсными заполнителями [16] и типичные для асфальтобетонного вяжущего [17]. Обычно наблюдаемое увеличение в устойчивости мастики к деформации, высокую жесткость и ударную вязкость связывают с возникновением стабильной наноструктуры битумной мастики [18, 19].

Полученные результаты о применимости полученного наномодифицированного битума согласуются с результатами других исследователей, доказывающих сопоставимость битумов, модифицированных продуктами переработки резиновой крошки с компаундом, изготовленным из отходов каучука [20].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Использование термохимической обработки под давлением резины отработанных покрышек позволяет в проточном реакторе производить наноструктурированный модификатор, совместимый с битумом.

Полученный наноструктурированный битумо-содержащий продукт может применяться в качестве связующего в гидроизоляционных мастиках для изоляции подземных частей зданий и сооружений. НСБП хорошо смешивается с эмульгатором, а приготовленная мастика легко наносится на изолирующую поверхность. Компоненты для изготовления гидроизоляционной мастики (глина, известь) доступны и недороги. Гидроизоляционные НСБП-мастики быстро готовятся непосредственно на стройплощадке в требуемых для нанесения количествах, что позволяет практически исключить строительные отходы от гидроизоляции и не оказывать дополнительной нагрузки на окружающую среду.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Socal da Silva L., de Camargo Forte M. M., de Alencastro Vignol L., Cardozo N. S. M. Study of rheological properties of pure and polymer-modified Brazilian asphalt binders. *Journal of Materials Science*. 2004; 39(2): 539–546. <https://doi:10.1023/b:jmsc.0000011509.84156.3b>
2. Polacco G., Berlincioni S., Biondi D., Stastna J., Zanzotto L. Asphalt modification with different polyethylene-based polymers. *European Polymer Journal*. 2005; 41(12): 2831–2844. <https://doi:10.1016/j.eurpolymj.2005.05.034>
3. Готовцев В.М., Шатунов А.Г., Румянцев А.Н., Сухов В.Д. Нанотехнологии в производстве асфальтобетона // Фундаментальные исследования. 2013. № 1–1. С. 191–195. <https://fundamental-research.ru/ru/article/view?id=30925>
4. Клюев С.В., Клюев А.В. Техногенное сырье – эффективный заполнитель для фибробетонов // Успехи современной науки. 2015. № 1. С. 33–35.
5. Романов П.С., Пантелова Х.М. Применение нанотехнологий в дорожном строительстве в России // Территория науки. 2016. № 4. С. 63–67.
- 6 Tang N., Huang W., Xiao F. Chemical and rheological investigation of high-cured crumb rubber-modified asphalt. *Construct. Build. Mater.* 2016; 123: 847–854. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.07.131>
7. Боев Е.В., Исламутдинова А.А., Аминова Э.К. Получение закрепителя для гидроизоляционных дорожных битумов // Нанотехнологии в строительстве. 2021. Т. 13, № 5. С. 319–327. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2021-13-5-319-327>
8. Красновских М.П., Чудинов С.Ю., Слюсарь Н.Н., Пугин К.Г., Вайсман Я.И. Производство наноструктурного модификатора битумов при переработке автомобильных покрышек // Нанотехнологии в строительстве. 2022. Т. 14, № 6. С. 501–509. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2022-14-6-501-509>
9. Munera J. C., Ossa E. A. Polymer modified bitumen: Optimization and selection. *Materials & Design*. 2014; 62: 91–97. <https://doi.org/doi:10.1016/j.matdes.2014.05.009>

ПРИМЕНЕНИЕ НАНОМАТЕРИАЛОВ И НАНОТЕХНОЛОГИЙ В СТРОИТЕЛЬСТВЕ

10. Гордеева И.В., Мельников Д.А., Горбатова В.Н., Резниченко Д.С., Наумова Ю.А. Исследование влияния процесса модификации на групповой состав битума и модификаторов методом Фурье-ИК спектроскопии // Тонкие химические технологии. 2020. 15(2). С. 56–66. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2020-15-2-56-66>
11. Никольский В. Г., Дударева Т. В., Красоткина И. А., Зверева У. Г., Бекешев В. Г., Рочев В. Я., Каплан А. М., Чекунаев Н. И., Внукова Л. В., Стырикович Н. М., Гордеева И. В. Разработка и свойства новых наномодификаторов для дорожного покрытия // Химическая физика. 2014. Т 33, № 7. С. 87–93.
12. Behnood A., Modiri Gharehveran M. Morphology, Rheology and Physical Properties of Polymer-Modified Asphalt Binders. *European Polymer Journal*. 2019; 112: 766–791. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2018.10.049>
13. Босник В.Б., Вайсман Я.И., Кетов А.А., Красновских М.П., Рудакова Л.В. Перспективные направления получения битумоподобных материалов на основе отходов синтетических полимеров // Экология и промышленность России. 2020. Т. 24, № 5. С. 34–39. <https://doi.org/10.18412/1816-0395-2020-5-34-39>
14. Руководство по устройству холодной асфальтовой гидроизоляции и безрулонных кровель: П 13-73 ВНИИГ. Энергия, 1973. 76 с.
15. Тыртышов Ю.П., Печеный Б.Г., Курбатов В.Л., Ещенко А.И. Оптимизация составов, технологии приготовления битумных паст и мастика // Строительные материалы. 2013. № 1. С. 70–72.
16. Chen M., Javilla B., Hong W., Pan C., Riara M., Mo L., Guo M. Rheological and Interaction Analysis of Asphalt Binder, Mastic and Mortar. *Materials*. 2019; 12: 128. <https://doi.org/10.3390/ma12010128>
17. Малянова Л.И. Модифицированный асфальтобетон с отходами дробления известняков в дорожных одеждах // Строительные материалы. 2018. № 7. С. 24–27. <https://10.31659/0585-430X-2018-761-7-24-27>
18. Liu Z., Wang H., Gong X., Cui P., Wei H. Stiffening and Toughening of Asphalt Mastic Induced by Bitumen–Mineral Selective Molecular Adsorption and Nanostructural Reconstruction. *Sustainability*. 2023; 15: 4398. <https://doi.org/10.3390/su15054398>
19. Dong Z., Liu Z., Wang P., Gong X. (2017). Nanostructure characterization of asphalt-aggregate interface through molecular dynamics simulation and atomic force microscopy. *Fuel*; 189: 155–163. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.10.077>
20. Carpani C., Bocci E., Prosperi E., Bocci M. Evaluation of the rheological and performance behaviour of bitumen modified with compounds including crumb rubber from waste tires. *Construction and Building Materials*. – 2022; 361: 129679. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.129679>

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ:

Кетов Александр Анатольевич – доктор технических наук, профессор, Пермский национальный исследовательский политехнический университет, г. Пермь, Россия, alexander_ketov@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-5472-2194>

Красновских Марина Павловна – кандидат технических наук, доцент, Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия, krasnovskih@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-5187-5590>

Калинина Елена Васильевна – кандидат технических наук, доцент, Пермский национальный исследовательский политехнический университет, г. Пермь, Россия, kalininaelena1@rambler.ru, <https://orcid.org/0000-0001-6965-4895>

Офрихтер Вадим Григорьевич – доктор технических наук, доцент, Пермский национальный исследовательский политехнический университет, г. Пермь, Россия, ofrikhter@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-0803-2392>

Татьянников Даниил Андреевич – кандидат технических наук, доцент, Пермский национальный исследовательский политехнический университет, г. Пермь, Россия, danco777@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-9494-2546>

ВКЛАД АВТОРОВ

Кетов А.А. – научное руководство; разработка концепции и методологии исследования.

Красновских М.П. – проведение экспериментов и визуализация полученных данных.

Калинина Е.В. – обеспечение литературными ресурсами и анализ литературы, привлечение финансирования.

Офрихтер В.Г. – написание исходного текста статьи, составление итоговых выводов.

Татьянников Д.А. – проведение экспериментальной работы, сбор и систематизация экспериментальных данных.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Статья поступила в редакцию 04.05.2023; одобрена после рецензирования 26.05.2023; принятая к публикации 30.05.2023.

Acoustooptic shutter for glass units

Olga A. Denisova 

Ufa State Petroleum Technological University, Ufa, Russia

Corresponding author: e-mail: denisovaolga@bk.ru

ABSTRACT: Introduction. The use of liquid crystals is attractive for solving technical problems when creating a new generation of monitors, pressure sensors, seismic activity, determining the level of dry or liquid media, indicators of the concentration of harmful substances due to the small size of devices, low power consumption, simple design, low cost, and easy controllability of liquid crystals by various external fields. Under the action of mechanical shear, the liquid crystal layer is deformed, as a result of which surface polarization occurs. The purpose of the research is to conduct an experimental study of the effect of an electric field on flexopolarization occurring in a thin layer of a liquid crystal to create an acousto-optic shutter. **Materials and methods.** Nematic liquid crystals 10 – 100 μm thick with homeotropic orientation of molecules were used as materials: n – methoxybenzylidene n – butylaniline; 4 – octyl – 4 – cyanobiphenyl; nitrophenyloctyloxybenzoate; cyanophenyl ester of heptylbenzoic acid. **Methods.** The experimental setup consisted of a charge-sensitive amplifier with a high input resistance of 10 G Ω and a selective amplifier (2 M Ω). The design of the amplifier made it possible to apply a constant voltage of up to 100 V to its input, as well as linear and synchronous signal detections, which were then fed to the ADC that recorded them. **Results and discussion.** The behavior of charges induced on the surface of a liquid crystal due to internal mechanisms of molecular-orientation polarization was considered as a function of the magnitude and direction of the external electric field. For this, a liquid-crystal layer (MBBA) was placed in an electric field. The dependences of the first $U_{1\omega}$ and second $U_{2\omega}$ harmonics, when a positive potential is applied to a deformable plate, reach lower values than with a negative one. The electric field at a positive potential stabilizes the molecules of the polarized layer, and at a negative potential it makes it less stable, which leads in one case to a decrease in the slope angle on the surface, and in the other to an increase, which leads to an increase in the second harmonic. Under weak boundary conditions, a polar deformation occurs in the bulk of the NLC. When the field is applied to the homeotropic layer of NLC (CPEHBA), the value of the second harmonic $U_{2\omega}$ increases linearly from the voltage U_c up to the achievement of "saturation", which is due to an increase in the stabilizing dielectric moment over the viscoelastic one. At low fields ($E \leq 10^4 \text{ V/cm}$), the value of $U_{2\omega}$ first increases and then decreases due to an increase in the tilt angle of the director relative to the normal to the surface. At low polarizing voltages $U_c \leq 15 \text{ V}$ (CPEHBA) dependence $U_{1\omega}$ is approximated by a power function of the U_c^3 type, at $U_c > 15 \text{ V}$ the second harmonic $U_{2\omega}$ depends as U_c^{-1} . At low bias voltages, the position of the minima of the values of the first $U_{1\omega}$ and second $U_{2\omega}$ harmonics (for MBBA and CPEHBA) does not coincide with the zero point along the abscissa at $U_c = 0$. The harmonics $U_{1\omega}$ and $U_{2\omega}$ have a maximum when a positive potential is applied to the moving electrode. In the region of positive displacement voltages, the molecules stabilize, while at negative voltages, the molecules are less resistant to orientational perturbations. The value of the second harmonic $U_{2\omega}$ sharply decreases with the perturbation frequency. **Conclusion.** The obtained research results can be used in the development of pressure sensors, seismic sensors for buildings and structures, light modulators, as well as an acoustooptic switch for glass units.

KEYWORDS: liquid crystals, flexoelectric effect, acoustooptic effect, flexoelectric polarization, orientational transition, optical switch.

FOR CITATION: Denisova O.A. Acoustooptic shutter for glass units. *Nanotechnologies in construction*. 2023; 15(3): 274–284. <https://doi.org/10.15828/20758545-2023-15-3-274-284>. – EDN: DUYMVK.

INTRODUCTION

Despite the variety of existing liquid crystal (LC) devices, scientists around the world continue to search for solutions to scientific theoretical and experimental problems, engineering projects to develop new generation information display systems, as well as optical devices. The use of liquid crystals is attractive in this sense due to

the small size of devices, low power consumption, simplicity of design, low cost, easy controllability of liquid crystals by various external fields (mechanical, electrical, magnetic, thermal).

Liquid crystals are used as a matrix for doping with various nanoagents [1, 2] using the guest-host effect, which change the physical and chemical properties of the working substance. There is a search for options for the

quality of the surface of the electrodes and their processing for the creation of light filters, light intensity regulators, light-oriented lenses [3], the simultaneous influence of, for example, electric and magnetic fields is being studied [4]. In paper [5], the formation of a molecular crystal in the volume of an nematic liquid crystal (NLC) in the vicinity of the *p-n* junction was considered, the birefraction of which can be controlled by an electric field. Researchers are looking for new piezoelectric materials and effects to create sensors, transducers, and frequency controllers [6]. The article [7] theoretically studies the conditions for the formation of spatially modulated phases due to the action of a flexi pair in condensed media and liquid crystals. Computer modeling has shown common features of ferroics and liquid crystals. In both substances, spatially modulated structures are formed. Similar properties will give more opportunities in terms of the practical use of these substances. The authors of papers [8, 9] studied the direct flexoelectric effect in the vicinity of the phase transition from the nematic phase to the isotropic one, as well as the parameters affecting the nature of the flexoelectric polarization. In [10], the authors studied the orientational instability of a liquid crystal director in a flat flexoelectric cell in a constant electric field applied normally to the cell surface. It has been found that under a quadratic action of an electric field, the orientational instability is threshold, but non-threshold under a linear action. Using the elastic properties of LC and introducing additives into its volume, the relationship between flexoelectricity and mechanotransduction was studied [11]. Liquid crystals are used in the search for solutions to a number of applied and fundamental problems [12–37], which is justified by the economic and technological components.

Thus, the analysis of scientific works of recent years shows an interest in the issue of studying the phenomena and effects associated with flexoelectricity in liquid crystals and in materials similar in properties. Under the

action of mechanical shear, the liquid crystal layer is deformed, as a result of which surface polarization occurs. This paper presents the results of an experimental study of the effect of an electric field on this surface polarization. The article is devoted not only to the study of flexoelectricity in condensed media, but it is also proposed to use the flexoelectric effect to create an acoustooptic switch based on liquid crystals for double-glazed windows. When, with one orientation of the molecules of the liquid crystal, the light flux passes through the cell, but not with the other. Also, the results obtained are relevant for the implementation and development of memory devices in nanoelectronics and LC monitors of a new generation.

MATERIALS AND METHODS

Materials

Liquid crystals with a homeotropic orientation of the director were used: n – methoxybenzylidene – n-butylaniline (MBBA) with $\epsilon_{\alpha} < 0$; 4 – octyl – 4-cyanobiphenyl (OCB) with $\epsilon_{\alpha} > 0$; nitrophenyloctyloxybenzoate (NPOOB) with $\epsilon_{\alpha} > 0$; cyanophenyl ester of heptylbenzoic acid (CPEHBA) with $\epsilon_{\alpha} \gg 0$, which were in the nematic phase. The main parameters of liquid crystals are presented in Table 1.

Methods

The cell was a flat capacitor, it was assembled from two plates, between which the LC under study was placed. One of the plates was thin, it was connected to the vibration source by means of a waveguide about 10 cm long and 0.5 mm thick. The frequency range of oscillations is from 20 Hz to 20 kHz. In our case, the exposure frequency was 1 kHz. The LC thickness could be changed using a micrometric screw (layer thickness h from 10 to 100 μm). The cell was placed in a thermostat to main-

Table 1
Basic physical parameters of liquid crystals

Liquid crystal	Mesophase temperature, °C	$e_{11}, 10^{-4}$ un. CGS/cm	$e_{33}, 10^{-5}$ un. CGS/cm	Dipole moment, p , D	Dielectric anisotropy, ϵ_{α}
cyanophenyl ester of heptylbenzoic acid (CPEHBA)	K 45° N 56° I	5,5	3	~4,5	~19
nitrophenyloctyloxybenzoate (NPOOB)	K 45° A 61° N 68° I	5,0	1,0	~4,1	>0
n-methoxybenzylidene – n-butylaniline (MBBA)	K 18° N 42° I	4,5	10 ²	~2,6	~-0,56
4-octyl – 4-cyanobiphenyl (OCB)	K 22,5° C 34° N 41,3° I	6,0	1,0	~5,0	~9

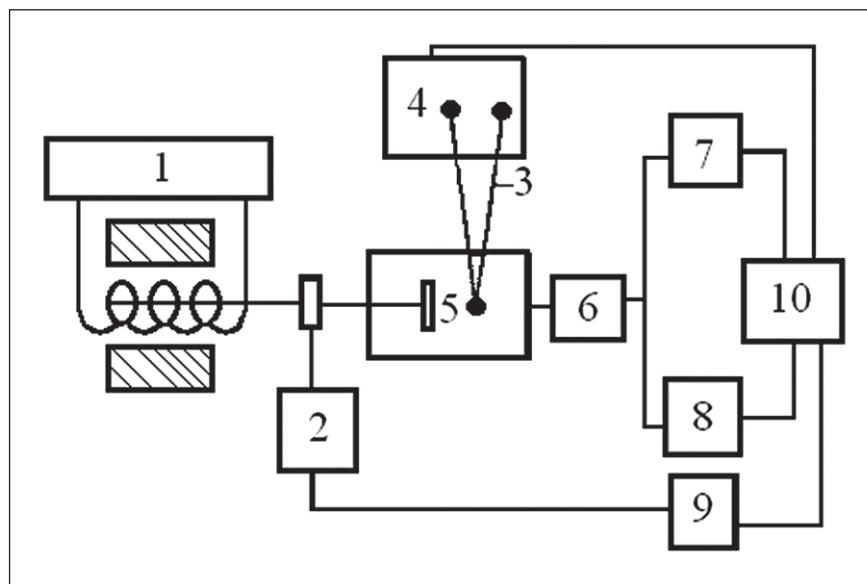


Fig. 1. Block diagram of the experimental setup: 1 – sound generator; 2 – selective voltmeter; 3 – differential thermocouple; 4 – DC microvoltmeter; 5 – thermostat with LC cell; 6 – preliminary charge-sensitive amplifier; 7 and 8 – selective amplifiers; 9 – phase difference meter; 10 – analog converter

tain the required temperature, which was controlled by a thermocouple [35].

For an experimental study of the effect of an electric field on the polarization induced by acoustic action, an experimental setup was assembled (Fig. 1). The main element of its recording part is the amplifying path, which consists of a charge-sensitive amplifier with a high input resistance of $10 \text{ G}\Omega$ and a selective amplifier ($2 \text{ M}\Omega$). The charge-sensitive amplifier in the studied frequency range had a gain of $2 \cdot 10^2$, as well as a relatively low noise level of about $50 \mu\text{V}$. It provides for the possibility of applying a polarizing bias voltage U_c to the sample in the range from 0 to $2 \cdot 10^3 \text{ V}$. The selective amplifier made it possible to record electrical signals in the range of $20 - 105 \text{ Hz}$, the lower level of which is $4 \cdot 10^{-2} \mu\text{V}$, and the upper level is 1 V .

The design of the amplifier makes it possible to apply a constant voltage of up to 100 V to its input, as well as linear and synchronous detection of signals, which were then fed to the ADC that records them. If it was necessary to simultaneously analyze and study the spectral composition of the signal under study, two paths were used, each of which, independently of each other, made it possible to process spectral harmonics.

