



ISSN 2587-9006 (Print)
ISSN 2949-3722 (Online)

Воронежский государственный
технический университет

Химия, физика и механика
материалов

НАУЧНЫЙ ЖУРНАЛ

Выпуск № 1(44), 2025

ISSN 2587-9006 (Print)
ISSN 2949-3722 (Online)

***ФГБОУ ВО «ВОРОНЕЖСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»***

ХИМИЯ, ФИЗИКА И МЕХАНИКА МАТЕРИАЛОВ

НАУЧНЫЙ ЖУРНАЛ

- ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
- МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ
- ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ
- ДИАГНОСТИКА МАТЕРИАЛОВ
- ПЕРСОНАЛИИ

Выпуск № 1(44), 2025

ХИМИЯ, ФИЗИКА И МЕХАНИКА МАТЕРИАЛОВ

НАУЧНЫЙ ЖУРНАЛ

Выходит 4 раза в год

Учредитель и издатель: федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Воронежский государственный технический университет»

Адрес учредителя и издателя: 394006 г. Воронеж, ул. 20-летия Октября, 84

Журнал зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций (свидетельство о регистрации ПИ № ФС 77 - 77347 от 05.12.2019).

Главный редактор – д-р хим. наук, проф. О.Б. Рудаков

Зам. главного редактора – д-р техн. наук, проф. В.Т. Перцев

Зам. главного редактора – д-р техн. наук, проф. В.А. Небольсин

Ответственные секретари – канд. техн. наук, доц. О.Б. Кукина

канд. техн. наук, М.А. Шведова

Редакционная коллегия:

д-р техн. наук, проф. О.В. Артамонова (г. Воронеж, ВГТУ); д-р техн. наук, проф. Д.Е. Барабаш (г. Воронеж, ВУНЦ ВВС «Военно-воздушная академия имени проф. Н.Е. Жуковского и Ю.А. Гагарина»); д-р техн. наук, проф. Л.И. Бельчинская (г. Воронеж, ВГЛУ); д-р физ.-мат. наук, проф. П.А. Головинский (г. Воронеж, ВГТУ); д-р хим. наук, проф. А.Ю. Завражнов (г. Воронеж, ВГУ); д-р хим. наук, проф. А.Н. Зяблов (г. Воронеж, ВГУ); д-р физ.-мат. наук, проф., академик РАН В.М. Иевлев (г. Москва, МГУ); д-р хим. наук, проф. А.В. Калач (г. Воронеж, ВИ ФСИН); д-р физ.-мат. наук, проф. Ю.Е. Калинин (г. Воронеж, ВГТУ); д-р физ.-мат. наук, проф. В.А. Козлов (г. Воронеж, ВГТУ); д-р техн. наук Д.Н. Коротких (г. Москва, МГСУ); д-р геогр. наук, проф. С.А. Куролап (г. Воронеж, ВГУ); д-р техн. наук, проф. С.И. Лазарев (Тамбов, ТГТУ); д-р техн. наук, проф. Л.В. Моргун (г. Ростов-на-Дону, ДГТУ); д-р техн. наук, проф. С.Л. Подвальный (г. Воронеж, ВГТУ); д-р техн. наук, проф. К.К. Полянский (г. Воронеж, ВФ РЭУ им. Г.В. Плеханова); д-р техн. наук, проф. Ю.В. Пухаренко (г. Санкт-Петербург, СПбГАСУ); д-р хим. наук, проф. А.М. Самойлов (г. Воронеж, ВГУ); д-р хим. наук, проф. В.Н. Семенов (г. Воронеж, ВГУ); д-р физ.-мат. наук, проф. О.В. Стогней (г. Воронеж, ВГТУ); д-р техн. наук, проф. П.Т. Суханов (г. Воронеж, ВГУИТ); д-р техн. наук, проф. А.А. Трещев (г. Тула, ТулГУ); д-р техн. наук, проф. О.Л. Фиговский (Израиль, Глава Департамента по науке инновационного центра «Альянс народов мира», г. Хайфа); д-р техн. наук, доц. О.Н. Филимонова (г. Воронеж, ВУНЦ ВВС «Военно-воздушная академия имени проф. Н.Е. Жуковского и Ю.А. Гагарина»); д-р биол. наук, проф. Н.Н. Харченко (г. Воронеж, ВГЛУ); д-р хим. наук, проф. Н.В. Шелехова (г. Москва, ФГБУН «ФИЦ питания и биотехнологии»); д-р техн. наук, проф. У.М. Турдалиев (Республика Узбекистан, АндМИ).