Let us now turn to the analysis of the process of measuring electrical signals according to the method described above. Since the investigated anisotropic molecular liquids – liquid crystals are weak electrolytes (imperfect dielectrics) and have a sufficiently high impurity conductivity σ , it will significantly affect the process of measuring the magnitude of signals induced by orientational perturbations.

Consider a dielectric with an average permittivity $\langle \epsilon \rangle$ and conductivity σ . Let us assume that, due to some reasons, a charge of density σ appeared in its volume, which is compensated by its own conduction mechanism for the characteristic time $\tau = \langle \epsilon \rangle \epsilon_0 \sigma^{-1}$ [34]. In the case of liquid crystals, the process of compensation and charge transfer is determined by the physicochemical mechanism of dissociation and recombination of impurity conduction ions. In weak electric fields, when the time of passage of ions between the electrodes:

$$\tau = 2\eta(\mu_+ + \mu_-)^{-1} E^{-1}, \quad (1)$$

(where h – LC layer thickness; μ_+ and μ_- – charge carrier mobility; E – potential gradient) much longer than the recombination time, the current-voltage characteristic of the liquid crystal is linear with respect to the field; therefore, one speaks of the electrical conductivity constant σ .

If, as a result of the orientation perturbation of the LC layer, the polarization P is generated, then for the charge $Q = \int P dS$, induced on the capacitor plates, equivalent to a cell with a capacitance, one can write the relaxation equation:

$$dQ/d\tau = \mathcal{E}/R - Q/C, \quad (2)$$

where \mathcal{E} – emerging emf; R – ohmic resistance LC; $\tau = \langle \epsilon \rangle \epsilon_0 \sigma^{-1}$ – relaxation time.

Let us assume that $\langle \epsilon \rangle = \epsilon(\omega)\epsilon^{i\omega t}$ and $Q = Q_\omega \epsilon^{i\omega t}$, then for Q_ω the next solution is obtained:

$$Q_\omega = \tau / (P \mathcal{E}_\omega (1 + \omega^2 \tau^2)^{-1}), \quad (3)$$

where \mathcal{E}_ω – EMF value, determined by the polarization mechanism and depending on the perturbation frequency.

Thus, in reality, the value will be measured:

$$\mathcal{E}' = \omega \tau \mathcal{E}(\tau) / (1 + \omega^2 \tau^2). \quad (4)$$

It follows from the last expression that at low frequencies $\omega \ll \tau^{-1}$ the measured EMF is defined as $\mathcal{E}' = \omega \tau \mathcal{E}(\tau)$, which reflects the process of masking the LC polarization by conduction ions. In the frequency range $\omega \geq \tau^{-1}$, the EMF is defined as follows: $\mathcal{E}' \sim \mathcal{E}/\omega \tau$, this corresponds to dielectric losses that increase with increasing excitation frequency.

RESULTS AND DISCUSSION

The behavior of charges induced on the surface of a liquid crystal due to internal mechanisms of molecular orientation polarization depending on the magnitude and direction of the external electric field E will be considered. To do this, an LC layer ($\epsilon_a < 0$) with an initial homeotropic orientation, for example, an MBBA, will be placed in an electric field. In this situation, when the director n and the electric field E are colinear, as is known [34], a number of structural-phase transformations of the type of the Freedericksz effect occur, electrohydrodynamic instability (EHDI). It should be expected that the orientational transitions and the electric field itself will affect the magnitude and behavior of the recorded harmonics $U_{1\omega}$ and $U_{2\omega}$, for at least two reasons: first, when the orienta-

tion changes (appearance of a director tilt to the surface), there is a contribution to the total polarization bend – deformation (flexocoefficient e_{33}), which has a slightly higher value than e_{11} [36]; secondly, the electric field polarizes the medium. Indeed, with an increase in the polarizing voltage U_c on the plates of the cell representing the capacitor, the values of the harmonic signals $U_{1\omega}$ and $U_{2\omega}$ first increase, and then, after reaching a minimum, they enter a linear section of the dependence on the field, which is due to the capacitor effect. It is necessary to take into account this contribution in the dependences; it appears due to a change in the thickness of the LC layer during periodic oscillations of one of the cell surfaces. It can be measured experimentally by converting the mesophase to an isotropic state. In this case, this value will depend on the plate oscillation amplitude a and the average permittivity $\langle \epsilon \rangle = (\epsilon_{||} + 2\epsilon_{\perp})/3$ and slightly differs from the similar value in the mesophase.

The dependences of the harmonics $U_{1\omega}$ and $U_{2\omega}$ on the field should be analyzed (Fig. 2). Their values are sensitive to the direction of the electric field, that is, when a positive potential is applied to a deformable plate, the harmonics reach lower values than with a negative one.

This is due to two reasons: on the one hand, the electric field at a positive potential stabilizes the molecules of the polarized layer (in MBBA they are directed with their negative end to the surface [34]), and at a negative potential it makes it less stable, which in one case leads to a decrease in the tilt angle by surface, and in the other – to its increase, which leads to an increase in the second harmonic. On the other hand, as shown in [36], under weak boundary conditions, polar deformation can be realized in the NLC volume. In this case, a similar situation

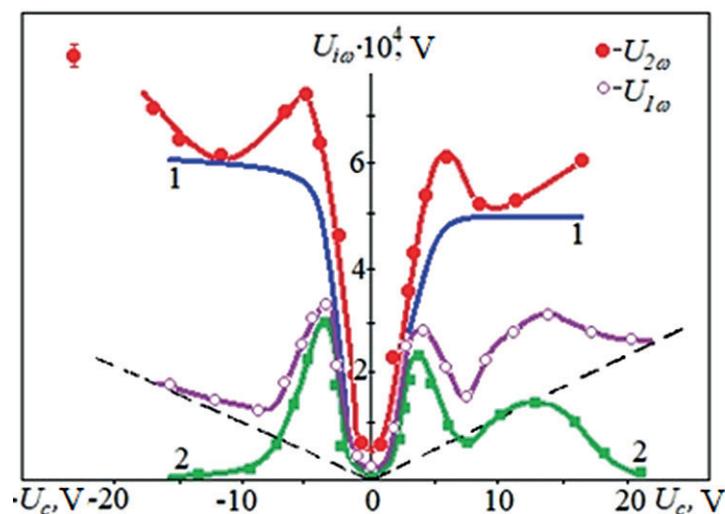


Fig. 2. Dependences of the values of the first $U_{1\omega}$ and second $U_{2\omega}$ harmonics on the bias voltage U_c :
1 – $U_{2\omega}$ without the contribution of the capacitor effect; 2 – $U_{1\omega}$ (dashed straight line – contribution of the capacitor effect; MBBA $\epsilon_a < 0$ $a = 0.2 \mu\text{m}$; $h = 15 \mu\text{m}$; $\omega = 1 \text{ kHz}$)

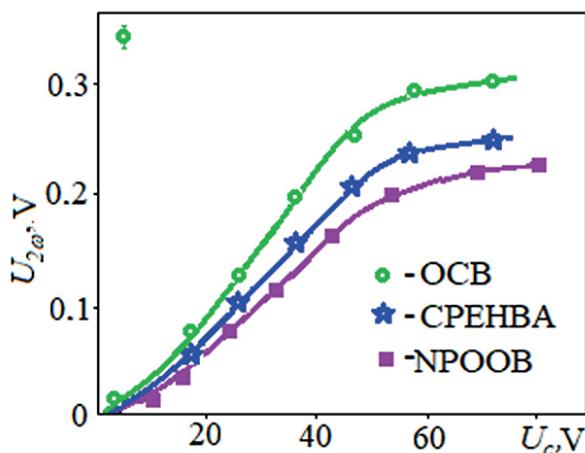


Fig. 3. Field dependences of the second harmonic $U_{2\omega}$ in NLC with $\epsilon_\alpha \gg 0$ ($a \approx 0.3 \mu\text{m}$; $h = 15 \mu\text{m}$; OCB at $T_N = 35^\circ\text{C}$; CPEHBA at $T_N = 48^\circ\text{C}$; NPOOB at $T_N = 63^\circ\text{C}$)

takes place due to the non-equivalence of the surfaces, which arises as a result of the induction of surface angles $\theta_o(-E, a) \neq \theta_s(E, a)$ by acoustic perturbations and the electric field. In addition, the signals $U_{1\omega}$ and $U_{2\omega}$, regardless of the polarity of the field, reach their maximum in the vicinity of the Freedericksz transition. The decrease in the signals then is a consequence of the development of the EHD instability, the structure of the liquid crystal becomes finely dispersed with the wave vector $q' \gg q_{2,3}$ ($q_{2,3}$ is the vector that determines the orientational deformation), which leads to the suppression of the flexo effect.

Along with the considered reasons for the change in the values of harmonics $U_{1\omega}$ due to reorientation mechanisms, it is necessary, apparently, to take into account the polarization effects of amplification of the recorded signals. In this case, the induced orientational molecular polarization is recorded as a result of its periodic modulation in the volume. A similar effect can be registered in the absence of parasitic phenomena such as the Freedericksz transition and EGDN. This is possible in LCs with a large anisotropy of the permittivity ($\epsilon_\alpha \gg 0$). Moreover, using the analogy with surface polarization, the largest value of the recorded signal should be observed at the second harmonic, since $U_{2\omega} \sim P_V <\theta_d^2> \exp(i2\omega t)$ (P_V – bulk polarization). Studies confirm this assumption: the ratio between the harmonics $U_{1\omega}^{\max} : U_{2\omega}^{\max} \ll 1$ takes place in all studied nematic liquid crystals. In contrast, in A- and C-type smectic liquid crystals $U_{2\omega} \sim U_{1\omega}$, that is, $U_{2\omega}$ is much less than in nematics.

The behavior of harmonics $U_{1\omega}$ in an electric field should be analyzed in more detail. When a field is applied to a homeotropic layer of NLC, for example, CPEHBA ($h = 15 \mu\text{m}$; $a = \text{const}$; $\omega = 1 \text{ kHz}$), the value $U_{2\omega}$ linearly increases from the voltage U_c up to reaching “saturation”

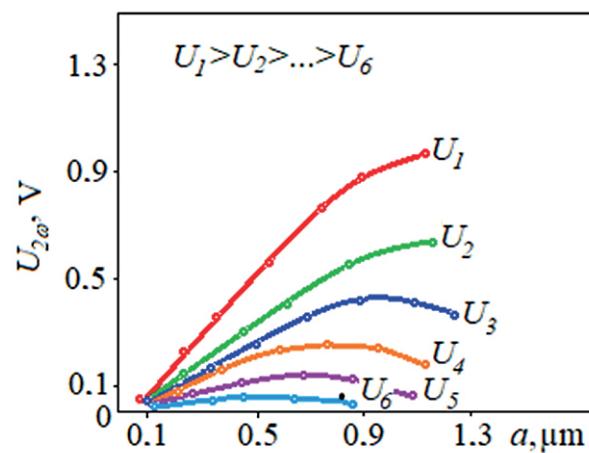


Fig. 4. Dependences of the value of the second harmonic $U_{2\omega}$ on the amplitude of the action a at different polarizing voltages: $U_1 = 90 \text{ V}$; $U_2 = 60 \text{ V}$; $U_3 = 40 \text{ V}$; $U_4 = 30 \text{ V}$; $U_5 = 20 \text{ V}$; $U_6 = 10 \text{ V}$ ($h = 15 \mu\text{m}$)

(Fig. 3), which is due to an increase in stabilizing dielectric moment over the viscoelastic one.

Accordingly, the value of $U_{2\omega}$ in this case is $1.5 \cdot 10^3 - 2 \cdot 10^3$ times greater than without an electric field. If we consider the dependences of $U_{2\omega}$ on the disturbance amplitude a at fixed values of the electric field (Fig. 4), then it should be noted that at low fields ($E \leq 10^4 \text{ V/cm}$), the value of $U_{2\omega}$ first increases and then decreases due to an increase in the tilt angle of the director relative to surface normal and transition to turbulent motion in the layer. At relatively high fields $E \leq 5 \cdot 10^4 \text{ V/cm}$, such a state is not achieved. The value of the signal $U_{2\omega}$ in this case is $\sim 1 \text{ V}$ ($a \sim 1 \mu\text{m}$). In the nematic phase of NPOOB and OCB, the second harmonic $U_{2\omega}$ has approximately the same order (Fig. 4), although in cyanobiphenyl it is somewhat higher, which is apparently explained by the large dipole moment of its constituent molecules.

Thus, as a result of the application of an electric field to the homeotropic NLC layer, polarization increases in the crystal volume, the presence of which is recorded by means of orientational modulation and measurements of the charges induced on the conducting substrates.

To exclude alternative explanations for the appearance and increase of $U_{2\omega}$ in fields, studies were carried out of its behavior on conductivity σ (the mechanism of orientational polarization – its anisotropic part), dielectric anisotropy ϵ_α , and thickness of the liquid crystal layer h . Model experiments were carried out on CPEHBA and its mixtures with NLC MBBA. When doped with ionic additives, the value of the signal $U_{2\omega}$ decreases due, apparently, to the screening effect. This means that the contribution of this mechanism is negligible (Fig. 5a).

Changing the anisotropy of the mixtures $\epsilon_\alpha > 0$ from 20 to 0.05, the $U_{2\omega}$ value was measured at the same polar-

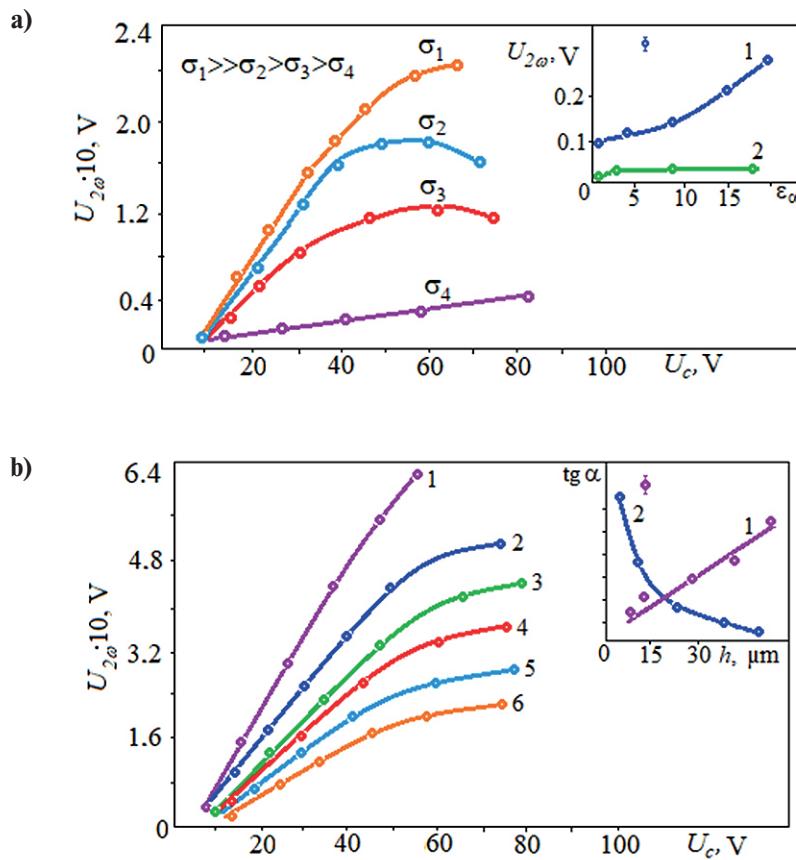


Fig. 5. a) Field dependences of the second harmonic $U_{2\omega}$ (CPEHBA) at different initial conductivity of the samples σ ($a \sim 0.3 \mu\text{m}$; $h = 15 \mu\text{m}$); inset – dependences of $U_{2\omega}$ on dielectric anisotropy ϵ_α (1 – experiment; 2 – theory); **b)** field dependences of the second harmonic $U_{2\omega}$ (CPEHBA) at different thicknesses of LC films (1 – $h_1 = 70 \mu\text{m}$; 2 – $h_2 = 55 \mu\text{m}$; 3 – $h_3 = 45 \mu\text{m}$; 4 – $h_4 = 30 \mu\text{m}$; 5 – $h_5 = 15 \mu\text{m}$; 6 – $h_6 = 10 \mu\text{m}$); inset – dependences of the tangent of the slope of the curve $U_{2\omega}(U)$ on the thickness h (1 – experiment; 2 – theory)

izing voltages and perturbation a depending on the value of ϵ_α (Fig. 5b). The signal due to the dielectric mechanism in this case will be $U_{2\omega} \sim \epsilon_{\parallel} E <\theta_d^2> / \epsilon_{\perp}$.

According to this relation, with a large anisotropy ϵ_α , the functional dependence $U_{2\omega}(\epsilon_\alpha)$ (at $E = \text{const}$) becomes asymptotic – a straight line parallel to the abscissa axis ϵ_α , and for small $\epsilon_\alpha \ll 1$, the signal value will tend to zero, as shown in Fig. 5b. In contrast to this, in practice, the value of the signal $U_{2\omega}$ for $\epsilon_\alpha \ll 1$ does not tend to zero, and for $\epsilon_\alpha \gg 1$ does not reach the above asymptotics.

But it is obvious that the contribution of the dielectric permittivity is not equal to zero and, according to estimates, is about 10–15% of the recorded value $U_{2\omega}$. The results of measurements of the value of the second harmonic on the thickness of the NLC layer (Fig. 5b) showed that the tangent of the slope of the dependence $U_{2\omega}$ to the abscissa axis U_c increases with the thickness h , while with the dielectric modulation mechanism the value $\text{tg}\alpha \sim h^{-1}$ (so as $U_{2\omega} \sim E = U/h$, then $\text{tg}\alpha \sim U_{2\omega}/U \sim h^{-1}$).

The behavior of the first harmonic in an electric field should be discussed, the CPEHBA has been stud-

ied in detail. The perturbation amplitude, for example, $a \sim 0.3 \mu\text{m}$ should be fixed and the dependence $U_{1\omega}$ (U_c) for this deformation should be analyzed (Fig. 6).

At low polarizing voltages $U_c \leq 15 \text{ V}$ ($h = 15 \mu\text{m}$), the dependence $U_{1\omega}$ is approximated by a power function of the U_c^n type (where $n \sim 3$); at $U_c >> 15 \text{ V}$ the second harmonic $U_{2\omega}$ depends as U_c^{-1} . Qualitatively, this behavior can be explained by a change in the amplitude of the director oscillation, which follows from the formula for the phase difference:

$$\delta = \frac{2\pi}{\lambda} \int_{-h/2}^{h/2} \Delta n(z) dz = \frac{2\pi h}{\lambda} <\Delta n(z)>, \quad (5)$$

where $<\Delta n(z)>$ – averaging over the thickness of the crystal layer; h is the LC thickness; λ is the wavelength of light.

Considering the term describing the acting field $\epsilon_\alpha(E_n)^2/4\pi$, in the initial equations, then the deviation amplitude of the LC director can be approximately written [34]:

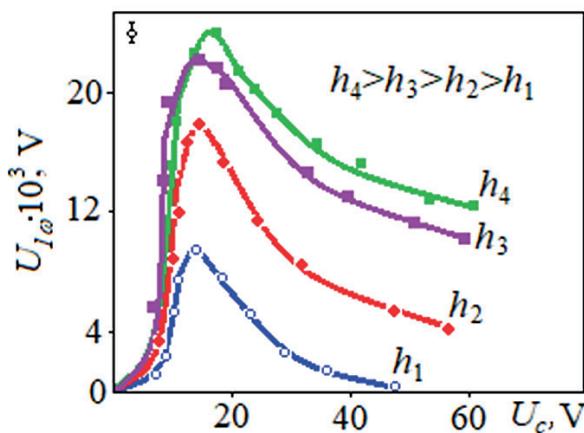


Fig. 6. Field dependences of the first harmonic $U_{1\omega}$ for different sample thicknesses h ($a = \text{const}$, $\omega = 1 \text{ kHz}$): $h_1 = 15 \mu\text{m}$; $h_2 = 30 \mu\text{m}$; $h_3 = 45 \mu\text{m}$; $h_4 = 55 \mu\text{m}$ (CPEHBA)

$$\theta_d \sim \frac{\varepsilon_a E^2 A(v)}{(\gamma\omega)^2 + \left(\frac{\varepsilon_a E^2}{4\pi}\right)^2}, \quad (6)$$

where $A(v)$ – function of the oscillation velocity of one of the surfaces and volumetric gradients $v(z, r)$.

In this case, the magnitude of the first harmonic signal $U_{1\omega}$ is proportional to the thickness of the LC and the angle of deviation of its director $U_{1\omega} \sim e_{11} h \theta_d$, that is, under the condition $\gamma\omega >> \varepsilon_a E^2 / 4\pi$ (small fields), a power dependence will be $U_{1\omega} \sim U_c^3$. In the case when $\gamma\omega < \varepsilon_a E^2 / 4\pi$, it will be $U_{1\omega} \sim U_c^{-1}$.

Thus, in low fields, the signal increases due to the amplification of the director oscillation amplitude, but at a certain critical field $E = (4\pi\gamma\omega/\varepsilon_a)^{1/2}$ it is suppressed, since the layer is stabilized by a constant electric field.

Previously, it was established [8, 9, 12, 13, 16, 22, 25, 28] that during periodic shear oscillations of one of the substrates limiting the liquid crystal, an EMF arises in the crystal layer due to both the flexoelectric polarization mechanism and the surface polarization modulation mechanism by acoustic vibrations. In this paper the influence of an external electric field E on the behavior of the first $U_{1\omega}$ and second $U_{2\omega}$ harmonics induced by the shift will be considered. In the general case, the behavior of the first harmonic in the studied substances is similar to the behavior of $U_{1\omega}$ excited by bending vibrations of one of the liquid crystal surfaces. However, the field dependences $U_{1\omega}$ also have their own specific features associated with the symmetry of the perturbation and its spatial localization.

According to the solution for the distribution of the angle of deviation of the director from the normal to the cell θ along the z coordinate, in general terms, can be written:

$$\theta = \frac{\rho v_o}{\eta_1 q} \exp\left[-\frac{\sqrt{2}}{2} q(z - S)\right] \cos\left[\frac{\sqrt{2}}{2} q(z - S)\right] \cos\omega t, \quad (7)$$

where η_1 – viscosity coefficient; q – the real part of the roots of the characteristic equation; ρ – the charge density; S – the distance at which the director deviates from the equilibrium position; ω – the oscillation frequency; v_o – the speed at $z = 0$) the oscillating electrode is a source of a rapidly damping elastic-viscous wave with the wave vector $|q| > h^{-1}$ (h is the thickness of the actually studied layers $10 \leq h \leq 100 \mu\text{m}$). For example, in an MBBA NLC, at the initial homeotropic orientation of molecules, a perturbation with the wave vector $|q| \sim 3 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$, which makes the spatial scale of their localization about $3 \cdot 10^{-4} \div 5 \cdot 10^{-4} \text{ cm}$, and this value is less than the liquid crystal thickness ($h \approx 20 \mu\text{m}$). It follows that under weak boundary conditions, we can assume that the main role will be played by orientational surface perturbations.

The field dependences of the first $U_{1\omega}$ and second $U_{2\omega}$ harmonics at low bias voltages, for example, in nematic liquid crystals MBBA and CPEHBA (Fig. 7) will be considered, and the sign of the field relative to the direction of the vibrational velocity gradient $\partial v_x / \partial z$ will be varied. This gradient is not parallel to the normal vector to the surface of the oscillating plate-substrate.

Note that the position of the minima of the values of the first $U_{1\omega}$ and second $U_{2\omega}$ harmonics does not coincide with the zero point along the abscissa when $U_c = 0$. The harmonics $U_{1\omega}$ and $U_{2\omega}$ have a maximum when a positive potential is applied to the moving electrode. We also note that the characteristic polarizing voltage is $U_c \sim +1 \text{ V}$, at which the harmonics $U_{1\omega}$ and $U_{2\omega}$ are minimal.

The behavior of the component harmonics $U_{1\omega}$ within the framework of the approach outlined earlier should

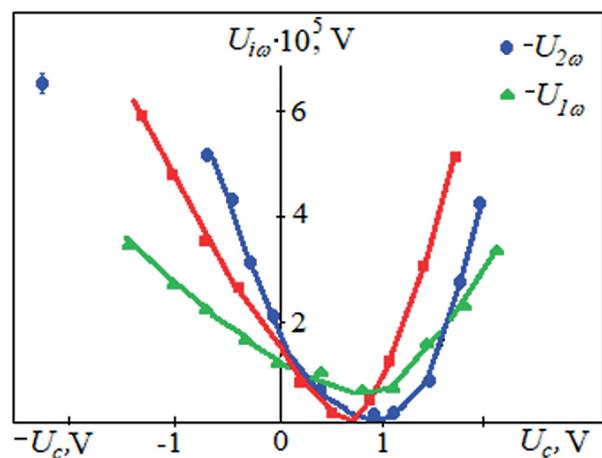


Fig. 7. Field dependences of the values of the first $U_{1\omega}$ and second $U_{2\omega}$ harmonics at low polarizing voltages (solid lines – MBBA at $T_N = 24^\circ\text{C}$; dotted lines – CPEHBA at $T_N = 48^\circ\text{C}$)

be discussed. To do this, first, the behavior of the second harmonic of the signal $U_{2\omega}$ should be analyzed. In the absence of a field, the value of the second harmonic according to the formula

$$U_{2\omega} = \int_0^h P_s(z)(\vec{n}) \langle \theta_d^2 \rangle dz = P_s S \langle \theta_d^2 \rangle \cos \langle \theta_o \rangle = U_s \cos \langle \theta_o \rangle \langle \theta_d^2 \rangle, \quad (8)$$

where P_s – surface polarization value; $U_s = P_s S$ – voltage drop on the surface layer; $\langle \theta_o \rangle$ – the average value of the stationary tilt angle of the director; $\langle \theta_d^2 \rangle$ – the square of the average value of the angle characterizing the director oscillations (is proportional to the tilt angle of the director on the surface $\langle \theta_o \rangle$ and the value of the surface polarization P_s , the vector of which has a certain direction relative to the substrate. The latter is the reason for the asymmetry in the field dependence $U_{2\omega}$.

If the direction of the external field coincides with the direction of the surface polarization, then the total recorded signal:

$$U_{2\omega} \sim S_{ef} P_s \langle \theta_d^2 \rangle - P_v S^{-2} \langle \theta_d^2 \rangle, \quad (9)$$

where S_{ef} – effective surface polarization thickness; P_v – orientational polarization induced by an external field.

Or can it be written more simply:

$$U_{2\omega} \sim U_s \langle \theta_d^2 \rangle - U_n (Sh)^{-1} \langle \theta_d^2 \rangle. \quad (10)$$

From this it is clear that with an increase in the external polarizing voltage, the value of the second harmonic $U_{2\omega}$ will have a minimum. In the opposite case, when P_s and P_v have the same direction, the signal $U_{2\omega}$ increases, which is confirmed by experiment.

In particular, this result makes it possible to determine the orientation direction of the molecules of the surface layer, i.e., the surface polarization, and to estimate the voltage drop U_δ on this polarized layer from the position of the minimum. In the case of NLC MBBA, the molecules are directed with their negative end to the surface, and the value of $U_s \sim 1$ V. For NLC CPEHBA, $U_s \sim 0.7$ V, and the molecules of this crystal are also directed with their negative end to the surface.

The asymmetry of the first harmonic signal $U_{1\omega}$ is closely related to the presence of surface polarization. The solution of this problem presents significant difficulties and, in the general case, is non-linear [31]. However, it can be shown that such an asymmetry arises even in the linear approximation. Since the perturbation is localized near the surface of the oscillating electrode, the moment conditions on the surface can be used [36]:

$$W(\langle \theta_d \rangle - \langle \theta_o \rangle) + k (\partial \langle \theta_d \rangle) / \partial z = \pm (e_{33} \mp P_s) E, \quad (11)$$

where e_{33} – flexoelectric coefficient. The signs are chosen depending on the direction of the field relative to the substrate and the direction of the polarization vector. Assuming that θ is small and $\langle \theta_d \rangle \ll \langle \theta_o \rangle$ ($\langle \theta_o \rangle$ is the director oscillation angle on the surface). Then in (11) one can substitute an approximate solution of type (7) when $\theta_d \sim \theta_o \exp(iqz)$. From here at $z = 0$ for the angle can be get:

$$\langle \theta'_d \rangle = \frac{W \langle \theta_o \rangle \pm (e_{33} \mp P_s) E}{W + ik_q} \quad (12)$$

or at $k_q \gg W$:

$$\langle \theta'_d \rangle = \left| \frac{W \langle \theta_o \rangle \pm (e_{33} \mp P_s) E}{k_q} \right|. \quad (13)$$

It follows from this expression that the value of the angle of oscillation of the director will depend significantly on the ratio of the value of the flexoelectric coefficient e_{33} , the value of the surface polarization P_s , and the sign of the field. That is, in one case the LC structure stabilizes, in the other case it is less resistant to external disturbances.

As applied to a specific case, for example, to a nematic liquid crystal MBBA, the following picture can be seen. Since the dipole molecules are directed with their negative end to the surface, in the case when there is a positive potential on the surface, it can be written in the following way:

$$\langle \theta'_d \rangle \sim |W \langle \theta_o \rangle + (e_{33} - P_s) E|, \quad (14)$$

when there is a negative potential:

$$\langle \theta'_d \rangle \sim |W \langle \theta_o \rangle + (e_{33} - P_s) E|, \quad (15)$$

Thus, in the region of positive displacement voltages, the molecules are stabilized, and at negative voltages, the molecules are less resistant to orientational perturbations, under the condition $|e_{33}| < |P_s|$.

Next the behavior of the recorded signals of the first $U_{1\omega}$ and second $U_{2\omega}$ harmonics at high polarizing voltages should be considered. The behavior of the first harmonic $U_{1\omega}$ in this case is similar to the behavior of the first harmonic excited during bending vibrations [8, 9, 12, 16], so this question is of no independent interest.

The study of the influence of an external electric field on the magnitude and change of the second harmonic should be considered in more detail. The study will be carried out on the example of NLC CPEHBA. A distinctive feature of the influence of the electric field E in the case of shear oscillations is that the second harmonic $U_{2\omega}$ reaches its maximum value in the low-frequency region $\omega \sim 100$ Hz (Fig. 8), while in the case of bending oscillations, the frequency regression of the second harmonic begins in the kilohertz range.

From the frequency dependence $U_{2\omega}(\omega)$ ($v = \text{const}$) it follows that the value of the second harmonic $U_{2\omega}$ sharply

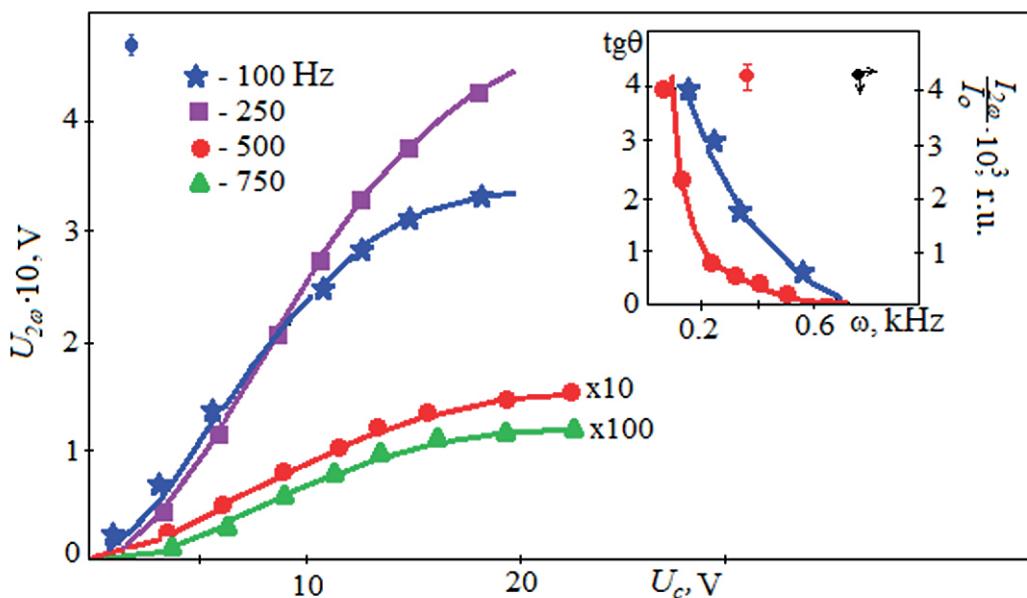


Fig. 8. Field dependences of the value of the second harmonic $U_{2\omega}$ at different perturbation frequencies ω (CPEHBA) at $T_N = 48^\circ\text{C}$); inset – frequency dependences of the slope tangent $\text{tg}\theta$ and the magnitude of the acoustooptic effect $I_{2\omega}/I_0$

decreases with the frequency of the perturbation (Fig. 8). For example, the values of the second harmonic at $\omega \sim 100$ Hz and at $\omega \sim 750$ Hz at a given value of the bias voltage differ by $5 \cdot 10^2$ times. A possible reason for this change is the localization of the orientational perturbation near the oscillating electrode with increasing frequency. Since initially, according to the equation [35], the phase difference:

$$\delta = \frac{2\pi h(t)}{\lambda} <\Delta n(z, \rho_i, t)>, \quad (16)$$

where h – LC layer thickness; λ – optical wavelength) perturbation wave vector $|q| > h^{-1}$ and with increasing frequency, the characteristic area of perturbation $S \sim |q|^{-1} \sim \omega^{1/2}$ and at a frequency of 1 kHz can be $S \sim 10^{-4} \text{ cm}^2$.

The latter is confirmed by the study of the frequency dependence of the magnitude of the second harmonic of the optical signal $I_{2\omega}/I_0$ under the simultaneous action of the polarizing voltage (Fig. 8). The acoustooptic effect, which consists in the modulation of the light flux polarized in the light transmitted through the cell, is strongly weakened with increasing frequency ω , and is not observed at all at a frequency $\omega \sim 1$ kHz.

CONCLUSION

Thus, the influence of the action of an electric field on the surface polarization arising due to the flexoelectric ef-

fect was experimentally studied in the article. It was found that the harmonics of the flexoelectric signal depend on the direction of the electric field; when a positive potential is applied to the movable plate, they take on smaller values than with a negative one. Under the action of weak fields, the magnitude of the signal at the excitation frequency is directly proportional to the amplitude of the oscillations of the liquid crystal director, and increases due to its increase.

It is theoretically substantiated that under weak boundary conditions, the main role is played by orientational surface influences. The sign of the electric field can be varied with respect to the direction of the vibrational velocity gradient. It was found that the values of the first and second harmonics take on a maximum when a positive potential is applied to the moving electrode. The characteristic polarizing voltage at which the $U_{1\omega}$ and $U_{2\omega}$ harmonics are minimal is $U_c \sim +1 \text{ V}$. The asymmetry of the $U_{2\omega}$ dependence on the applied field is explained by the proportionality of the director tilt angle on the surface $\langle \theta_o \rangle$ and the surface polarization P_s . It was also found that the LC molecules (MBBA and CPEHBA) are directed with their negative end to the surface of the cell substrate.

The obtained research results can be used in the development of pressure sensors, seismic sensors for buildings and structures, light modulators, as well as an acoustooptic shutter for double-glazed windows.

REFERENCES

1. Osipov M.A. Theory of dielectric susceptibility of nematic nanocomposites doped with spherical nanoparticles. *Bulletin of Moscow Region State University. Series: Physics and Mathematics*. 2019; № 2: 14–23. Available from: <https://doi.org/10.18384-2310-7251-2019-2-14-23>
2. Prakash J., Khan S., Chauhan S., Biradar A. Metal oxide-nanoparticles and liquid crystal composites: A review of recent progress. *Journal of Molecular Liquids*. 2020; 297: 112052. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.112052>
3. Kurilov A.D., Volosnikova N.I. Anisotropy of dielectric permittivity in 1-(4-hexylcyclohexyl)- 4-isothiocyanatobenzene. *Bulletin of Moscow Region State University. Series: Physics and Mathematics*. 2019; 1: 83–96. Available from: <https://doi.org/10.18384-2310-7251-2019-1-83-96>
4. Gevorkyan E.V. Dynamics of liquid crystals in variable magnetic fields. *Bulletin of Moscow Region State University. Series: Physics and Mathematics*. 2017; 4: 62–67. Available from: <https://doi.org/10.18384/2310-7251-2017-4-62-67>
5. Kucheev S.I. Electric and induced molecular crystal in a nematic. *Scientific statements*. 2015; No. 11; V. 39: 201–204.
6. Uchino K. Advanced piezoelectric materials. *Science and Technology. Woodhead Publishing in Materials*. 2017; 1–92. Available from: <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102135-4.00001-1>
7. Morozovska A.N., Khist V.V. Flexoelectricity induced spatially modulated phases in ferroics and liquid crystals. *Journal of Molecular liquids*. 2018; 267: 550–559. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.01.052>
8. Denisova O.A., Skaldin O.A. Direct flexo effect in a nematic in the vicinity of a phase transition. *Letters on materials*. 2016; Vol. 6, No. 3 (23): 168–172. Available from: <https://doi.org/10.22226/2410-3535-2016-6-168-172>
9. Denisova O.A. Factors influencing flexoelectric polarization in liquid crystals. *Journal of Physics: Conference Series*. In the collection: “International Scientific Conference Energy Management of Municipal Facilities and Sustainable Energy Technologies”. 2020; 012104. Available from: <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1614/1/012104>
10. Yakovkin I., Lesiuk A. Director orientational instability in a planar flexoelectric nematic cell with easy axis gliding. *Journal of Molecular Liquids*. 2022; 363: 119888. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.119888>
11. Petrov A.G. Flexoelectricity and Mechanotransduction. *Current Topics in Membranes*. 2007; 58: 121–150. Available from: [https://doi.org/10.1016/S1063-5823\(06\)58005-6](https://doi.org/10.1016/S1063-5823(06)58005-6)
12. Denisova O.A. Nonlinear dynamics of liquid crystal: ultrasonic light modulator. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 16. In collection “Dynamics of Technical Systems, DTS-2020”. 2020; 012026. Available from: <https://doi.org/10.1088/1757-899X/1029/1/012026>
13. Denisova O.A. One of the scenarios of transition to the turbulent mode of the flow of liquid crystals. *Journal of Physics: Conference Series*. II International Scientific Conference on Metrological Support of Innovative Technologies (ICMSIT II-2021). 2021; 22020. Available from: <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1889/2/022020>
14. Sukigara C., Mino Y. Measurement of oxygen concentrations and oxygen consumption rates using an optical oxygen sensor, and its application in hypoxia-related research in highly eutrophic coastal regions. *Continental Shelf Research*. 2021; 229: 104551. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.csr.2021.104551>
15. Itoh T., Izu N. Effect of Pt electrodes in cerium oxide semiconductor-type oxygen sensors evaluated using alternating current. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2021; 345: 130396. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.snb.2021.130396>
16. Denisova O.A. Application of the flexoelectric effect in liquid crystals to create acousto-optic transducers. *Journal of Physics: Conference Series. International Conference “Information Technologies in Business and Industry”*. 2019; 062004. Available from: <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1333/6/062004>
17. Hossain F., Cracken S. Electrochemical laser induced graphene-based oxygen sensor. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2021; 899: 115690. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2021.115690>
18. Dong Y., Liu Z. A limiting current oxygen sensor with 8YSZ solid electrolyte and (8YSZ) 0.9 (CeO₂) 0.1 dense diffusion barrier. *Journal of Alloys and Compounds*. 2021; 885: 160903. Available from: <https://doi.org/10.1016/J.JALCOM.2021.160903>
19. Vanderlaan M., Brumm T. Oxygen sensor errors in helium-air mixtures. *Cryogenics*. 2021; 116: 103297. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.cryogenics.2021.103297>
20. Eberhart M., Loehle S. Transient response of amperometric solid electrolyte oxygen sensors under high vacuum. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2020; 323: 128639. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.snb.2020.128639>
21. Shan K., Yi Z. Mixed conductivity evaluation and sensing characteristics of limiting current oxygen sensors. *Surfaces and Interfaces*. 2020; 21: 100762. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2020.100762>