В издании публикуются результаты научных исследований и производственного опыта сотрудников ВГТУ и других образовательных, научных, научно-производственных организаций по проблемам химии, физики и механики строительных и технических материалов; химической технологии и физико-химических методов диагностики, контроля качества и безопасности материалов, применяющихся в строительстве и технике; по техносферной безопасности.

Издание рекомендуется специалистам по промышленному и гражданскому строительству, материаловедцам, технологам, инженерам, научным сотрудникам, преподавателям, аспирантам и студентам архитектурно-строительных и технических учебных заведений.

Перепечатка материалов журнала допускается только с разрешения редакции.

Дизайн обложки Н.И. Мироненко

АДРЕС РЕДАКЦИИ

394006 г. Воронеж, ул. 20-летия Октября, 84, ком. 6420

тел.: +7(473)2717617, +7(910)3452888

E-mail: chemistry.kaf@cchgeu.ru, lgkkn@rambler.ru, marishwedowa@mail.ru

СОДЕРЖАНИЕ

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ

<i>Усачев А.М., Аль Вард Абдулрахман М.К.</i> Исследование степени сцепления поли- мербетона со стеклопластиковой арматурой и его теплостойкости.....	4
<i>Артамонова О.В., Малюкова А.В.</i> Экспериментальные исследования самовосстанав- ливающих цементных композитов: Часть 4. Методы автономного самовосстановле- ния на основе биотехнологий.....	16
<i>Артамонова О.В., Закатов А.Б.</i> Исследование кинетики роста гидрозоля алюминия, полученного из различных прекурсоров.....	38
<i>Иванов А.В., Литвинов А.С., Лихоманов Д.Е., Шведова М.А., Котова К.С.</i> Особен- ности применения фотолюминисцентных материалов в строительстве.....	49

ДИАГНОСТИКА МАТЕРИАЛОВ

<i>Хорохордин А.М., Рудаков Я.О., Хорохордина Е.А., Рудаков О.Б., Садыков С.О., Перцев В.Т.</i> Хроматографические способы определения свободного бисфенола А в пластиках.....	69
<i>Ковалев Р.Ю.</i> Анализ свойств продуктов низкотемпературного термоокисления элект- родного пека категории В.....	82

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

<i>Усачев А.М., Мильниченко Е.А., Телегина А.В.</i> Особенности применения электро- проводящего бетона в строительной практике.....	100
<i>Мещеряков А.А., Гончарова М.А.</i> Многокомпонентные смеси для технологии безопалубочного формования бетонов и исследование их реологических свойств.....	109

БИОТЕХНОЛОГИЯ

<i>Отченашенко А.И., Корнеева В.В., Чернышев И.С., Алексеенко У.В.</i> Оптимизация 3D-биопечати с применением машинного обучения: анализ изображений для проек- тирования скаффолдов и выбора материалов.....	130
---	-----

УДК 691.17

**ИССЛЕДОВАНИЕ СТЕПЕНИ СЦЕПЛЕНИЯ ПОЛИМЕРБЕТОНА
СО СТЕКЛОПЛАСТИКОВОЙ АРМАТУРОЙ
И ЕГО ТЕПЛОСТОЙКОСТИ**

А.М. Усачев*, Аль Вард Абдулрахман М.К.

*Воронежский государственный технический университет,
Российская Федерация, 394006, г. Воронеж, ул. 20-летия Октября, 84*

**Адрес для переписки: Усачев Александр Михайлович, e-mail: ausachev@cchgeu.ru*

Полимербетоны в настоящее время широко применяются в строительной практике, особенно при работе в агрессивных условиях эксплуатации. Полимербетоны, в сравнении с бетонами на минеральных вяжущих, имеют ряд преимуществ, таких как: улучшенные физико-механические характеристики, высокая непроницаемость, стойкость в агрессивных средах и др.

В статье рассмотрены теоретические и экспериментальные исследования по изучению механизма совместной работы стеклопластиковой арматуры с полимербетоном. Этот вопрос на сегодняшний день изучен не достаточно.

Экспериментальными методами установлена величина сцепления композитной стеклопластиковой арматуры с полимербетоном. Рассмотрено влияние эксплуатационных факторов (теплового воздействия) на прочность полимербетонных образцов, армированных композитной арматурой.