22. Denisova O.A., Abramishvili R.L. Nonlinear orientational effect in liquid crystals to create a linear displacement sensor. In the collection: MATEC Web of Conferences. 2017; 02008. Available from: <https://doi.org/10.1051/matecconf/201713202008>
23. Luo M., Wang Q. A reflective optical fiber SPR sensor with surface modified hemoglobin for dissolved oxygen detection. *Alexandria Engineering Journal*. 2021; 60(4): 4115–4120. Available from: <https://doi.org/10.1016/J.AEJ.2020.12.041>
24. Luo N., Wang C. Ultralow detection limit MEMS hydrogen sensor based on SnO₂ with oxygen vacancies. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2022; 354: 130982. Available from: <https://doi.org/10.1016/J.SNB.2022.09.184>
25. Denisova O.A. Application of nonlinear processes in liquid crystals in technical systems. *AIP Conference Proceedings. XV International Scientific-Technical Conference “Dynamics of Technical Systems”, DTS 2019*. 2019; 030003. Available from: <https://doi.org/10.1063/1.5138396>
26. Marland J., Gray M. Real-time measurement of tumour hypoxia using an implantable microfabricated oxygen sensor. *Sensing and Bio-Sensing Research*. 2020; 30: 100375. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.sbsr.2020.100375>
27. Weltin A., Kieninger J. Standard cochlear implants as electrochemical sensors: Intracochlear oxygen measurements in vivo. *Biosensors and Bioelectronics*. 2022; 199: 113859. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.bios.2021.113859>
28. Denisova O.A. Measuring system for liquid level determination based on linear electro-optical effect of liquid crystal. In the collection: XIV International Scientific-Technical Conference “Dynamics of Technical Systems”, DTS 2018. MATEC Web of Conferences. 2018; 02005. Available from: <https://doi.org/10.1051/matecconf/201822602005>
29. Akasaka S., Amamoto Y. Limiting current type yttria-stabilized zirconia thin-film oxygen sensor with spiral Ta₂O₅ gas diffusion layer. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2021; 327: 128932. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.snb.2020.128932>
30. Phan T.T., Tosa T., Majima Y. 20-nm-Nanogap oxygen gas sensor with solution-processed cerium oxide. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2021; 343: 130098. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.snb.2021.130098>
31. Grigoriev V.A., Zhelkobaev Zh.I., Kaznacheev A.V. Investigation of flexoelectric effect in MBBA in strong electric fields. *Phys. solid. bodies*. 1982; 24(10): 3174–3176. Available from: <https://doi.org/10.1002/J.2168-0159.2014.TB00084.X>
32. Bahadur B. *Handbook of liquid crystals. Liquid crystals: Applications and Uses*. 2014. 500 p. Available from: <https://doi.org/10.1142/1013>
33. Marcerou J.P., Prost J. Flexoelectricity in isotropic phases. *Physics Lett.* 1978; 66A (3): 218–220. Available from: [https://doi.org/10.1016/0375-9601\(78\)90662-X](https://doi.org/10.1016/0375-9601(78)90662-X)
34. Blinov L.M. *Structure and properties of liquid crystals*. Springer: 2011. Available from: <https://doi.org/10.1007/978-90-481-8829-1>
35. Denisova O.A., Chuvyrov A.N. Structural transitions in liquid crystals. Influence of oscillating flows and electric fields. Saarbrücken, 2012.
36. De Gennes P. G., Prost J. *The Physics of Liquid Crystals*. Clarendon Press: 1993.
37. Denisova O.A. Liquid crystal optical shutter for stained glass and windows. *Nanotechnologies in construction: scientific online journal*. 2022; 14(5): 419–429. Available from: <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2022-14-5-419-429>

INFORMATION ABOUT THE AUTHOR

Olga A. Denisova – Dr. Sci. (Phys.-Math.), Professor, Department of Physics, Higher School of Information and Social Technologies, Ufa State Petroleum Technological University, Ufa, Russia, denisovaolga@bk.ru, <https://orcid.org/0000-0001-6374-3109>

The author declares no conflict of interest.

The article was submitted 14.05.2023; approved after reviewing 02.06.2023; accepted for publication 05.06.2023.

Акустооптический затвор для стеклопакетов

Ольга Аркадьевна Денисова 

Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа, Россия

Автор, ответственный за переписку: e-mail: denisovaolga@bk.ru

АННОТАЦИЯ: **Введение.** Применение жидкых кристаллов привлекательно для решения технических задач из-за малости габаритов устройств, малой потребляемой мощности, простоты конструкции, дешевизны, легкой управляемости жидкими кристаллами различными внешними полями. Под действием механического сдвига слой жидкого кристалла деформируется, вследствие чего возникает поверхностная поляризация. **Материалы и методы.** В качестве материалов использовались нематические жидкие кристаллы толщиной 10–100 мкм с гомеотропной ориентацией молекул: n–метоксибензилиден n–бутиланилин; 4–октил–4–цианобифенил; нитрофенилоктилоксибензоат; цианофениловый эфир гептилбензойной кислоты.

Методы. Экспериментальная установка состояла из зарядочувствительного усилителя с большим входным сопротивлением 10 ГОм и селективным усилителем (2 МОм). Конструкция усилителя позволяла подавать на его вход постоянное напряжение до 100 В, а также линейное и синхронное детектирование сигналов, которые далее поступали на АЦП, осуществляющий их запись. **Результаты и обсуждение.** Рассматривалось поведение индуцированных на поверхности жидкого кристалла зарядов за счет внутренних механизмов молекулярно-ориентационной поляризации в зависимости от величины и направления внешнего электрического поля. Для этого помещали слой ЖК (МББА) в электрическое поле. Зависимости первой $U_{1\omega}$ и второй $U_{2\omega}$ гармоник при приложении положительного потенциала к деформируемой пластине достигают меньших значений, чем при отрицательном. Электрическое поле при положительном потенциале стабилизирует молекулы поляризованного слоя, а при отрицательном делает его менее устойчивым, что приводит в одном случае к уменьшению угла наклона на поверхности, а в другом – к увеличению, которое ведет к возрастанию второй гармоники. При слабых граничных условиях в объеме НЖК возникает полярная деформация. При приложении поля к гомеотропному слою НЖК (ЦФЭГБК) величина второй гармоники $U_{2\omega}$ линейно растет от напряжения U_c вплоть до достижения «насыщения», которое обусловлено возрастанием стабилизирующего диэлектрического момента над вязкоупругим. При небольших полях ($E \leq 10^4$ В/см) величина $U_{2\omega}$ сначала возрастает, а затем уменьшается вследствие увеличения угла наклона директора относительно нормали к поверхности. При малых поляризующих напряжениях $U_c \leq 15$ В (ЦФЭГБК) зависимость $U_{1\omega}$ аппроксимируется степенной функцией типа U_c^3 , при $U_c > 15$ В вторая гармоника $U_{2\omega}$ зависит как U_c^{-1} . При малых напряжениях смещения положения минимумов величин первой $U_{1\omega}$ и второй $U_{2\omega}$ гармоник (для МББА и ЦФЭГБК) не совпадает с нулевой точкой по оси абсцисс при $U_c = 0$. Величины гармоник $U_{1\omega}$ и $U_{2\omega}$ имеют максимум в том случае, когда на подвижный электрод подается положительный потенциал. В области положительных напряжений смещения молекулы стабилизируются, а при отрицательных напряжениях молекулы менее устойчивы к ориентационным возмущениям. Величина второй гармоники $U_{2\omega}$ резко уменьшается с частотой возмущения.

Заключение. Полученные результаты исследований можно использовать при разработке датчиков давления, сейсмодатчиков для зданий и сооружений, модуляторов света, а также акустооптического затвора для стеклопакетов.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: жидкые кристаллы, флексоэлектрический эффект, акустооптический эффект, флексоэлектрическая поляризация, ориентационный переход, оптический затвор.

ДЛЯ ЦИТИРОВАНИЯ: Денисова О.А. Акустооптический затвор для стеклопакетов // Нанотехнологии в строительстве. 2023. Т. 15, № 3. С. 274–284. <https://doi.org/10.15828/20758545-2023-15-3-274-284>. – EDN: DUYMVK.

ВВЕДЕНИЕ

Несмотря на многообразие уже существующих устройств на жидких кристаллах (ЖК), учеными всего мира продолжается поиск в решении научных теоретических и экспериментальных задач, инженерных проектов по разработке систем отображения информ-

мации нового поколения, а также оптических приборов. Применение жидких кристаллов привлекательно в этом смысле из-за малости габаритов устройств, малой потребляемой мощности, простоты конструкции, дешевизны, легкой управляемости жидкими кристаллами различными внешними полями (механическим, электрическим, магнитным, термическим).

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ УЧЕНЫХ И СПЕЦИАЛИСТОВ

Жидкие кристаллы используют в качестве матрицы для допирования различными нанодобавками [1, 2], используя эффект «гость–хозяин», которые изменяют физические и химические свойства рабочего вещества. Идет поиск вариантов по качеству поверхности электродов и их обработке для создания светофильтров, регуляторов интенсивности света, светоориентируемых линз [3], изучается одновременное влияние, например, электрического и магнитного полей [4]. В работе [5] рассматривалось формирование молекулярного кристалла в объеме НЖК в окрестности *p-p* перехода, двойным лучепреломлением которого можно управлять электрическим полем. Исследователи находятся в поиске новых пьезоэлектрических материалов и эффектов для создания датчиков, преобразователей, частотных регуляторов [6]. В статье [7] теоретически исследуются условия образования пространственно-модулированных фаз вследствие воздействия флексопары в конденсированных средах и жидких кристаллах. Компьютерное моделирование показало общие особенности ферроиков и жидких кристаллов. В обоих веществах формируются пространственно-модулированные структуры. Схожие свойства дадут более широкие возможности с точки зрения практического использования этих веществ. В работах [8, 9] изучался прямой флексоэлектрический эффект в окрестности фазового перехода из нематической фазы в изотропную, а также параметры, влияющие на характер флексоэлектрической поляризации. В [10] авторы исследовали ориентационную неустойчивость директора жидкого кристалла в плоской флексоэлектрической ячейке в постоянном электрическом поле, приложенном перпендикулярно к поверхности ячейки. Обнаружено, что при квадратичном воздействии электрического поля ориентационная неустойчивость является пороговой, но беспороговой при линейном воздействии. Используя упругие свойства ЖК и внося в его объем добавки, исследовали

связь флексоэлектричества и механотрансдукции [11]. Жидкие кристаллы используются при поиске решения ряда прикладных и фундаментальных задач [12–37], что обосновано экономической и технологической составляющими.

Таким образом, анализ научных работ последних лет показывает интерес к вопросу исследования явлений и эффектов, связанных с флексоэлектричеством в жидких кристаллах и в сходных по свойствам материалах. Под действием механического сдвига слой жидкого кристалла деформируется, вследствие чего возникает поверхностная поляризация. В данной работе представлены результаты экспериментального исследования влияния электрического поля на эту поверхностную поляризацию. Статья посвящена не только вопросу изучения флексоэлектричества в конденсированных средах, но и предлагается использовать флексоэлектрических эффект для создания акустооптического затвора на жидких кристаллах для стеклопакетов, когда при одной ориентации молекул жидкого кристалла световой поток проходит через ячейку, а при другой нет. Также полученные результаты актуальны для внедрения и разработки устройств памяти, в наноэлектронике и ЖК-мониторах нового поколения.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Материалы

Использовались жидкие кристаллы с гомеотропной ориентацией директора: n – метоксибензилиден – n-бутиланилин (МББА) с $\epsilon_{\alpha} < 0$; 4 – октил – 4-цианобифенил (ОЦБ) с $\epsilon_{\alpha} > 0$; нитрофенилоктилосибензоат (НФООБ) с $\epsilon_{\alpha} > 0$; цианофениловый эфир гептилбензойной кислоты (ЦФЭГБК) с $\epsilon_{\alpha} > 0$, которые находились в нематической фазе. Основные параметры жидких кристаллов представлены в табл. 1.

Таблица 1
Основные физические параметры жидких кристаллов

Жидкий кристалл	Температура мезофазы, °C	$e_{11}, 10^{-4}$ ед. СГСЕ/ см	$e_{33}, 10^{-5}$ ед. СГСЕ/ см	Дипольный момент, p , Д	Диэлектриче- ская анизотро- пия, ϵ_{α}
цианофениловый эфир гептилбензойной кислоты (ЦФЭГБК)	K 45° N 56° I	5,5	3	~4,5	~19
нитрофенилоктилосибензоат (НФООБ)	K 45° A 61° N 68° I	5,0	1,0	~4,1	>0
n-метоксибензилиден-n-бутиланилин (МББА)	K 18° N 42° I	4,5	10 ²	~2,6	~-0,56
4 – октил – 4-цианобифенил ОЦБ	K 22,5° C 34° N 41,3° I	6,0	1,0	~5,0	~9

Методы

Ячейка представляла собой плоский конденсатор, она собиралась из двух пластин, между которыми помещался исследуемый ЖК. Одна из пластин была тонкой, она соединялась с источником колебаний при помощи волновода длиной около 10 см и толщиной 0,5 мм. Частотный диапазон колебаний – от 20 Гц до 20 кГц. В нашем случае частота воздействия была 1 кГц. Толщину ЖК можно было изменять с помощью микрометрического винта (толщина слоев h от 10 до 100 мкм). Ячейка помещалась в термостат для поддержания необходимой температуры, которая контролировалась термопарой [35].

Для экспериментального исследования влияния электрического поля на поляризацию, индуцированную акустическим воздействием, была собрана экспериментальная установка (рис. 1).

Основным элементом ее регистрирующей части является усилительный тракт, состоящий из зарядочувствительного усилителя с большим входным сопротивлением 10 ГОм и селективным усилителем (2 МОм). Зарядочувствительный усилитель в исследуемом диапазоне частот имел коэффициент усиления $2 \cdot 10^2$, а также относительно малый уровень шумов порядка 50 мкВ. В нем предусмотрена возможность подачи на образец поляризующего напряжения смещения U_c в пределах от 0 до $2 \cdot 10^3$ В. Селективный усилитель позволяет регистрировать электрические сигналы в диапазоне 20–10⁵ Гц, нижний уровень которых составляет $4 \cdot 10^{-2}$ мкВ, а верхний 1 В. Конструкция усилителя позволяет подавать на его вход

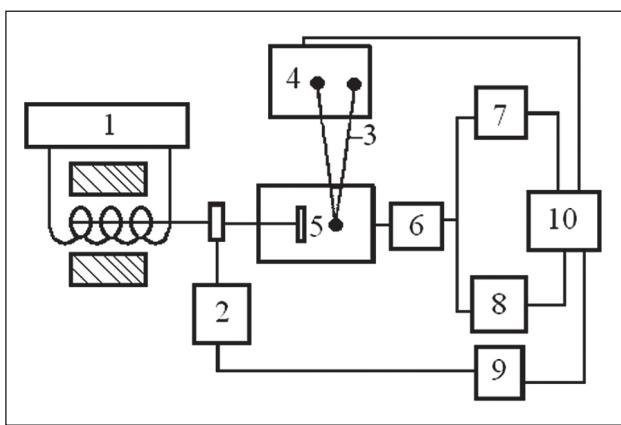


Рис. 1. Блок–схема экспериментальной установки:
1 – звуковой генератор; 2 – селективный вольтметр; 3 – дифференциальная термопара; 4 – микровольтметр постоянного тока; 5 – термостат с ЖК-ячейкой; 6 – предварительный зарядочувствительный усилитель; 7 и 8 – селективные усилители; 9 – измеритель разности фаз; 10 – аналоговый преобразователь

постоянное напряжение до 100 В, а также линейное и синхронное детектирование сигналов, которые далее поступают на АЦП, осуществляющий их запись. В случае необходимости одновременного анализа и исследования спектрального состава изучаемого сигнала используются два тракта, каждый из которых независимо друг от друга позволяет обрабатывать спектральные гармоники.

Перейдем теперь к анализу процесса измерения электрических сигналов по вышеописанной методике. Так как исследуемые анизотропные молекулярные жидкости – жидкие кристаллы – являются слабыми электролитами (несовершенными диэлектриками) и обладают достаточно высокой примесной проводимостью σ , то она будет существенно влиять на процесс измерения величины сигналов, индуцируемых ориентационными возмущениями.

Рассмотрим диэлектрик со средней диэлектрической проницаемостью $\langle \epsilon \rangle$ и проводимостью σ . Допустим, что вследствие каких-либо причин в его объеме возник заряд плотностью σ , который скомпенсирован собственным механизмом проводимости за характерное время $\tau = \langle \epsilon \rangle \epsilon_0 \sigma^{-1}$ [34]. В случае ЖК процесс компенсации и переноса заряда определяется физико-химическим механизмом диссоциации и рекомбинации ионов примесной проводимости. В слабых электрических полях, когда время прохода ионов между электродами:

$$\tau = 2\eta(\mu_+ + \mu_-)^{-1} E^{-1}, \quad (1)$$

(где h – толщина слоя ЖК; μ_+ и μ_- – подвижности носителей заряда; E – напряженность поля) значительно больше времени рекомбинации, вольтамперная характеристика жидкого кристалла является линейной от поля, поэтому говорят о константе электропроводности σ .

Если в результате ориентационного возмущения слоя ЖК генерируется поляризация P , то для заряда $Q = \int P dS$, индуцируемого на обкладках конденсатора, эквивалентного ячейке с емкостью, можно записать релаксационное уравнение:

$$dQ/d\tau = \mathcal{E}/R - Q/C, \quad (2)$$

где \mathcal{E} – возникающая ЭДС; R – омическое сопротивление ЖК; $\tau = \langle \epsilon \rangle \epsilon_0 \sigma^{-1}$ – время релаксации.

Положим, что $\langle \epsilon \rangle = \mathcal{E}(\omega) \mathcal{E}^{i\omega}$ и $Q = Q_\omega \mathcal{E}^{i\omega}$, тогда для Q_ω получим решение:

$$Q_\omega = \tau / (P \mathcal{E}_\omega (1 + \omega^2 \tau^2)^{-1}), \quad (3)$$

где \mathcal{E}_ω – величина ЭДС, определяемая механизмом поляризации и зависящая от частоты возмущения.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ УЧЕНЫХ И СПЕЦИАЛИСТОВ

Таким образом, в действительности будет измеряться величина:

$$\mathcal{E}' = \omega t \delta(\tau) / (1 + \omega^2 \tau^2). \quad (4)$$

Из последнего выражения следует, что при малых частотах $\omega < \tau^{-1}$ измеряемая ЭДС определяется как $\mathcal{E}' = \omega t \delta(\tau)$, что отражает процесс маскировки поляризации ЖК ионами проводимости. $\omega \gg \tau^{-1}$ ЭДС определяется так $\mathcal{E}' \sim \delta/\omega t$, это соответствует диэлектрическим потерям, возрастающим с увеличением частоты возбуждения.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Будем рассматривать поведение индуцированных на поверхности жидкого кристалла зарядов за счет внутренних механизмов молекулярно-ориентационной поляризации в зависимости от величины и направления внешнего электрического поля E . Для этого поместим слой ЖК ($\epsilon_a < 0$) с начальной гомеотропной ориентацией, например, МББА в электрическое поле. В этой ситуации, когда директор n и электрическое поле E коллинеарны, как известно [34], происходит ряд структурно-фазовых превращений типа эффекта Фредерикса, электроригидродинамической неустойчивости (ЭГДН). Следует ожидать, что ориентационные переходы и непосредственно электрическое поле будут влиять на величину и поведение регистрируемых гармоник $U_{1\omega}$ и $U_{2\omega}$, по крайней мере, по двум причинам: во-первых, при изменении ориентации (появление наклона директора к поверхности) возникает вклад в общую поляризацию bend-деформации (флексокоэффициент e_{33}), который имеет несколько большее значение, чем e_{11} [36]; во-вторых, электрическое поле поляризует среду. Действительно, при увеличении поляризующего напряжения U_c на обкладках ячейки, представляющей конденсатор, происходит сначала увеличение величин сигналов гармоник $U_{1\omega}$ и $U_{2\omega}$, а затем они после достижения минимума выходят на линейный участок зависимости от поля, который обусловлен конденсаторным эффектом. Необходимо учесть этот вклад в зависимостях, он появляется вследствие изменения толщины слоя ЖК при периодических колебаниях одной из поверхностей ячейки. Его можно измерить экспериментально, переводя мезофазу в изотропное состояние. При этом данная величина будет зависеть от амплитуды колебания пластины a и усредненной диэлектрической проницаемости $\langle \epsilon \rangle = (\epsilon_{||} + 2\epsilon_{\perp})/3$ и слабо отличаться от аналогичной величины в мезофазе.

Проанализируем зависимости гармоник $U_{1\omega}$ и $U_{2\omega}$ от поля (рис. 2). Отметим сразу, что их значения чувствительны к направлению электрического поля,

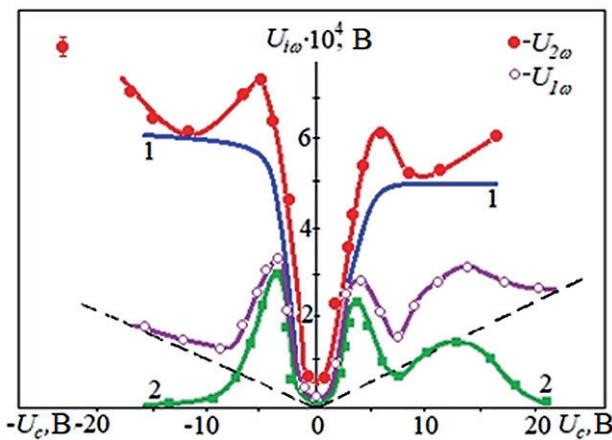


Рис. 2. Зависимости величин первой $U_{1\omega}$ и второй $U_{2\omega}$ гармоник от напряжения смещения U_c : 1 – $U_{2\omega}$ без вклада конденсаторного эффекта; 2 – $U_{1\omega}$ (пунктирная прямая – вклад конденсаторного эффекта; МББА $\epsilon_a < 0$ $a = 0,2$ мкм; $h = 15$ мкм; $\omega = 1$ кГц)

то есть при приложении положительного потенциала к деформируемой пластине гармоники достигают меньших значений, чем при отрицательном.

Это связано с двумя причинами. С одной стороны, электрическое поле при положительном потенциале стабилизирует молекулы поляризованного слоя (они в МББА направлены отрицательным концом к поверхности [34]), а при отрицательном делают его менее устойчивым, что приводит в одном случае к уменьшению угла наклона на поверхности, а в другом – к его увеличению, которое ведет к росту второй гармоники). С другой стороны, как показано в [36], при слабых граничных условиях в объеме НЖК может реализоваться полярная деформация. В данном случае подобная ситуация имеет место за счет неэквивалентности поверхностей, которая возникает в результате индуцирования акустическими возмущениями и электрическим полем поверхностных углов $\theta_a(-E, a) \neq \theta_s(E, a)$. Кроме того, сигналы $U_{1\omega}$ и $U_{2\omega}$ независимо от поляриности поля достигают своего максимума в окрестности перехода Фредерикса. Уменьшение затем сигналов является следствием развития ЭГД-неустойчивости, структура жидкого кристалла становится мелкодисперсной с волновым вектором $q' > q_{2,3}$ ($q_{2,3}$ – вектор, определяющий ориентационную деформацию), что ведет к подавлению флексоэффекта.

Наряду с рассмотренными причинами изменения значений гармоник $U_{1\omega}$ за счет реориентационных механизмов необходимо, по-видимому, учитывать поляризационные эффекты усиления регистрируемых сигналов. В этом случае наведенная ориентационная молекулярная поляризация регистрируется в результате периодической ее модуляции в объеме.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ УЧЕНЫХ И СПЕЦИАЛИСТОВ

Подобный эффект может быть зарегистрирован при отсутствии паразитных явлений типа перехода Фредерикса и ЭГДН. Это возможно в ЖК с большой анизотропией диэлектрической проницаемости ($\epsilon_a \gg 0$). Причем, пользуясь аналогией с поверхностью поляризацией, наибольшая величина регистрируемого сигнала должна наблюдаться на второй гармонике, так как $U_{2\omega} \sim P_V \langle \theta_d^2 \rangle \exp(i2\omega t)$ (P_V – объемная поляризация). Исследования подтверждают это предположение: соотношение между гармониками $U_{1\omega}^{\max} : U_{2\omega}^{\max} \ll 1$ имеет место во всех изучаемых нематических жидкких кристаллах (НЖК). В противоположность этому в смектических жидкких кристаллах A- и C-типа $U_{2\omega} \sim U_{1\omega}$, то есть $U_{2\omega}$ гораздо меньше, чем в нематиках.

Проанализируем подробнее поведение гармоник $U_{1\omega}$ в электрическом поле. Приложив поля к гомеотропному слою НЖК, например, ЦФЭГБК ($h = 15$ мкм; $a = \text{const}$; $\omega = 1$ кГц) величина $U_{2\omega}$ линейно растет от напряжения U_c вплоть до достижения «насыщения» (рис. 3), которое обусловлено возрастанием стабилизирующего диэлектрического момента над вязкоупругим.

Соответственно, величина $U_{2\omega}$ при этом в $1,5 \cdot 10^3 - 2 \cdot 10^3$ раз больше, чем без электрического поля. Если рассматривать зависимости $U_{2\omega}$ от амплитуды возмущения a при фиксированных значениях электрического поля (рис. 4), то следует отметить, что при небольших полях ($E \leq 10^4$ В/см) сначала величина $U_{2\omega}$ возрастает, а затем уменьшается вследствие увеличения угла наклона директора относительно нормали к поверхности и перехода к турбулентному движению в слое. При относительно больших полях $E \leq 5 \cdot 10^4$ В/см такое состояние не достигается.

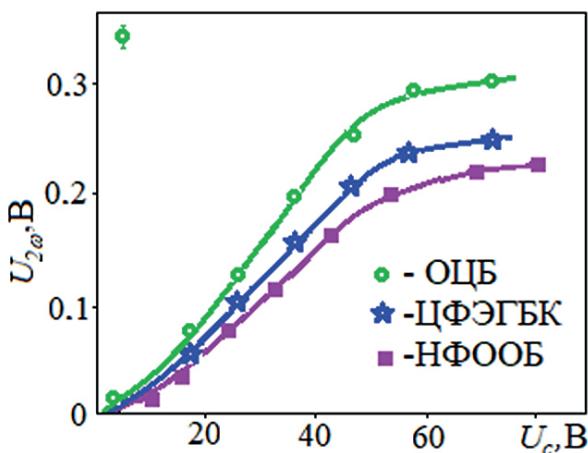


Рис. 3. Полевые зависимости второй гармоники $U_{2\omega}$ в НЖК с $\epsilon_a \gg 0$

($a \approx 0,3$ мкм; $h = 15$ мкм; ОЦБ при $T_N = 35^\circ\text{C}$; ЦФЭГБК при $T_N = 48^\circ\text{C}$; НФООБ при $T_N = 63^\circ\text{C}$)

Величина сигнала $U_{2\omega}$ в этом случае имеет значение ~ 1 В ($a \sim 1$ мкм). В нематической фазе НФООБ и ОЦБ вторая гармоника $U_{2\omega}$ имеет приближенно тот же порядок (рис. 4), хотя в цианобифениле несколько выше, что объясняется, по-видимому, большим дипольным моментом у составляющих его молекул.

Таким образом, в результате приложения электрического поля к гомеотропному слою НЖК в объеме кристалла растет поляризация, факт наличия которой регистрируется посредством ориентационной модуляции и измерения наведенных на проводящих подложках зарядов.

Для исключения альтернативных объяснений возникновения и возрастания $U_{2\omega}$ в полях проводились исследования ее поведения от проводимости σ (механизм ориентационной поляризации – ее анизотропной части), диэлектрической анизотропии ϵ_a и толщины жидкокристаллического слоя h . Модельные эксперименты проводились на ЦФЭГБК и его смесях с НЖК МББА. При допировании ионными добавками величина сигнала $U_{2\omega}$ уменьшается вследствие, по-видимому, экранирующего эффекта. Значит, вклад этого механизма пренебрежимо мал (рис. 5 а).

Изменяя анизотропию смесей $\epsilon_a > 0$ от 20 до 0,05, проводили измерения величины $U_{2\omega}$ при одних и тех же поляризующих напряжениях и возмущении a в зависимости от величины ϵ_a (рис. 5 б).

Сигнал, обусловленный диэлектрическим механизмом в этом случае будет $U_{2\omega} \sim \epsilon_{\parallel} E \langle \theta_d^2 \rangle / \epsilon_{\perp}$. Согласно этому соотношению, при большой анизотропии ϵ_a функциональная зависимость $U_{2\omega}(\epsilon_a)$ (при $E = \text{const}$) выходит на асимптотику – прямую, параллельную оси абсцисс ϵ_a , а при малых $\epsilon_a \ll 1$ величина

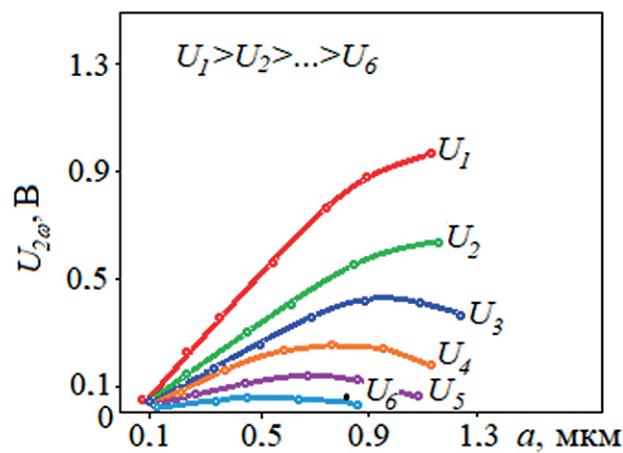


Рис. 4. Зависимости величины второй гармоники $U_{2\omega}$ от амплитуды воздействия при различных поляризующих напряжениях: $U_1 = 90$ В; $U_2 = 60$ В; $U_3 = 40$ В; $U_4 = 30$ В; $U_5 = 20$ В; $U_6 = 10$ В ($h = 15$ мкм)

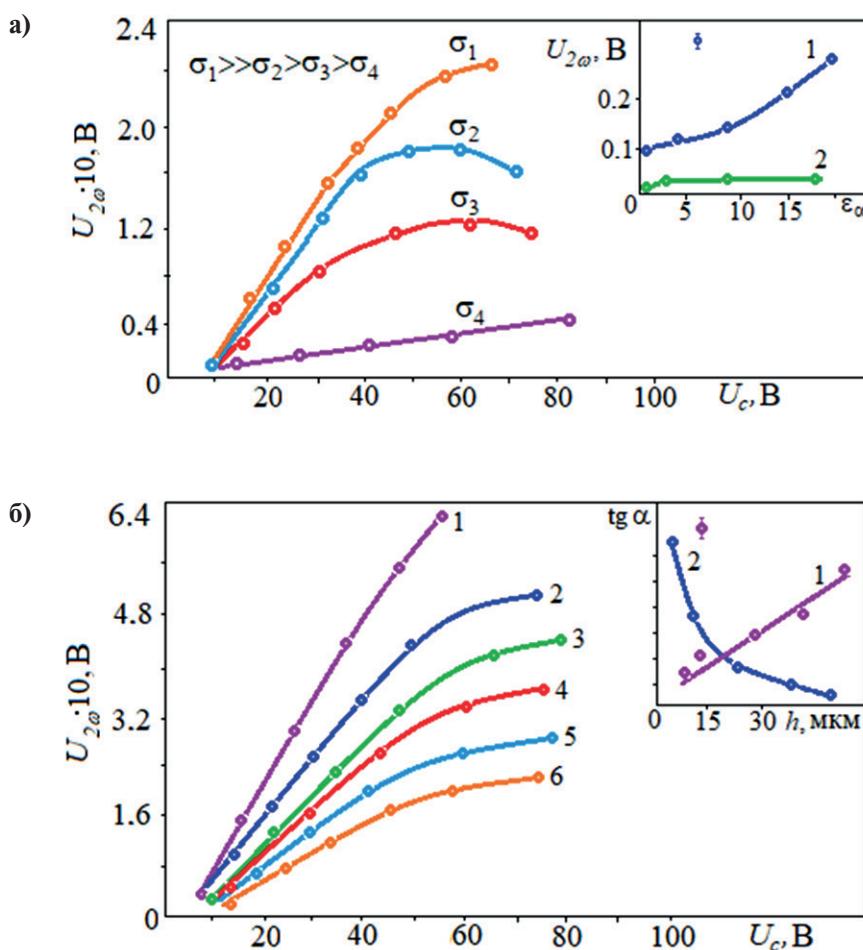


Рис. 5. а) Полевые зависимости второй гармоники $U_{2\omega}$ (ЦФЭГБК) при различной начальной проводимости образцов σ ($a \sim 0,3 \text{ мкм}$; $h = 15 \text{ мкм}$); на вставке – зависимости $U_{2\omega}$ от величины диэлектрической анизотропии ϵ_α (1 – эксперимент; 2 – теория); б) полевые зависимости второй гармоники $U_{2\omega}$ (ЦФЭГБК) при различных толщинах пленок ЖК (1 – $h_1 = 70 \text{ мкм}$; 2 – $h_2 = 55 \text{ мкм}$; 3 – $h_3 = 45 \text{ мкм}$; 4 – $h_4 = 30 \text{ мкм}$; 5 – $h_5 = 15 \text{ мкм}$; 6 – $h_6 = 10 \text{ мкм}$); на вставке – зависимости тангенса угла наклона кривой $U_{2\omega}(U_c)$ от толщины h (1 – эксперимент; 2 – теория)

сигнала будет стремиться к нулю, как изображено на рис. 5 б. В противоположность этому на практике величина сигнала $U_{2\omega}$ при $\epsilon_\alpha \ll 1$ не стремится к нулю, а при $\epsilon_\alpha \gg 1$ не выходит на упомянутую асимптотику. Но очевидно, что вклад диэлектрической проницаемости не равен нулю и по оценкам составляет порядка 10–15% от регистрируемого значения $U_{2\omega}$. Результаты проведенных измерений величины второй гармоники от толщины слоя НЖК (рис. 5 б) показали, что тангенс угла наклона зависимости $U_{2\omega}$ к оси абсцисс U_c увеличивается с толщиной h , тогда как при механизме диэлектрической модуляции величина $\operatorname{tg} \alpha \sim h^{-1}$ (так как $U_{2\omega} \sim E = U/h$, то $\operatorname{tg} \alpha \sim U_{2\omega}/U \sim h^{-1}$).

Обсудим теперь поведение первой гармоники в электрическом поле. Подробно изучен ЦФЭГБК. Зафиксируем амплитуду возмущения, например,

$a \sim 0,3 \text{ мкм}$ и проанализируем при этой деформации зависимость $U_{1\omega}(U_c)$ (рис. 6).

При малых поляризующих напряжениях $U_c \leqslant 15 \text{ В}$ ($h = 15 \text{ мкм}$) зависимость $U_{1\omega}$ аппроксимируется степенной функцией типа U_c^n (где $n \sim 3$); при $U_c \gg 15 \text{ В}$ вторая гармоника $U_{2\omega}$ зависит как U_c^{-1} . Качественно такое поведение можно объяснить изменением амплитуды колебания директора, что следует из формулы для разности фаз:

$$\delta = \frac{2\pi}{\lambda} \int_{-h/2}^{h/2} \Delta n(z) dz = \frac{2\pi h}{\lambda} < \Delta n(z) >, \quad (5)$$

где $< \Delta n(z) >$ – усреднение по толщине слоя кристалла; h – толщина ЖК; λ – длина волны света.

Если учесть в исходных уравнениях слагаемое, описывающее действующее поле $\epsilon_\alpha (En)^2 / 4\pi$, тогда

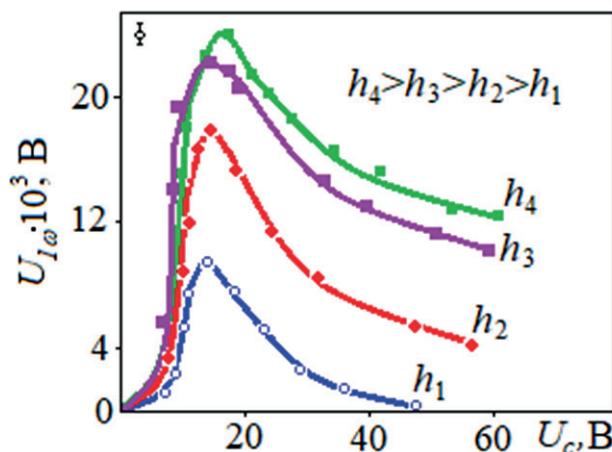


Рис. 6. Полевые зависимости первой гармоники $U_{1\omega}$ при различной толщине образцов h ($a = \text{const}$, $\omega = 1 \text{ кГц}$): $h_1 = 15 \text{ мкм}$; $h_2 = 30 \text{ мкм}$; $h_3 = 45 \text{ мкм}$; $h_4 = 55 \text{ мкм}$ (ЦФЭГБК)

для амплитуды девиации директора ЖК можно приблизенно записать [34]:

$$\theta_d \sim \frac{\varepsilon_\alpha E^2 A(v)}{(\gamma\omega)^2 + \left(\frac{\varepsilon_\alpha E^2}{4\pi}\right)^2}, \quad (6)$$

где $A(v)$ – функция скорости колебания одной из поверхностей и объемных градиентов $v(z, r)$.