Совместная работа стеклопластиковой арматуры и полимербетона имеет важное значение в конструкциях, работающих в условиях агрессивных сред, повышенной износостойкости, химической коррозии и др.

Ключевые слова: полимербетон, композитная стеклопластиковая арматура, адгезия, степень сцепления, тепловое воздействие, долговечность, работоспособность.

INVESTIGATION OF THE DEGREE OF ADHESION OF POLYMER CONCRETE TO FIBERGLASS REINFORCEMENT AND ITS HEAT RESISTANCE

A.M. Usachev, Al Ward Abdulrahman M.K.*

*Voronezh State Technical University, 84, 20-letiya Oktyabrya St., Voronezh, 394006,
Russian Federation*

**Corresponding author: Alexander M. Usachev, e-mail: ausachev@cchgeu.ru*

Polymer concrete is currently widely used in construction practice, especially when working in aggressive operating conditions. Polymer concretes, in comparison with cement concretes, have a number of advantages, they have higher physical and mechanical properties, impermeability, chemical resistance, etc.

The article discusses theoretical and experimental studies on the mechanism of joint operation of fiberglass reinforcement with polymer concrete.

The amount of adhesion of fiberglass reinforcement to polymer concrete has been determined experimentally. The influence of operational factors (thermal effects) on the strength of polymer concrete samples reinforced with composite reinforcement has been studied.

The joint work of fiberglass reinforcement and polymer concrete is important in structures operating in aggressive environments, increased wear resistance, chemical corrosion, etc.

Key words: polymer concrete, composite fiberglass reinforcement, adhesion, degree of adhesion, thermal effect, durability, operability.

Введение

Полимербетоны – композиционные материалы, в которых заполнителем служит кварцевый песок, щебень из базальта и гранита, бой кислотоупорного кирпича, кокс, антрацит, графит, а роль связующего выполняют различные полимеры (полиэфирные, эпоксидные, фурановые и др. смолы) [1-4]. Для повышения прочности на растяжение при изгибе в полимербетоне используют арматуру.

Полимербетоны, по сравнению с бетонами на минеральных вяжущих,

имеют ряд существенных преимуществ. Они обладают более высокими физико-механическими характеристиками, имеют лучшую непроницаемость, повышенную химическую стойкость и ряд других положительных свойств [5-7]. Их использование, вместо традиционных цементных бетонов, способствует повышению прочности и долговечности строительных конструкций, которые успешно работают в агрессивных средах.

Сцепление арматуры с полимербетоном является одним из основных факторов, позволяющих работать композиту как единому целому. Разрушение армированного полимербетона при действии нагрузки представляет собой сложный многостадийный процесс, сопровождающийся присутствием неоднородного и неупругого деформирования, нарушением адгезионных связей, возникновением и развитием ползучести, наличием изменяемых зон контакта.

Адгезионные связи композита обеспечивают совместную работу арматуры и полимербетона в изделии, за счет трения, возникающего на поверхности арматуры вследствие обжатия арматурных стержней, а также вследствие молекулярного сцепления арматуры с полимербетоном в результате проявления клеящей способности связующей смолы.

Явление адгезии проявляться не может без контакта поверхности смолы с поверхностью арматуры и заполнителя полимербетона. Этот аргумент является основным к рассмотрению адгезии с точки зрения физических поверхностных явлений.

Таким образом, возникает необходимость изучения адгезионных связей образующихся между стеклопластиковой арматурой и полимербетоном, в том числе при влиянии агрессивных факторов окружающей среды.

Экспериментальная часть

На данный момент имеется достаточно большой опыт использования полиэфирных смол при производстве различных композитных материалов, в том числе и полимербетонов [2, 5, 7, 8]. Полиэфиры – это группа полимеров, получаемых в результате поликонденсации многоосновных кислот со спиртами.

Распространенность сырья и относительная дешевизна позволяет применять полиэфирные полимеры для изготовления широкой номенклатуры изделий. Полиэфирные полимеры стойки к действию влажного хлора и концентрированных кислот.

Процесс изготовления полимербетонов, основные требования к исходным компонентам, получаемые составы и их свойства изложены в нормативном документе СН 525-80 «Инструкция по технологии приготовления полимербетонов и изделий из них».

Технология производства полимербетонов состоит из трех основных этапов: подготовки сырьевых материалов; изготовления смесей и формования изделий [9].