В этом случае величина сигнала первой гармоники $U_{1\omega}$ пропорциональна толщине ЖК и углу девиации его директора $U_{1\omega} \sim e_{11} h \theta_d$, то есть при условии $\gamma\omega \gg \varepsilon_\alpha E^2 / 4\pi$ (малые поля) будем иметь степенную зависимость $U_{1\omega} \sim U_c^3$. В случае, когда $\gamma\omega < \varepsilon_\alpha E^2 / 4\pi$, имеем $U_{1\omega} \sim U_c^{-1}$.

Таким образом, в малых полях величина сигнала растет за счет усиления амплитуды колебания директора, но при некотором критическом поле $E = (4\pi\gamma\omega/\varepsilon_\alpha)^{1/2}$ происходит его подавление, так как слой стабилизируется постоянным электрическим полем.

Ранее было установлено [8, 9, 12, 13, 16, 22, 25, 28], что при периодических сдвиговых колебаниях одной из ограничивающих жидкий кристалл подложек в слое кристалла возникает ЭДС, обусловленная как механизмом флексоэлектрической поляризации, так и механизмом модуляции поверхностной поляризации акустическими колебаниями. В данной статье будем рассматривать влияние внешнего электрического поля E на поведение первой $U_{1\omega}$ и второй $U_{2\omega}$ гармоник, индуцируемых сдвигом. В общем случае поведение первой гармоники в изучаемых веществах аналогично поведению $U_{1\omega}$, возбужденной изгибными колебаниями одной из поверхностей жидкого кристалла. Однако имеются в полевых зависимостях $U_{1\omega}$ и свои специфические особенности, связанные

с симметрией возмущения и его пространственной локализацией.

Согласно решению для распределения угла отклонения директора от нормали к ячейке θ по координате z общем виде можно записать:

$$\theta = \frac{\rho v_0}{\eta_1 q} \exp\left[-\frac{\sqrt{2}}{2} q(z - S)\right] \cos\left[\frac{\sqrt{2}}{2} q(z - S)\right] \cos\omega t, \quad (7)$$

где η_1 – коэффициент вязкости; q – реальная часть корней характеристического уравнения; ρ – плотность заряда; S – расстояние, на котором директор отклоняется от положения равновесия; ω – частота колебаний; v_0 – скорость при $z = 0$.

Колеблющийся электрод является источником быстро затухающей упруго-вязкой волны с волновым вектором $|q| > h^{-1}$ (h – толщина реально изучаемых слоев $10 \leq h \leq 100 \text{ мкм}$). Например, в НЖК МББА при начальной гомеотропной ориентации молекул в объеме слоя ЖК распространяется возмущение с волновым вектором $|q| \sim 3 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$, что составляет пространственный масштаб их локализации порядка $3 \cdot 10^{-4} \div 5 \cdot 10^{-4} \text{ см}$, а это значение меньше толщины жидкого кристалла ($h \approx 20 \text{ мкм}$). Отсюда следует, что при слабых граничных условиях можно считать, что основную роль будут играть ориентационные поверхностные возмущения.

Рассмотрим полевые зависимости первой $U_{1\omega}$ и второй $U_{2\omega}$ гармоник при малых напряжениях смещения, например, в нематических жидких кристаллах МББА и ЦФЭГБК (рис. 7), причем будем варьировать знак поля относительно направления градиента колебательной скорости dv_x/dz . Этот гра-

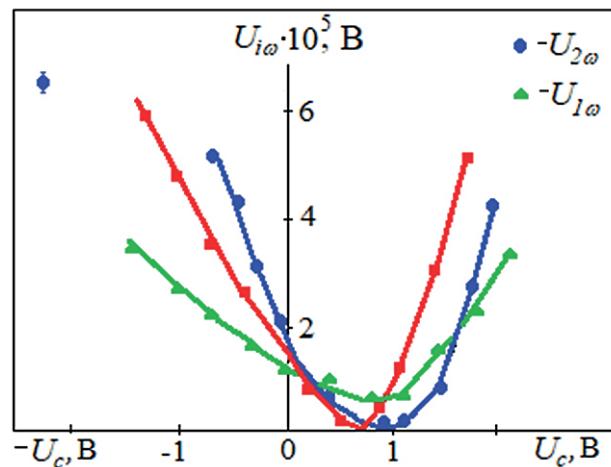


Рис. 7. Полевые зависимости величин первой $U_{1\omega}$ и второй $U_{2\omega}$ гармоник при малых поляризующих напряжениях (сплошные линии – МББА при $T_N = 24^\circ\text{C}$; пунктирные линии – ЦФЭГБК при $T_N = 48^\circ\text{C}$)

диент не параллелен вектору нормали к поверхности колеблющейся пластины—подложки.

Отметим, что положение минимумов величин первой $U_{1\omega}$ и второй $U_{2\omega}$ гармоник не совпадает с нулевой точкой по оси абсцисс, когда $U_c = 0$. Величины гармоник $U_{1\omega}$ и $U_{2\omega}$ имеют максимум тогда, когда на подвижный электрод подается положительный потенциал. Отметим также, что характерное поляризующее напряжение $U_c \sim +1$ В, при котором значения гармоник $U_{1\omega}$ и $U_{2\omega}$ минимальны.

Обсудим поведение составляющих гармоник $U_{1\omega}$ в рамках подхода, обозначенного ранее. Для этого разберем сначала поведение второй гармоники сигнала $U_{2\omega}$. В отсутствие поля величина второй гармоники согласно формуле

$$U_{2\omega} = \int_0^h P_s(z)(\vec{n}) \langle \theta_d^2 \rangle dz = P_s S \langle \theta_d^2 \rangle \cos \langle \theta_o \rangle = U_s \cos \langle \theta_o \rangle \langle \theta_d^2 \rangle, \quad (8)$$

(где P_s – величина поверхностной поляризации; $U_s = P_s S$ – падение напряжения на поверхностном слое; $\langle \theta_o \rangle$ – среднее значение стационарного угла наклона директора; $\langle \theta_d^2 \rangle$ – квадрат среднего значения угла, характеризующего осцилляции директора) пропорциональна углу наклона директора на поверхности $\langle \theta_o \rangle$ и величине поверхностной поляризации P_s , вектор которой имеет определенное направление относительно подложки. Последнее и является причиной асимметрии в полевой зависимости $U_{2\omega}$.

В случае если направление внешнего поля совпадает с направлением поверхностной поляризации, то общий регистрируемый сигнал:

$$U_{2\omega} \sim S_{\phi} P_s \langle \theta_d^2 \rangle - P_V S^{-2} \langle \theta_d^2 \rangle, \quad (9)$$

где S_{ϕ} – эффективная толщина поверхностной поляризации; P_V – индуцированная внешним полем ориентационная поляризация.

Или можно записать проще:

$$U_{2\omega} \sim U_s \langle \theta_d^2 \rangle - U_n (Sh)^{-1} \langle \theta_d^2 \rangle. \quad (10)$$

Отсюда ясно, что при возрастании внешнего поляризующего напряжения величина второй гармоники $U_{2\omega}$ будет иметь минимум. В противоположном случае, когда P_s и P_V имеют одно и то же направление, сигнал $U_{2\omega}$ увеличивается, что подтверждается экспериментом.

В частности, этот результат позволяет определить направление ориентации молекул поверхностного слоя – поверхностной поляризации – и оценить по положению минимума падение напряжения U_δ на этом поляризованном слое. В случае НЖК МББА молекулы направлены своим отрицательным концом к поверхности, а величина $U_s \sim 1$ В. Для НЖК

ЦФЭГБК $U_s \sim 0,7$ В, а молекулы этого кристалла также направлены своим отрицательным концом к поверхности.

Асимметрия сигнала первой гармоники $U_{1\omega}$ тестовым образом связана с наличием поверхностной поляризации. Решение этой задачи представляет значительные трудности и, в общем случае, нелинейно [31]. Однако можно показать, что уже в линейном приближении такая асимметрия возникает. Так как возмущение локализовано у поверхности колеблющегося электрода, то воспользуемся моментными условиями на поверхности [36]:

$$W(\langle \theta_d \rangle - \langle \theta_o \rangle) + k (\partial \langle \theta_d \rangle) / \partial z = \pm (e_{33} \mp P_s) E, \quad (11)$$

где e_{33} – флексоэлектрический коэффициент. Знаки выбираются в зависимости от направления поля относительно подложки и направлением вектора поляризации. Считаем, что θ мал и $\langle \theta_d \rangle \ll \langle \theta_o \rangle$ ($\langle \theta_d \rangle$ – угол колебаний директора на поверхности). Тогда в (11) можно подставить приближенное решение типа (7), когда $\theta_d \sim \theta_d' \exp(iqz)$. Отсюда получим при $z = 0$ для угла:

$$\langle \theta_d' \rangle = \frac{W \langle \theta_o \rangle \pm (e_{33} \mp P_s) E}{W + ik_q} \quad (12)$$

или при $k_q > W$:

$$\langle \theta_d' \rangle = \left| \frac{W \langle \theta_o \rangle \pm (e_{33} \mp P_s) E}{k_q} \right|. \quad (13)$$

Из этого выражения следует, что величина угла колебания директора будет существенным образом зависеть от соотношения величины флексоэлектрического коэффициента e_{33} , величины поверхностной поляризации P_s , а также знака поля. То есть в одном случае ЖК-структура стабилизируется, в другом случае она менее устойчива к внешним возмущениям.

Применительно к конкретному случаю, например, к нематическому жидкому кристаллу МББА, будем иметь следующую картину. Так как дипольные молекулы направлены своим отрицательным концом к поверхности, то в случае, когда на поверхности положительный потенциал, получаем:

$$\langle \theta_d' \rangle \sim |W \langle \theta_o \rangle + (e_{33} - P_s) E|, \quad (14)$$

а при отрицательном:

$$\langle \theta_d' \rangle \sim |W \langle \theta_o \rangle + (e_{33} - P_s) E|, \quad (15)$$

Таким образом, в области положительных напряжений смещения молекулы стабилизируются, а при отрицательных напряжениях молекулы менее

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ УЧЕНЫХ И СПЕЦИАЛИСТОВ

устойчивы к ориентационным возмущениям, при условии $|e_{33}| < |P_s|$.

Перейдем теперь к рассмотрению поведения регистрируемых сигналов первой $U_{1\omega}$ и второй $U_{2\omega}$ гармоник при больших поляризующих напряжениях. Поведение первой гармоники $U_{1\omega}$ в этом случае аналогично поведению первой гармоники, возбуждаемой при изгибных колебаниях [8, 9, 12, 16], поэтому самостоятельный интерес этот вопрос не имеет.

Остановимся подробнее на изучении влияния внешнего электрического поля на величину и изменения второй гармоники. Исследование будем проводить на примере НЖК ЦФЭГБК. Отличительной особенностью влияния электрического поля E в случае сдвиговых колебаний является то, что максимальной величины вторая гармоника $U_{2\omega}$ достигает в низкочастотной области $\omega \sim 100$ Гц (рис. 8), тогда как при изгибных колебаниях частотная регрессия второй гармоники начинается в килогерцовом диапазоне.

Из частотной зависимости $U_{2\omega}(\omega)$ ($v = \text{const}$) следует, что величина второй гармоники $U_{2\omega}$ резко уменьшается с частотой возмущения (рис. 8). Например, величины второй гармоники при $\omega \sim 100$ Гц и при $\omega \sim 750$ Гц при данном значении напряжения смещения отличаются в $5 \cdot 10^2$ раз. Возможной причиной такого изменения является локализация ориентационного возмущения у колеблющегося электрода с увеличением частоты. Так как изначально согласно уравнению [35] разность фаз:

$$\delta = \frac{2\pi h(t)}{\lambda} < \Delta n(z, \rho_i, t) >, \quad (16)$$

(где h – толщина ЖК-слоя; λ – длина световой волны) волновой вектор возмущения $|q| > h^{-1}$ и с увеличением частоты характерная область возмущения $S \sim |q|^{-1} \sim \omega^{1/2}$ на частоте 1 кГц сможет составлять $S \sim 10^{-4}$ см.

Последнее подтверждается исследованием частотной зависимости величины второй гармоники оптического сигнала $I_{2\omega}/I_o$ при одновременном действии поляризующего напряжения (рис. 8). Акустооптический эффект, заключающийся в модуляции светового потока, поляризованного в свете, прошедшего через ячейку, сильно ослабляется с увеличением частоты ω , а при частоте $\omega \sim 1$ кГц не наблюдается вовсе.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в статье экспериментально исследовалось влияние действия электрического поля на поверхностную поляризацию, возникающую вследствие флексоэлектрического эффекта. Выявлено, что гармоники флексоэлектрического сигнала зависят от направления электрического поля, при приложении положительного потенциала к подвижной пластине они принимают меньшие значения, чем при отрицательном. При действии слабых полей величина сигнала на частоте возбуждения прямо пропорциональна амплитуде осцилляций директора жидкого кристалла и возрастает за счет ее увеличения.

Теоретически обосновано, что при слабых граничных условиях основную роль играют ориентационные поверхностные воздействия. Знак элек-

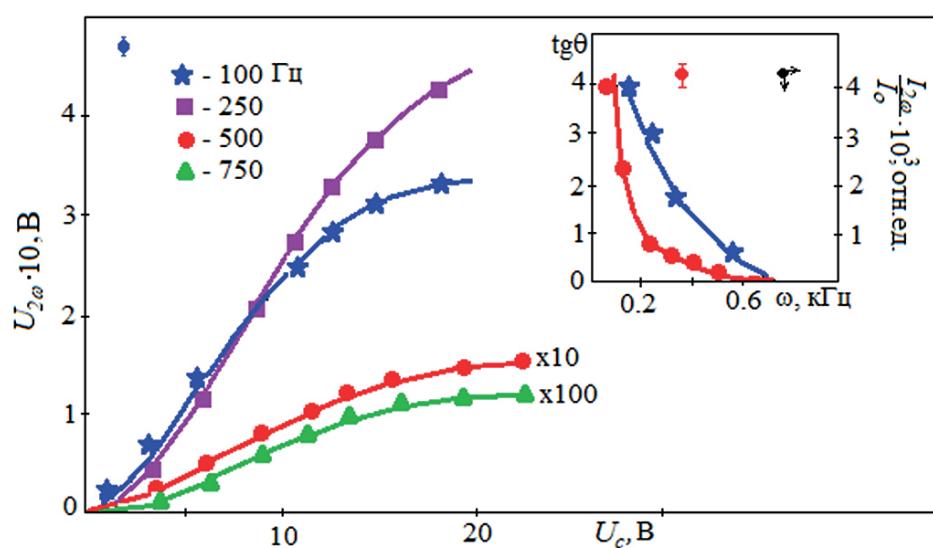


Рис. 8. Полевые зависимости величины второй гармоники $U_{2\omega}$ при различной частоте возмущения ω (ЦФЭГБК при $T_N = 48^\circ\text{C}$); на вставке – частотные зависимости тангенса угла наклона $\text{tg}\theta$ и величины акустооптического эффекта $I_{2\omega}/I_o$.

трического поля можно варьировать относительно направления градиента колебательной скорости. Обнаружено, что значения первой и второй гармоник принимают максимум при приложении на подвижный электрод положительного потенциала. Характерное поляризующее напряжение, при котором $U_{1\omega}$ и $U_{2\omega}$ гармоники минимальны, составляет $U_c \sim +1$ В. Асимметрия зависимости $U_{2\omega}$ от приложенного поля объясняется пропорциональностью углу наклона

директора на поверхности $\langle \theta_o \rangle$ и величине поверхностной поляризации P_s . Также обнаружено, что молекулы ЖК (МББА и ЦФЭГБК) направлены отрицательным концом к поверхности подложки ячейки.

Полученные результаты исследований можно использовать при разработке датчиков давления, сейсмодатчиков для зданий и сооружений, модуляторов света, а также акустооптического затвора для стеклопакетов.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Osipov M.A. Theory of dielectric susceptibility of nematic nanocomposites doped with spherical nanoparticles. *Bulletin of Moscow Region State University. Series: Physics and Mathematics*. 2019; № 2: 14–23. Available from: <https://doi.org/10.18384-2310-7251-2019-2-14-23>
2. Prakash J., Khan S., Chauhan S., Biradar A. Metal oxide-nanoparticles and liquid crystal composites: A review of recent progress. *Journal of Molecular Liquids*. 2020; 297: 112052. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.112052>
3. Kurilov A.D., Volosnikova N.I. Anisotropy of dielectric permittivity in 1-(4-hexylcyclohexyl)- 4-isothiocyanatobenzene. *Bulletin of Moscow Region State University. Series: Physics and Mathematics*. 2019; 1: 83–96. Available from: <https://doi.org/10.18384-2310-7251-2019-1-83-96>
4. Gevorkyan E.V. Dynamics of liquid crystals in variable magnetic fields. *Bulletin of Moscow Region State University. Series: Physics and Mathematics*. 2017; 4: 62–67. Available from: <https://doi.org/10.18384/2310-7251-2017-4-62-67>
5. Kucheev S.I. Electric and induced molecular crystal in a nematic. *Scientific statements*. 2015; No. 11; V. 39: 201–204.
6. Uchino K. Advanced piezoelectric materials. *Science and Technology. Woodhead Publishing in Materials*. 2017; 1–92. Available from: <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102135-4.00001-1>
7. Morozovska A.N., Khist V.V. Flexoelectricity induced spatially modulated phases in ferroics and liquid crystals. *Journal of Molecular liquids*. 2018; 267: 550–559. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.01.052>
8. Денисова О.А., Скалдин О.А. Прямой флексоэффеkt в нематике в окрестности фазового перехода. *Письма о материалах*. 2016. Т. 6, № 3 (23). 168–172. <https://doi.org/10.22226/2410-3535-2016-6-168-172>
9. Denisova O.A. Factors influencing flexoelectric polarization in liquid crystals. *Journal of Physics: Conference Series*. In the collection: “International Scientific Conference Energy Management of Municipal Facilities and Sustainable Energy Technologies”. 2020; 012104. Available from: <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1614/1/012104>
10. Yakovkin I., Lesiuk A. Director orientational instability in a planar flexoelectric nematic cell with easy axis gliding. *Journal of Molecular Liquids*. 2022; 363: 119888. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.119888>
11. Petrov A.G. Flexoelectricity and Mechanotransduction. *Current Topics in Membranes*. 2007; 58: 121–150. Available from: [https://doi.org/10.1016/S1063-5823\(06\)58005-6](https://doi.org/10.1016/S1063-5823(06)58005-6)
12. Denisova O.A. Nonlinear dynamics of liquid crystal: ultrasonic light modulator. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 16. In collection “Dynamics of Technical Systems, DTS-2020”. 2020; 012026. Available from: <https://doi.org/10.1088/1757-899X/1029/1/012026>
13. Denisova O.A. One of the scenarios of transition to the turbulent mode of the flow of liquid crystals. *Journal of Physics: Conference Series*. II International Scientific Conference on Metrological Support of Innovative Technologies (ICMSIT II-2021). 2021; 22020. Available from: <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1889/2/022020>
14. Sukigara C., Mino Y. Measurement of oxygen concentrations and oxygen consumption rates using an optical oxygen sensor, and its application in hypoxia-related research in highly eutrophic coastal regions. *Continental Shelf Research*. 2021; 229: 104551. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.csr.2021.104551>
15. Itoh T., Izu N. Effect of Pt electrodes in cerium oxide semiconductor-type oxygen sensors evaluated using alternating current. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2021; 345: 130396. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.snb.2021.130396>
16. Denisova O.A. Application of the flexoelectric effect in liquid crystals to create acousto-optic transducers. *Journal of Physics: Conference Series. International Conference “Information Technologies in Business and Industry”*. 2019; 062004. Available from: <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1333/6/062004>
17. Hossain F., Cracken S. Electrochemical laser induced graphene-based oxygen sensor. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2021; 899: 115690. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2021.115690>
18. Dong Y., Liu Z. A limiting current oxygen sensor with 8YSZ solid electrolyte and (8YSZ) 0.9 (CeO₂) 0.1 dense diffusion barrier. *Journal of Alloys and Compounds*. 2021; 885: 160903. Available from: <https://doi.org/10.1016/J.JALLOCOM.2021.160903>