Подготовка сырья заключается в добычи и обогащении нерудных материалов; активации заполнителей (при необходимости); получении различного рода химических добавок и других компонентов; изготовлении из заполнителей смесей определенного гранулометрического состава.

Изготовления смесей происходит, как правило, по отдельной технологии, подразумевающей отдельное приготовление связующих в скоростных смесителях и заполнителей – в обычных смесителях. Приготовление полимерных связующих осуществляется в специализированных смесителях быстроходного типа периодического или непрерывного действия, которые наделены рабочим органом с частотой вращения 200...1000 об./мин.

Для окончательного приготовления полимербетонных смесей применяются специальные бетоносмесители принудительного действия. Изначально, в смесителе происходит перемешивание заполнителей в течении 30...60 с, а после добавляется полимерное связующее, которое перемешивается с заполнителями на протяжении 1,5...2,0 минут.

Уплотнение свежеприготовленных полимербетонных смесей производится методами вибрирования, вибропрессования, реже центрифугирования.

Применение стеклопластиковой арматуры в полимербетонных конструкциях требует проведения дополнительных исследований. В связи с этим в данной работе проведены исследования и испытания полимербетонных конструк-

ций с использованием стеклопластиковой арматуры, а также контрольных конструкций с классической металлической арматурой.

Технологический процесс изготовления полимербетонных образцов для испытаний состоял из следующих операций: чистка и смазка форм; установка арматуры; укладка полимербетонной смеси; формование изделий. Смазка внутренней поверхности форм для устранения прилипания осуществлялась парафином.

Уплотнение полимербетонной смеси в форме производилось на вибрационной площадке. Оптимальный режим виброуплотнения полимербетонов характеризуется амплитудой 4 мм и частотой 70...75 Гц. В этом случае резко повышается плотность и соответственно прочность формируемых образцов. Продолжительность вибрирования составляло 100 ± 20 с.

Для ускорения набора прочности образцы приходили тепловую обработку, которая производилась по следующему режиму: подъем температуры до 80 ± 2 °C – 2 ч, выдержка при температуре 80 ± 2 °C – 16 ч, спуск температуры до 20 °C – 4 ч.

В качестве основных образцов были изготовлены образцы-кубики размером $7 \times 7 \times 7$ см с заделанными в них на глубину 2,0...2,8 см стержнями из стеклопластиковой и стальной арматуры диаметром 4 мм (рис. 1), а также образцы-балочки размером $2 \times 2 \times 12$ см для испытания их на изгиб при тепловом воздействии (рис. 2).



Рис.1. Внешний вид образцов-кубов из полимербетона с заделкой композитной и стальной арматуры для определения прочности сцепления



Рис. 2. Внешний вид образцов-балочек, изготовленных из полимербетона для определения прочности на изгиб

В таблице 1 представлены основные свойства применяемой в работе стеклопластиковой арматуры.

Таблица 1

Технические характеристики стеклопластиковой арматуры диаметром 4 мм

Наименование показателя	Значение
Площадь поперечного сечения, мм ²	12,6
Разрушающая нагрузка при растяжении, Н	13 860
Предел прочности при растяжении, МПа	1100
Предел прочности при сжатии, МПа	315
Предел прочности при поперечном срезе, МПа	150
Модуль упругости при растяжении, МПа	53 000
Относительное удлинение, %	2,0
Прочность сцепления с тяжелым бетоном класса В30, МПа	12,5
Плотность, г/см ³	2,0
Коэффициент теплопроводности, Вт/м× ⁰ С	0,46

Основной целью проведения этих исследований являлись:

- установление величины сцепления стеклопластиковых стержней с полимербетоном;
- изучение влияния теплового воздействия на прочностные показатели полимербетона, армированного различной арматурой.

Для изучения влияния повышенной температуры на интенсивность процесса теплового старения образцы полимербетона выдерживались в сушильном шкафу (рис. 3) при температурах 80, 100 и 120 °С. После заданного времени прогрева образцы охлаждали до комнатной температуры, а затем подвергали механическим испытаниям.



Рис. 3. Сушильный шкаф для изучения влияния теплового старения на свойства полимербетона

Образцы изготавливались и испытывались в лабораториях ФГБОУ ВО «Тамбовский государственный технический университет» и «Воронежский государственный технический университет».

Результаты и их обсуждение

Несущая способность и долговечность армированной конструкции зависит от совместной работы арматуры и бетона и, соответственно, от степени сцепления стальных или стеклопластиковых стержней с бетонным конгломератом.

Испытания по изучению степени сцепления арматуры с полимербетоном проводились на разрывной машине согласно схеме (рис. 4).

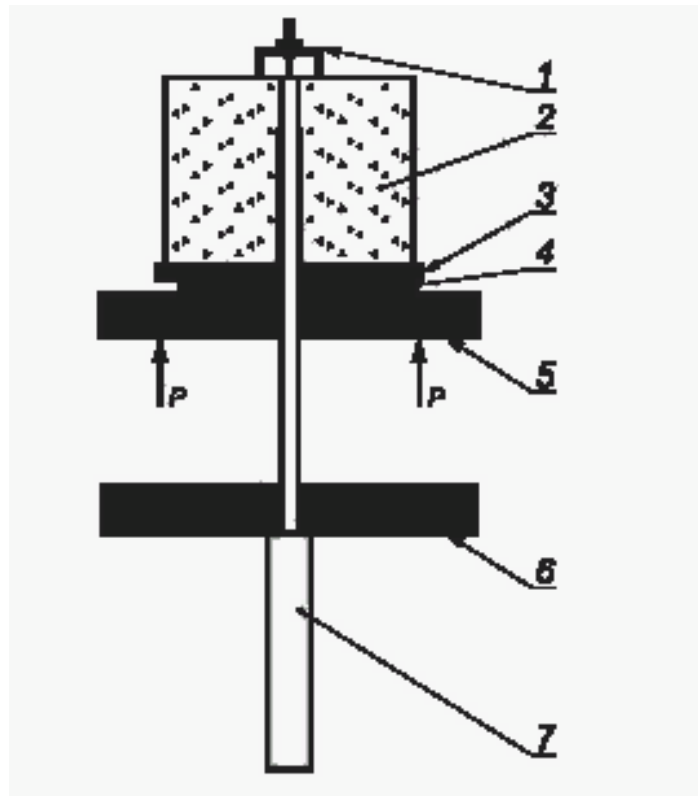


Рис. 4. Схема испытания стеклопластиковых стержней на сцепление с бетоном на разрывной машине. Обозначено: 1 – измеритель проскальзывания на свободном конце стержня; 2 – образец полимербетона; 3 – опорная плита; 4 – прокладка; 5 – подвижная траверса; 6 – неподвижная траверса; 7 – испытательная муфта.

Результаты определения прочности сцепления представлены в таблице 2.

Таблица 2

Результаты испытаний на выдергивание стержней композитной и стальной арматуры диаметром 4 мм из полимербетона

Длина заделки стержней в бетон, мм	Номинальная длина окружности стержня, мм	Площадь боковой поверхности сцепления, мм ²	Скорость нагружения, мм/мин	Нагрузка, кН	Прочность Сцепления, МПа
Стеклопластиковая арматура					
20	12,56	251,2	5	1,4	5,6
24		301,4		1,6	5,3
28		351,7		2,5	7,1
Стальная арматура					
28	12,56	351,7	5	4,1	11,7

Результаты испытаний на выдергивание показывают, что глубина заделки арматурных стержней в тело бетона играет главную роль для определения степени сцепления. При этом при одинаковой глубине заделки стальная арматура, по-видимому, за счет большей шероховатости показывает лучшую прочность сцепления в полимербетоне, чем стеклопластиковая.

В свою очередь гидрофобная поверхность композитной стеклопластиковой арматуры не позволяет осуществить надежное сцепление с гидрофильной поверхностью полимербетона, что снижает величину сцепления между ними.

Тепловое старение определялось путем выдерживания изготовленных образцов полимербетона, армированных композитной и стальной арматурой в течение 100 часов при температуре 80, 100 и 120 °С.

Результаты данных исследований представлены на рисунках 5 и 6.