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ УЧЕНЫХ И СПЕЦИАЛИСТОВ

19. Vanderlaan M., Brumm T. Oxygen sensor errors in helium-air mixtures. *Cryogenics*. 2021; 116: 103297. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.cryogenics.2021.103297>
20. Eberhart M., Loehle S. Transient response of amperometric solid electrolyte oxygen sensors under high vacuum. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2020; 323: 128639. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.snb.2020.128639>
21. Shan K., Yi Z. Mixed conductivity evaluation and sensing characteristics of limiting current oxygen sensors. *Surfaces and Interfaces*. 2020; 21: 100762. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2020.100762>
22. Denisova O.A., Abramishvili R.L. Nonlinear orientational effect in liquid crystals to create a linear displacement sensor. In the collection: *MATEC Web of Conferences*. 2017; 02008. Available from: <https://doi.org/10.1051/matecconf/201713202008>
23. Luo M., Wang Q. A reflective optical fiber SPR sensor with surface modified hemoglobin for dissolved oxygen detection. *Alexandria Engineering Journal*. 2021; 60(4): 4115–4120. Available from: <https://doi.org/10.1016/J.AEJ.2020.12.041>
24. Luo N., Wang C. Ultralow detection limit MEMS hydrogen sensor based on SnO₂ with oxygen vacancies. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2022; 354: 130982. Available from: <https://doi.org/10.1016/J.SNB.2022.09.184>
25. Denisova O.A. Application of nonlinear processes in liquid crystals in technical systems. *AIP Conference Proceedings*. XV International Scientific-Technical Conference “Dynamics of Technical Systems”, DTS 2019. 2019; 030003. Available from: <https://doi.org/10.1063/1.5138396>
26. Marland J., Gray M. Real-time measurement of tumour hypoxia using an implantable microfabricated oxygen sensor. *Sensing and Bio-Sensing Research*. 2020; 30: 100375. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.sbsr.2020.100375>
27. Weltin A., Kieninger J. Standard cochlear implants as electrochemical sensors: Intracochlear oxygen measurements in vivo. *Biosensors and Bioelectronics*. 2022; 199: 113859. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.bios.2021.113859>
28. Denisova O.A. Measuring system for liquid level determination based on linear electro-optical effect of liquid crystal. In the collection: XIV International Scientific-Technical Conference “Dynamics of Technical Systems”, DTS 2018. MATEC Web of Conferences. 2018; 02005. Available from: <https://doi.org/10.1051/matecconf/201822602005>
29. Akasaka S., Amamoto Y. Limiting current type yttria-stabilized zirconia thin-film oxygen sensor with spiral Ta₂O₅ gas diffusion layer. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2021; 327: 128932. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.snb.2020.128932>
30. Phan T.T., Tosa T., Majima Y. 20-nm-Nanogap oxygen gas sensor with solution-processed cerium oxide. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2021; 343: 130098. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.snb.2021.130098>
31. Grigoriev V.A., Zhelkobaev Zh.I., Kaznacheev A.V. Investigation of flexoelectric effect in MBBA in strong electric fields. *Phys. solid. bodies*. 1982; 24(10): 3174–3176. Available from: <https://doi.org/10.1002/J.2168-0159.2014.TB00084.X>
32. Bahadur B. *Handbook of liquid crystals. Liquid crystals: Applications and Uses*. 2014. 500 p. Available from: <https://doi.org/10.1142/1013>
33. Marcerou J.P., Prost J. Flexoelectricity in isotropic phases. *Physics Lett.* 1978; 66A (3): 218–220. Available from: [https://doi.org/10.1016/0375-9601\(78\)90662-X](https://doi.org/10.1016/0375-9601(78)90662-X)
34. Blinov L.M. *Structure and properties of liquid crystals*. Springer: 2011. Available from: <https://doi.org/10.1007/978-90-481-8829-1>
35. Денисова О.А., Чувыров А.Н. Структурные переходы в жидких кристаллах. Влияние осциллирующих потоков и электрических полей. Саарбрюкен. 2012.
36. De Gennes P. G., Prost J. *The Physics of Liquid Crystals*. Clarendon Press: 1993.
37. Денисова О.А. Жидкокристаллический оптический затвор для витражей и окон. Нанотехнологии в строительстве. 2022. 14(5). 419–429. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2022-14-5-419-429>

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРЕ:

Денисова Ольга Аркадьевна – доктор физико-математических наук, профессор кафедры «Физика» Высшей школы информационных и социальных технологий, Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа, Россия, denisovaolga@bk.ru, <https://orcid.org/0000-0001-6374-3109>

Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов.

Статья поступила в редакцию 14.05.2023; одобрена после рецензирования 02.06.2023; принята к публикации 05.06.2023.

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-plagiarism in the manuscript and the artificial increase of volume of publications (salami-slicing).
8. The author, who is acting as the contact with journal, informs all other co-authors of all changes and suggestions from the editorial staff, and does not make decisions regarding the article alone without the written consent of all co-authors.
9. The author properly corresponds with the reviewer through contact with the editor and responds to comments and observations if they arise.
10. If necessary, the authors either adjust the data presented in the article, or refute them.

Responsibility of the editors of the journal «Nanotechnologies in construction»

1. The editors are personally and independently responsible for the content of the materials published and recognize that responsibility. The reliability of the work in question and its scientific significance should always be the basis in the decision to publish.
2. The editors of the journal can check the materials with anti-plagiarism system «Antiplagiat» detecting borrowed fragments to provide copyright protection.
3. The editors make fair and objective decisions, regardless of any commercial considerations and provide a fair and efficient process for the independent review.
4. The editors evaluate manuscripts' intellectual content without regard to race, gender, sexual orientation, religion, origin, nationality, and/or the political preferences of the authors.
5. The editors do not work with articles for which they have a conflict of interest.
6. The editors resolve conflict situations arising during the editorial process, as well as use all available means to resolve these situations.
7. The editors of the journal publish information concerning corrections, rebuttals, and review articles in case the need arises.
8. The editors of the journal do not publish the final version of the article without the consent of the authors.

The responsibility of the reviewers of the journal «Nanotechnologies in construction»

1. The reviewer evaluates his or her own availability before the examination of the manuscript and accepts materials for review only if the reviewer is able to allow for sufficient time as to ensure the quality of his or her work.
 2. The reviewer must use the form created by the editors and delivered with paper. The reviewer may give extended review.
 3. The reviewer notifies the editorial staff of any conflict of interest (if one exists) before the start of the review of the paper.
- In the case of the absence of any competing interests the reviewer should claim that by writing «The reviewer declares the absence of any competing interests» in the review.
4. The reviewer does not send information about the article and or any of the data contained within the article to any third party.
 5. The reviewer does not use the information obtained from the article for any personal and or commercial purposes.
 6. The reviewer does not make conclusions about the quality of the article on the basis of subjective data, e.g. the personal relationship to the author, gender, age, religion, etc.
 7. The reviewer uses only proper and appropriate language and explanations in respect to the articles, avoiding any personal remarks.

The responsibility of the publisher of the journal «Nanotechnologies in construction»

1. The publisher not only supports scientific communication and invests in the process, but is also responsible for complying with all current guidelines and standards for publishing scientific work.
2. The publisher does not affect the editorial policy of the journal.
3. The publisher provides legal support to the journal if necessary.
4. The publisher provides for the timely release of future issues of the journal.
5. The publisher publishes changes, explanations, and recalls articles that have been identified to contain scientific misconduct and or critical errors.

The responsibility of the editor-in-chief of the journal «Nanotechnologies in construction»

1. The editor-in-chief is responsible for making a decision which of submitted papers are to be published in the journal. This decision always must be based on the examination of paper reliability and its importance for scientists and readers. The editor-in-chief may be guided by methodical recommendation elaborated by the editorial board of the journal. He also may take into account legal requirements, such as exclusion of libel, infringement of copyright and plagiarism. When making decision on the publication, the editor-in-chief may consult with the members of editorial board, reviewers.
2. The editor-in-chief evaluates submitted papers by the intellectual content, regardless of the race, sex, sexual preference, religion, ethnic origins, citizenship and political views of the author.
3. The editor-in-chief, editorial staff, members of the editorial board must not disclose information on the submitted manuscript to the third person except for the author, reviewers, potential reviewers, and the publisher.
4. The information contained in the submitted paper cannot be used in the paper of the editor-in-chief, members of the editorial board without author's written permission. Confidential information or ideas obtained during review must be kept in secret and must not be used for self-profit.
5. The editor-in-chief should not review the paper if there is a conflict of the interests evolving from competition, co-operation or other relations with someone from the authors, companies and organizations which are related to the paper.
6. The editor-in-chief should ask all authors to present information on the certain competitive interests and publish corrections if the conflict of the interests has been revealed after the publication. If necessary another appropriate action such as publication of disproof or expression of a concern can be performed.
7. The editor-in-chief should take reasoned and prompt measures if he gets complaints of ethnic character in respect to the submitted manuscript or issued paper, contacting with the editors and publisher.

Complaints and appeals handling

In the case of incoming complaints and appeals a commission is formed. The commission can consist of the publisher, the editor-in-chief, deputy editor-in-chief, members of editorial council, authors and specialists which are competent in the considering subjects.

An investigation is held and the results of it are reported to all interested parties. According to laws, if it is necessary, the materials are delivered to competent state bodies.

Policy of disclosure and conflicts of interest /competing interests

Unpublished data from manuscripts submitted for consideration can not be used for personal research without the expressed written consent of the author.

Information or ideas obtained through peer review and related actives, which potentially can be beneficial to any party other than the author, must be kept confidential and not be used for personal gain.

The editors and reviewers should not participate in the examination of manuscripts in the event of a conflict of interest that is a result of any competitive, cooperative, and or other interactions and relationships with any of the authors, companies, and or other organizations involved in the creation or presentation of the works.

The politics of the journal concerning data exchange and reproducibility

The journal papers (metadata of papers) are available for free access at the journal's website and at the websites of different citation systems (data bases).

The authors of the materials published in the journal permit using their content according to the license Creative Commons CC-BY «Attribution». This kind of license allows other people to distribute, edit, correct and base on the work of the authors, even with commercial purpose, while the authors mention them as co-authors. The license is recommended to distribute widely and use licensed materials.

The politics of the journal concerning data exchange and reproducibility are aimed at providing «transparent» science and transparency is a guarantee of high-quality research and innovations.

Ethical oversight of the published materials

The publisher and the editor-in-chief should deal with protection of reputation of the published materials by studying and evaluating claimed or potential delinquency (research, publications, reviews and editorial activities) jointly with scientific community.

That means interaction with the author of the manuscript and detailed consideration of the complaints or declared reclamations. To detect such delinquencies as plagiarism, the editor must use proper license software or systems.

If the editor-in-chief obtains proved evidence of delinquency, he must inform the publisher and the members of editorial council about this, as well as immediately notify the author about necessity to correct the paper or paper retraction (in dependence on the situation).

Derivation and plagiarism

During the consideration of an article, the editorial staff of the journal «Nanotechnologies in construction» may conduct a verification of the submitted materials with the help the Anti-plagiarism system. In the case of the discovery of multiple incidents of content matching, the editorial staff acts in accordance with the rules of COPE.

Intellectual property

The editors should carefully deal with the issues concerning intellectual property and interact with the publisher when settling the cases of probable delinquencies and agreements on intellectual property protection.

The editors aside from using plagiarism detecting tools can also:

- support the authors whose copyright was infringed or those who suffered from plagiarism;
- cooperate with the publisher to protect copyright and to pursue infringer (for example, by applying for paper retraction or removing materials from websites).

Discussion of the papers published in the journal. Corrections made after publication

The editors must be open for the researches that oppose the papers published earlier in the journal; to encourage and to be ready to consider valid criticism of the papers published in the journal.

The authors of the criticized works should have an opportunity to respond the criticism. The papers describing only negative results can also be published.

Preprint and postprint policy

During the submission process, the author must confirm that the article has not been published and or accepted for publication in any other journal. When citing articles published in the journal «Nanotechnologies in construction», the publisher requests the authors to provide a link (the full URL of the material) to the official website of the journal.

Articles, which have been previously posted by the author on personal and or public websites that have no relationship to any other publishers, are allowed to be submitted to the journal.

On the procedure in case of abusive practice (infringement)

Publisher, editor-in-chief, each member of editorial staff member of editorial board, author, reviewer or reader must comply journal's Publication Ethics and are obliged to report any known facts concerning committed or potential infringement.

The journal's editors immediately launch investigation on all messages that state abusive practice (infringements). If the information is confirmed, the measures to eliminate claimed abusive practice (infringements) will be taken. According to legislation, all materials, if it is necessary, are referred to proper state bodies.

In response to all author's claims the editors give full and substantiated replies and make great efforts to resolve any conflicts.

ЭТИКА НАУЧНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ И ПРЕДОТВРАЩЕНИЕ НЕДОБРОСОВЕСТНОЙ ПРАКТИКИ ПУБЛИКАЦИЙ

Требования соблюдения публикационной этики при подготовке и издании журнала «Нанотехнологии в строительстве» касаются всех участников редакционно-издательского процесса – авторов, редакторов, рецензентов и издателя, создающих этот журнал. Редакция журнала следит за выполнением требований этики, опираясь на руководства, подготовленные зарубежными профильными организациями, ассоциациями и издательствами, а также Ассоциацией научных редакторов и издателей. Основными документами, на которые опирается редакция журнала «Нанотехнологии в строительстве», являются разработки Комитета по публикационной этике ([Committee on Publication Ethics](#)), Великобритания, [издательства Elsevier](#) (Нидерланды) и других зарубежных редакторских ассоциаций и информационных систем, а также [Декларация «Этические принципы научных публикаций»](#), принятая Ассоциацией научных редакторов и издателей (Россия).

Ответственность авторов журнала «Нанотехнологии в строительстве»

1. Автор отправляет на рассмотрение статью, материалы которой ранее не были опубликованы. Если статья основана на ранее опубликованных материалах не статейного характера или материалы представлены в Интернете, следует уведомить об этом редакцию журнала.
2. Автор не отправляет на рассмотрение одну статью в разные журналы.
3. Все соавторы согласны на представление статьи в журнал.
4. Автор уведомляет редакцию о потенциальном конфликте интересов. Об отсутствии конфликта интересов автор указывает в статье – «Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов».
5. Автор предпринимает необходимые меры, чтобы убедиться в корректности представленных в статье цитирований.
6. В список авторов включаются только лица, внесшие значительный вклад в проведение исследования.
7. Автор корректно цитирует свои предыдущие работы и избегает самоплагиата в рукописи и искусственно увеличения объема публикаций (*salami-slicing*).
8. Контактный автор уведомляет своих соавторов обо всех изменениях и предложениях со стороны редакции журнала и не принимает решений относительно статьи единолично, без письменного согласия всех соавторов.
9. Автор корректно ведет переписку с рецензентом через редактора и отвечает на комментарии и замечания, если они возникают.
10. При необходимости авторы корректируют представленные в статье данные или опровергают их.

Ответственность редакторов журнала «Нанотехнологии в строительстве»

1. Редакторы журнала самолично и независимо несут ответственность за содержание публикуемых материалов и признают эту ответственность. Достоверность рассматриваемой работы и ее научная значимость всегда должны лежать в основе решения о публикации.
2. Редакторы журнала могут проверить полученные материалы в системе [Антиплагиат](#) по обнаружению заимствований, способствуя защите авторского права.
3. Редакторы принимают честные и объективные решения независимо от коммерческих соображений и обеспечивают честный и эффективный процесс независимого рецензирования.
4. Редакторы оценивают интеллектуальное содержание рукописей вне зависимости от расы, пола, сексуальной ориентации, религиозных взглядов, происхождения, гражданства или политических предпочтений Авторов.
5. Редакторы не работают со статьями, в отношении которых у них есть конфликт интересов.
6. Редакторы журнала разрешают конфликтные ситуации, возникающие в процессе работы, и используют для их разрешения все доступные средства.
7. Редакторы журнала публикуют информацию об исправлениях, опровержениях и отзывах статей в случае возникновения такой необходимости.
8. Редакторы журнала не публикуют конечный вариант статьи без его согласования с авторами.

Ответственность рецензентов журнала «Нанотехнологии в строительстве»

1. Рецензент оценивает свою занятость перед согласием на экспертизу рукописи и соглашается на рецензирование только при наличии достаточного времени на качественную работу.

2. Рецензент использует разработанную редакцией журнала форму, которую он получает вместе со статьей. Рецензент вправе дать более расширенную рецензию.

3. Рецензент предупреждает редакцию о наличии конфликта интересов (если он возник) до начала работы со статьей.

Об отсутствии конфликта интересов рецензент указывает в рецензии – «Рецензент заявляет об отсутствии конфликта интересов».

4. Рецензент не передает сведения о статье и данные, которые в ней содержатся, третьим лицам.

5. Рецензент не использует информацию, полученную из статьи, в личных и коммерческих целях.

6. Рецензент не делает выводов о качестве статьи на основе субъективных данных: личного отношения к автору, его пола, возраста, вероисповедания.

7. Рецензент использует только корректные выражения и объяснения в отношении статьи, не переходит на личности.

Ответственность издателя журнала «Нанотехнологии в строительстве»

1. Издатель не только поддерживает научные коммуникации и инвестирует в данный процесс, но также несет ответственность за соблюдение всех современных рекомендаций в публикуемой работе.

2. Издатель не влияет на редакционную политику журнала.

3. Издатель оказывает юридическую поддержку редакции журнала при необходимости.

4. Издатель обеспечивает своевременность выхода очередных выпусков журнала.

5. Издатель публикует правки, пояснения и отзывает статьи, в которых были выявлены нарушения научной этики или критические ошибки.

Ответственность главного редактора журнала «Нанотехнологии в строительстве»

1. Главный редактор отвечает за принятие решения о том, какие из представленных в редакцию журнала работ следует опубликовать. Это решение всегда должно приниматься на основе проверки достоверности работы и ее важности для исследователей и читателей. Главный редактор может руководствоваться методическими рекомендациями, разработанными редколлегией журнала, и такими юридическими требованиями как недопущение клеветы, нарушения авторского права и плагиата. Также при принятии решения по публикации главный редактор может советоваться с членами редсовета, редколлегии, рецензентами.

2. Главный редактор оценивает представленные работы по их интеллектуальному содержанию, невзирая на расу, пол, сексуальную ориентацию, религию, этническое происхождение, гражданство или политические взгляды автора.

3. Главный редактор, сотрудники редакции, члены редколлегии не должны раскрывать информацию о представленной рукописи кому-либо другому, за исключением автора, рецензентов, потенциальных рецензентов, а также издателя.

4. Сведения, содержащиеся в представленной статье, не должны использоваться в какой-либо собственной работе главного редактора и членов редсовета и редколлегии без письменного разрешения автора. Конфиденциальная информация или идеи, полученные при рецензировании, должны храниться в секрете и не использоваться для получения личной выгоды.