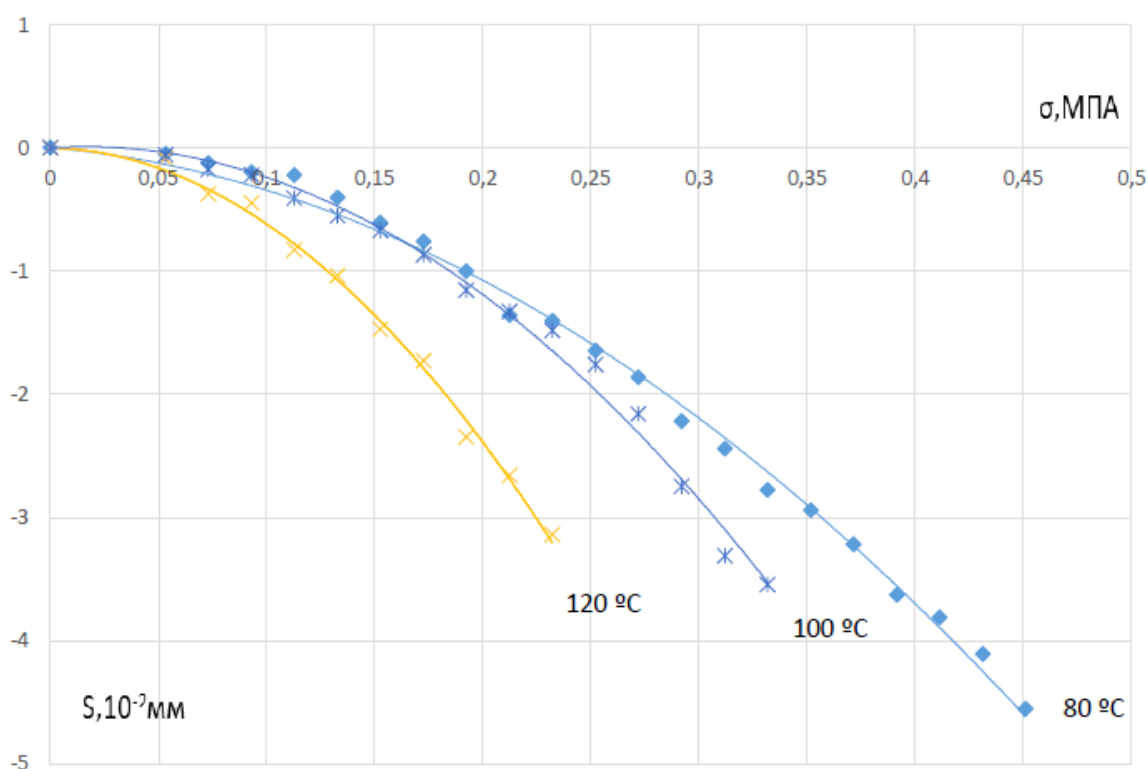


Рис. 5. Влияние напряжения на деформацию образцов армированных композитной арматурой под воздействием различной температуры

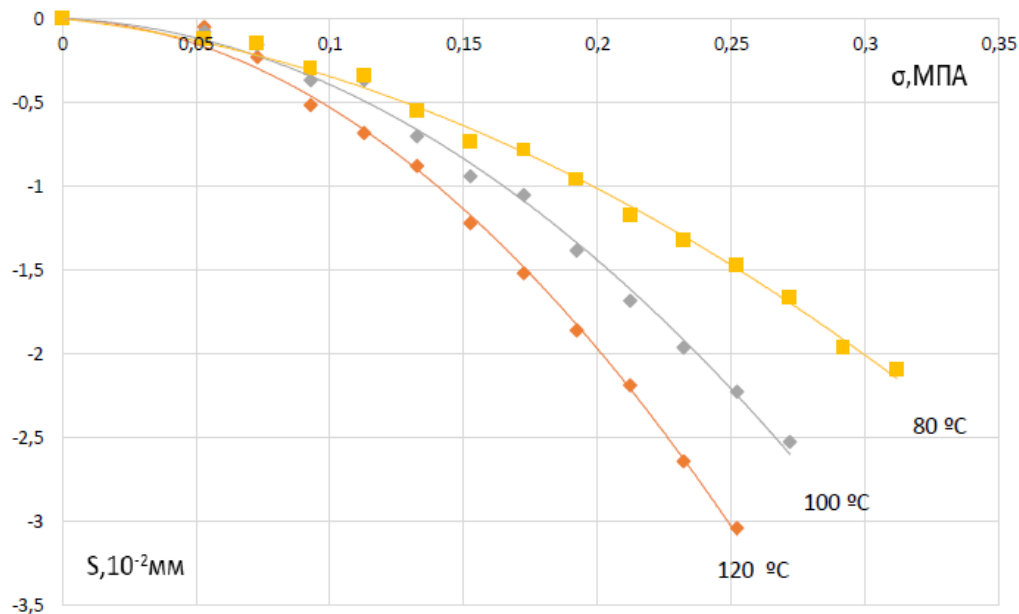


Рис. 6. Влияние напряжения на деформацию образцов армированных стальной арматурой под воздействием различной температуры

Результаты проведенных исследований показывают, что повышенные температуры резко снижают прочность при изгибе полимербетона независимо от вида применяемой арматуры.

Заключение

Установлено, что поведение стеклопластиковой арматуры в полимербетоне изучено недостаточно.

Экспериментально установлено значение сцепления стеклопластиковой арматуры с полимербетоном, которое зависит в первую очередь от глубины заделки стержней в тело бетона. Выявлено, что гидрофобная поверхность композитной стеклопластиковой арматуры не позволяет осуществить полный контакт с гидрофильной поверхностью полимербетона, что снижает величину сцепления между ними.

Изучена долговечность конструкций со стеклопластиковой и стальной арматурой под влиянием теплового старения. При длительном воздействии высоких температур (80, 100 и 120 °C) полимербетонные образцы резко снижают

значения прочности при изгибе независимо от вида арматуры.

В дальнейшем будут изучены другие эксплуатационные факторы, влияющие на долговечность полимербетонных конструкций, такие как действие соленой воды и кислот, попеременное увлажнение-высушивание (атмосферостойкость) и замораживание-оттаивание (морозостойкость).

Список литературы

1. Баженов, Ю.М. Бетонополимеры [Текст] / Ю. М. Баженов – М.: Стройиздат, 1983. – 472 с.
2. Ахмедов С.И. Полимерные композиции на модифицированных карбамидных связующих [Текст]: автореф. дис. ... канд. техн. наук. Ташкент – 1989.
3. Ерастов А.В. Каркасные строительные композиты на основе полиэфирной смолы ПН-19: Автореф. дис. канд. техн. наук / А. В. Ерастов, 2007. – 24 с.
4. Бартнев Г.М. Прочность и механика разрушения полимеров [Текст] / Г.М. Бартнев – М.: Химия, 1984. – 280 с.
5. Бобрышев А.Н. Влияние степени наполнения на прочность полимерных строительных конгломератов [Текст] / А.Н. Бобрышев, В.И. Соломатов, А.П. Прошин // Теория, производство и применение искусственных строительных конгломератов: Тез. докл. Всесоюз. науч.-технич. конф. – Владимир.
6. Dallaire E., Bonneau O., Lachemi M., Aitsin P. Mechanical Behavior of Consined Reactive Powder Concrete. // American Societe of Givil Eagineers Materials Engineering Coufernce. Washington. DC. –November 1996. –Vol.1.–P. 555–563.
7. Ерофеев В.Т. Полиэфирные полимербетоны каркасной структуры [Текст]: автореф. дисс. ... канд. техн. наук. – Харьков, 1983. – 23 с.
8. Композиционные строительные материалы и конструкции пониженной материалоемкости [Текст] / В.И. Соломатов, В.Н. Выровой, В.С. Дорофеев, А.В. Сиренко. – Киев: Будивельник, 1991. – 141 с.
9. Соломатов В.И. Технология полимербетонов и армополимербетонных изделий [Текст] / В.И. Соломатов – М.: Стройиздат, 1984. – 144 с.

References

1. Bazhenov, Yu.M. Concrete polymers [Text] / Yu. M. Bazhenov – M.: Stroyizdat, 1983. – 472 p.
2. Akhmedov S.I. Polymer compositions based on modified carbamide binders [Text]: abstract of the dissertation. ... Candidate of Technical Sciences Tashkent – 1989 p.
3. Erastov A.V. Frame building composites based on polyester resin PN-19: Abstract of the dissertation of the Candidate of Technical Sciences / A.V. Erastov, 2007. – 24 p.
4. Bartnev G.M. Strength and mechanics of polymer destruction [Text] / G.M. Bartnev – M.: Khimiya, 1984. 280 p.
5. Bobryshev A.N. Influence of the degree of filling on the strength of polymer building conglomerates [Text] / A.N. Bobryshev, V.I. Solomatov, A.P. Proshin // Theory, production and application of artificial construction conglomerates: Thesis. dokl. The All-Union. Scientific and technical conference – Vladimir.
10. Dallaire E., Bonneau O., Lachemi M., Aitsin P. Mechanical Behavior of Consined Reactive Powder Concrete. // American Societe of Givil Eagineers Materi-als Engineering Coufernce. Washington. DC. –November 1996. –Vol.1.–P. 555–563.
7. Erofeev V.T. Polyester polymer-concrete frame structure [Text]: abstract. Dissertation of the Candidate of Technical Sciences. – Kharkov, 1983. – 23 p.
8. Composite building materials and structures of reduced material consump- tion [Text] / V.I. Solomatov, V.N. Vyrovoy, V.S. Dorofeev, A.V. Sirenko. – Kiev: Budivelnik Publ., 1991. 141 p.
9. Solomatov V.I. Technology of polymer concrete and reinforced polymer concrete products [Text] / V.I. Solomatov, Moscow: Stroyizdat, 1984. 144 p.