5. Главному редактору следует отказаться от своего участия в рецензировании в случае, если присутствует конфликт интересов, проистекающий из конкуренции, сотрудничества или других отношений с кем-либо из авторов, компаний или учреждений, имеющих отношение к статье.

6. Главному редактору следует требовать от всех авторов журнала предоставлять сведения о соответствующих конкурирующих интересах и публиковать исправления, если конфликт интересов был разоблачен после публикации. В случае необходимости, может выполняться другое подходящее случаю действие, такое как публикация опровержения или выражения озабоченности.

7. Главному редактору следует принимать разумно быстрые меры при поступлении жалоб этического характера в отношении представленной рукописи или опубликованной статьи, имея контакт с редакцией, издателем.

Обработка жалоб и апелляций

В случае поступления жалоб и апелляций назначается комиссия, в состав которой могут входить: издатель, главный редактор, заместитель главного редактора, члены редакционной коллегии, авторы и специалисты, компетентные в рассматриваемых вопросах. Проводится расследование, результаты которого доводятся всем заинтересованным лицам. При необходимости и в соответствии с законодательством материалы передаются в соответствующие государственные органы.

Политика раскрытия и конфликты интересов/конкурирующих интересов

Неопубликованные данные, полученные из представленных к рассмотрению рукописей, нельзя использовать в личных исследованиях без письменного согласия Автора.

Информация или идеи, полученные в ходе рецензирования и связанные с возможными преимуществами, должны сохраняться конфиденциальными и не использоваться с целью получения личной выгоды.

Редакторы и рецензенты не должны участвовать в рассмотрении рукописей в случае наличия конфликтов интересов вследствие конкурентных, совместных и других взаимодействий и отношений с любым из авторов, компаниями или другими организациями, связанными с представленной работой.

Политики журнала в отношении обмена данными и воспроизведимости

Статьи из журнала (метаданные статей) размещаются в открытом доступе на сайте журнала и на сайтах различных систем цитирования (баз данных). Авторы публикуемых в журнале материалов допускают использование контента в соответствии с лицензией Creative Commons CC-BY «Attribution» («Атрибуция»). Эта лицензия позволяет другим распространять, редактировать, поправлять и брать за основу произведение авторов, даже коммерчески, до тех пор, пока они указывают ваше авторство. Лицензия рекомендована для максимального распространения и использования лицензированных материалов.

Политика журнала в отношении обмена данными и воспроизведимости в конечном итоге способствует более «открытой» науке, а открытость научной информации есть гарант исследований и инноваций высокого качества.

Этический надзор за опубликованными материалами

Издатель и главный редактор должны работать над защитой репутации опубликованных материалов путем изучения и оценки заявленных или предполагаемых нарушений (исследований, публикаций, рецензий и редакторской деятельности) совместно с научным сообществом.

Это включает в себя взаимодействие с автором рукописи или тщательное рассмотрение соответствующей жалобы или высказанных претензий. Для выявления таких нарушений, как плагиат, редактор должен пользоваться соответствующими лицензионными системами.

Главный редактор, получивший убедительное свидетельство нарушения, должен сообщить об этом издателю, членам редакции, организуя немедленное уведомление автора о необходимости внесения поправок или отзыва публикации, в зависимости от ситуации.

Замещивания и плагиат

Редакция журнала «Нанотехнологии в строительстве» при рассмотрении статьи может произвести проверку материала с помощью системы [Антиплагиат](#). В случае обнаружения многочисленных замещений редакция действует в соответствии с правилами [COPE](#).

Интеллектуальная собственность

Редакторы должны внимательно относиться к вопросам, касающимся интеллектуальной собственности, и взаимодействовать с издателем при урегулировании случаев возможных нарушений законов и соглашений об охране интеллектуальной собственности.

Редакторы, кроме применения инструментов обнаружения плагиата, могут также:

- поддерживать авторов, чье авторское право было нарушено, или тех, кто стал жертвой плагиата;
- быть готовыми к совместной работе с издателем по защите авторских прав и к преследованию нарушителей (например, путем подачи запросов для отзыва статей или удаления материалов с веб-сайтов).

Обсуждение работ, опубликованных в журнале. Исправления после публикаций

Редакторы должны быть открытыми для исследований, которые оспаривают предыдущие работы, опубликованные в журнале; поощрять и с готовностью рассматривать обоснованную критику работ, публикуемых в их журнале.

Авторы критикуемых материалов должны иметь возможность ответить на критику. Работы, сообщающие только об отрицательных результатах, также могут публиковаться.

Политика размещения препринтов и постпринтов

В процессе подачи статьи автору необходимо подтвердить, что статья не была опубликована или не была принята к публикации в другом научном журнале. При ссылке на опубликованную в журнале «Нанотехнологии в строительстве» статью издательство просит размещать ссылку (полный URL материала) на официальный сайт журнала.

К рассмотрению допускаются статьи, размещенные ранее авторами на личных или публичных сайтах, не относящихся к другим издательствам.

О процедурах в случае злоупотреблений (нарушений)

Издатель, главный редактор, каждый сотрудник редакции, член редакционной коллегии, автор, рецензент и читатель обязаны соблюдать этику научных публикаций в журнале действующих законов, правил или положений и обязуются сообщать о любых известных 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: Sinitzin D.A., Shayakhmetov U.Sh., Rakhimova O.N., Khalikov R.M., Nedoseko I.V. Nanostructured foam ceramics for building purposes: production technology and applications. *Nanotechnologies in Construction*. 2021; 13(4): 213–221. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2021-13-4-213-221>.

© authors, 2021

Text of the paper: (In English, number of words 3000–6000)

- INTRODUCTION
- METHODS AND MATERIALS
- RESULTS
- DISCUSSION
- CONCLUSIONS

References (In English) (Vancouver Style)

Information about the author (authors) (In English)

- first name, last name (full);
- academic degree;
- name of institution (organization) and its department at which the author works or studies is given without legal form: Ltd, SOE, etc.;
- address of the institution (organization), its department at which the author works or studies (city and country);
- authors' e-mail address;
- Open Researcher and Contributor ID (ORCID) (if available).

E-mail address is given without word "e-mail" and is not followed by dot. ORCID is given as an electronic address in Internet and is not followed by dot. Name of institution (organization), its address, e-mail address and ORCID of the author are separated with a comma.

The editors can give additional information about the author: position, honorary title, membership in organizations, etc.

Example.

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

Contribution of the authors (In English):

author's last name and initials; author's personal contribution in article writing is briefly described (concept, collection of materials, analytical work, article writing, scientific editing of the text, all authors made equal contribution to preparation of the article, etc.).

Example.

Marina S. Morozova – scientific management; research concept; methodology development; participation in development of curricula and their implementation; writing the draft; final conclusions.

Elena V. Bokova – participation in development of curricula and their implementation; follow-on revision of the text; final conclusions.

The authors declare no conflicts of interests.

The article was submitted XX.XX.202X; approved after reviewing XX.XX.202X; accepted for publication XX.XX.202X.

IN RUSSIAN

NAME OF THE SECTION (In Russian)

Original article (review article, editorial, discussion paper, individual bibliography, editorial notes, book reviews, article reviews, etc.) (In Russian)

<https://doi.org/10.15828/2075-8545-202X-x-x-x-x>

Title (In Russian)

Authors' first name and last name (In Russian)

place of employment of each author, city, country (In Russian)

(name of institution (organization) at which the author works or studies is given without legal form: Ltd, SOE, etc.)

* Corresponding author: e-mail:xxxxxxxxxx

ORCID author:

first name and last name (In Russian) - <https://orcid.org/xxxx-xxxx-xxxx-xxxx>

Abstract: the source of information, which is independent on the paper and which allows

Russian and foreign specialists to make conclusion about the quality of the content of the paper (extended abstracts must be informative, original, novelty, contain main results of research, structured according to IMRAD (Introduction, Methods and Materials, Results and Discussion), compact – 200–250 words) (In Russian):

Abstract: Introduction... Methods and Materials... Results... Discussion... Conclusion...

Keywords: (In Russian)

Acknowledgments: (if available) (In Russian)

For citation: (In Russian)

Example.

Для цитирования: Синицин Д.А., Шаяхметов У.Ш., Рахимова О.Н., Халиков Р.М., Недосеко И.В. Наноструктурированная пенокерамика строительного назначения: технология производства и применения // Нанотехнологии в строительстве. 2021. Т. 13, № 4. С. 213–221. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2021-13-4-213-221>.

© authors, 2021

Text of the paper: (In Russian, number of words 3000–6000)

- INTRODUCTION
- METHODS AND MATERIALS
- RESULTS
- DISCUSSION
- CONCLUSIONS

References (In Russian) (Vancouver Style)

Information about the author (authors) (In Russian)

- first name, last name (full);
- academic degree;
- name of institution (organization) and its department at which the author works or studies is given without legal form: Ltd, SOE, etc.;
- address of the institution (organization), its department at which the author works or studies (city and country);
- authors' e-mail address;
- Open Researcher and Contributor ID (ORCID) (if available).

E-mail address is given without word "e-mail" and is not followed by dot. ORCID is given as an electronic address in Internet and is not followed by dot. Name of institution (organization), its address, e-mail address and ORCID of the author are separated with a comma.

The editors can give additional information about the author: position, honorary title, membership in organizations, etc.

Example.

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

Contribution of the authors (In Russian):

author's last name and initials; author's personal contribution in article writing is briefly described (concept, collection of materials, analytical work, article writing, scientific editing of the text, all authors made equal contribution to preparation of the article, etc.).

Пример.

Морозова М.С. – научное руководство; концепция исследования; развитие методологии; участие в разработке учебных программ и их реализации; написание исходного текста; итоговые выводы.

Бокова Е.В. – участие в разработке учебных программ и их реализации; доработка текста; итоговые выводы.

The authors declare no conflicts of interests. (In Russian)

The article was submitted XX.XX.202X; approved after reviewing XX.XX.202X; accepted for publication XX.XX.202X.
(In Russian)

Manuscript text

File format

The editors accept texts saved using Microsoft Word in .rtf format.

Text layout

- Use the font Times New Roman, font size – 14 pt., and 1.5 line spacing;
- Do not use an underscore in the text (for subtitles – use bold, to highlight text – use italics);
- Non-Russian languages titles (journals, organizations, etc.) should be left in the original, enclosed in quotes.

Abbreviations

All abbreviations should be defined when first used. If the article contains a large number of abbreviations, a list deciphering each of them can be included before the text of the article

Tables and Figures

All tables and figures must be numbered and identified, they should be a reference in the text. The tables should not contain empty columns. Figures should be of good quality, suitable for printing. Figures should be submitted together with the article, with each figure submitted as an individual file.

One way to check the quality of the image, is to increase its size using any image manipulation software. A high quality image is not blurred or distorted when enlarged.

Footnotes

If necessary, use footnotes with continuous numbering (Arabic numerals) throughout the document. Footnotes can be quotes from the works mentioned in the text, for more information.

Citations and bibliography

The journal requires the use of the Vancouver citation style (a reference in the text in square brackets, full bibliographic description of the source in the bibliography in the order mentioned in the text of the article).

References

The list of references includes sources used in the text.

References accepted for publication but not yet published articles must be labeled with the words "in press"; authors should obtain written permission to refer to these documents and evidence that they are accepted for publication. Information from unpublished sources must be marked with the words "unpublished data / documents," the authors must also receive written confirmation of the use of such materials. The journal adopted the Vancouver style of reference design and citation.

Copyright Notice

Authors who publish in journal agree to the following:

1. Authors retain copyright of the work and provide the journal right of first publication of the work.
2. The authors retain the right to enter into certain contractual agreements relating to the non-exclusive distribution in the published version of the work here form (eg, post it to an institutional repository, the publication of the book), with reference to its original publication in this journal.
3. The authors have the right to post their work on the Internet (eg in the institute store or personal website) prior to and during the review process of its data log, as this may lead to a productive discussion and a large number of references to this work.

Privacy Statement

Specified when registering the names and addresses will be used solely for technical purposes of a contact with the Author or reviewers (editors) when preparing the article for publication. Private data will not be shared with other individuals and organizations.



ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРОВ

Прием статей

Авторы представляют в редакцию:

- рукописи в электронном виде по e-mail: info@nanobuild.ru;
- сопроводительное письмо (редакция высыпает авторам образец по их предварительному запросу).

Авторы публикуемых в журнале материалов допускают использование контента в соответствии с лицензией Creative Commons Attribution 4.0 International (CC-BY 4.0); согласны с размещением в открытом доступе полных текстов статей (их составных частей или метаданных) в Интернете на сайте издания (www.nanobuild.ru), в системах цитирования (базах данных). Об этом авторы указывают в сопроводительном письме. Подробно о лицензии Creative Commons Attribution 4.0 International (CC-BY 4.0) сммотрите здесь <https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/deed.ru>.

Представление статьи в журнал подразумевает, что:

- работа не была опубликована ранее в другом журнале;
- не находится на рассмотрении в другом журнале;
- все соавторы согласны с публикацией статьи;
- получено согласие – неявное или явное – организации, в которой исследование было проведено.

Информация о конфликте интересов

В статье следует указать на реальный или потенциальный конфликт интересов. Если конфликта интересов нет, то следует написать, что «автор заявляет об отсутствии конфликта интересов».

При представлении рукописи в журнал авторы должны убедиться, что содержание статьи соответствует тематике журнала; структура статьи и оформление соответствуют требованиям редакции; все цитирования оформлены корректно, указаны источники для таблиц и рисунков (если не указано иное, предполагается, что таблицы и рисунки созданы автором).

Основные разделы журнала:

- строительное материаловедение;
- исследование свойств наноматериалов;
- результаты исследований ученых и специалистов;
- технологии производства строительных материалов и изделий;
- международное научно-техническое сотрудничество;
- обзор изобретений в области наноиндустрии
- разработка новых материалов;
- рациональное использование природных ресурсов;
- эффективное использование вторичного сырья;
- применение нанотехнологий и наноматериалов 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 “е-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: xxxxxxxxxxxx

ORCID автора (-ов):

Фамилия и инициалы – <https://orcid.org/xxxx-xxxx-xxxx-xxxx>

Аннотация (или Резюме): независимый от статьи источник информации, который позволяет ученым и специалистам сделать вывод о качестве и содержании статьи (резюме должны быть информационными, оригинальными, содержать новизну, основные результаты исследований, структурированными по IMRAD (введение, методы и материалы, результаты, обсуждение, заключение (выводы)), компактными – укладываются в 200–250 слов) (на русском языке):

Аннотация (или Резюме): Введение... Методы и материалы... Результаты... Обсуждение... Заключение (выводы)...

Ключевые слова: (на русском языке)

Благодарности: (при наличии) (на русском языке)

Для цитирования: (на русском языке)

Пример.

Для цитирования: Синицин Д.А., Шаяхметов У.Ш., Рахимова О.Н., Халиков Р.М., Недосеко И.В. Наноструктурированная пенокерамика строительного назначения // Нанотехнологии в строительстве. 2021. Т. 13, № 4. С. 213–221. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2021-13-4-213-221>.

© авторы, 2021

Статья (на русском языке, объем – 3–6 тыс. слов):

- **Введение**
- **Методы и материалы**
- **Результаты**
- **Обсуждение**
- **Заключение (выводы)**

Список источников (на языке оригинала статьи – русском или английском)

Информация об авторе (-ах) (на русском языке)

- фамилия имя отчество автора (полностью);
- ученое звание;
- ученая степень;
- наименование организации (учреждения), ее подразделения, где работает или учится автор (без обозначения организационно-правовой формы юридического лица: ФГБУН, ФГБОУ ВО, ПАО, АО и т. п.);
- адрес организации (учреждения), ее подразделения, где работает или учится автор (город и страна);
- электронный адрес автора (e-mail); – открытый идентификатор ученого (Open Researcher and Contributor ID – ORCID) (при наличии).

Электронный адрес автора приводят без слова “e-mail”, после электронного адреса точку не ставят. ORCID приводят в форме электронного адреса в сети «Интернет». В конце ORCID точку не ставят. Наименование организации (учреждения), ее адрес, электронный адрес и ORCID автора отделяют друг от друга запятыми.

Редакция издания может расширить дополнительные сведения об авторе: указать его должность, почетные звания, членство в организациях и т. п.

Пример.

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

Вклад авторов (на русском языке):

- фамилия инициалы автора;
- в краткой форме описывается личный вклад автора в написание статьи (идея, сбор материала, обработка материала, написание статьи, научное редактирование текста, все авторы сделали эквивалентный вклад (равный вклад) в подготовку публикации и т. д.).

Пример.

Морозова М.С. – научное руководство; концепция исследования; развитие методологии; участие в разработке учебных программ и их реализации; написание исходного текста; итоговые выводы.

Бокова Е.В. – участие в разработке учебных программ и их реализации; доработка текста; итоговые выводы.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Статья поступила в редакцию XX.XX.202X; одобрена после рецензирования XX.XX.202X; принята к публикации XX.XX.202X.

Оформление текста рукописи

Формат

Редакция принимает тексты, сохраненные в программе Microsoft Word в формате .rtf.

Оформление

- используйте шрифт 14 Times New Roman и интервал 1,5 строки;
- не используйте подчеркивание внутри текста (для подзаголовков используйте полужирное начертание, для выделения в тексте – курсив);
- иностранные названия (журналов, организаций и т.д.) следует оставлять в оригинале, заключать в кавычки.

Аббревиатуры

Все аббревиатуры должны быть расшифрованы при первом употреблении. Если аббревиатур много, можно сделать список с расшифровкой каждой из них перед текстом статьи.

Таблицы и рисунки

Все таблицы и рисунки должны быть пронумерованы и названы, на них должна быть ссылка в тексте статьи. В таблицах не должно быть пустых граф. Рисунки должны быть хорошего качества, пригодные для печати. Прикладываются к статье отдельными файлами.

Чтобы проверить качество изображения, можно увеличить его. Хорошее изображение не размывается при увеличении.

Сноски

При необходимости используются сноски со сквозной нумерацией (арабские цифры) по всему документу. В сносках могут быть цитаты из работ, которые упоминаются в тексте, дополнительная информация.

Оформление цитат и списка литературы

В журнале принят Ванкуверский стиль цитирования (ссылка в тексте в квадратных скобках, полное библиографическое описание источника в списке литературы в порядке упоминания в тексте статьи).

Список источников

В список литературы включаются источники, используемые в тексте статьи. Ссылки на принятые к публикации, но еще не опубликованные статьи, должны быть помечены словами «в печати»; авторы должны получить письменное разрешение для ссылки на такие документы и подтверждение того, что они приняты к печати. Информация из неопубликованных источников должна быть отмечена словами «неопубликованные данные/документы», авторы также должны получить письменное подтверждение на использование таких материалов.

Оформление ссылок на источники, библиографических ссылок осуществляется в соответствии с ГОСТ Р 7.0.7–2021.

Авторские права

Авторы, 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 виде (например, размещение ее в институтском хранилище, публикацию в книге), со ссылкой на ее оригинальную публикацию в этом журнале.

3. Авторы имеют право размещать их работу в сети Интернет (например, в институтском хранилище или на персональном сайте) до и во время процесса рассмотрения ее данным журналом, так как это может привести к продуктивному обсуждению и большему количеству ссылок на данную работу.

Приватность

Имена и адреса электронной почты, введенные на сайте этого журнала, будут использованы исключительно для целей, обозначенных этим журналом, и не будут использованы для каких-либо других целей или представлены другим лицам и организациям.