Усачев Александр Михайлович – канд. техн. наук, доцент, и.о. заведующего кафедрой Технологии строительных материалов, изделий и конструкций Воронежского государственного технического университета

Аль Вард Абдулрахман Мохаммед Каид – аспирант кафедры Технологии строительных материалов, изделий и конструкций Воронежского государственного технического университета

УДК 691.322

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ
САМОВОССТАНАВЛИВАЮЩИХСЯ ЦЕМЕНТНЫХ КОМПОЗИТОВ:
ЧАСТЬ 4. МЕТОДЫ АВТОНОМНОГО САМОВОССТАНОВЛЕНИЯ
НА ОСНОВЕ БИОТЕХНОЛОГИЙ**

О.В. Артамонова*, А.В. Малюкова

*Воронежский государственный технический университет,
Российская Федерация, 394006, г. Воронеж, ул. 20-летия Октября, 84*

**Адрес для переписки: Артамонова Ольга Владимировна, e-mail: ol_artam@rambler.ru*

Данная статья, это продолжение серии публикаций, посвященных автономным методам получения самовосстанавливающихся цементных композитов. В данной части рассмотрен метод самовосстановления цементных композитов на основе бактериальных биотехнологий. Проведен анализ применяемых видов бактерий и методов их защиты при иммобилизации в цементные смеси. Предложены механизмы их действия, а также дана оценка эффективности их применения для самовосстановления цементных композитов.

Ключевые слова: самовосстанавливающиеся цементные композиты, метод автономного самовосстановления, биотехнологии.

**EXPERIMENTAL STUDIES OF SELF-HEALING CEMENTITIOUS
COMPOSITES: PART 4. AUTONOMOUS SELF-HEALING METHODS
BASED ON BIOTECHNOLOGY**

O.V. Artamonova*, A.V. Malyukova

*Voronezh State Technical University, 84, 20-letiya Oktyabrya St., Voronezh, 394006,
Russian Federation*

** Corresponding author: Artamonova Olga Vladimirovna, e-mail: ol_artam@rambler.ru*

This article is a continuation of a series of publications devoted to autonomous methods for producing self-healing cement composites. This part discusses a method of self-healing of cement composites based on bacterial biotechnologies. An analysis of the types of bacteria used and methods of their protection during immobilization in cement mixtures was carried out. The mechanisms of their action are proposed, and the effectiveness of their use for self-healing of cement composites is assessed.

Keywords: Self-healing concrete composites, autonomous self-healing method, biotechnology.

Введение

В предыдущих публикациях по данной теме обсуждались автономные методы самовосстановления цементных композитов на основе электроосаждения, использование сплавов с памятью формы, макро- и микрокапсул, сосудистых технологий. Все они способствуют восстановлению трещин и замедлению процессов деградации цементных композитов и бетонных конструкций, во время их эксплуатации. При этом в большинстве случаев удается восстановить также прочностные свойства и долговечность бетонных конструкций.

В настоящее время все больше исследований ведется в области автономного восстановления цементных композитов с применением бактериальных биотехнологий. Для достижения самовосстановления цементных композитов на основе биотехнологии необходимы как бактерии и питательные вещества, так и источники углерода или азота. Кроме того, очень важно выбрать подходящие бактерии и источники кальция и (или) азота, чтобы они могли выжить в сухой, безводной среде цементного бетона. Многие виды бактерий, такие как *Bacillus sphaericus*, *Sporosarcina Pasteurii* (также называемые *Bacillus Pasteurii*), *Sporosarcina ureae*, *Bacillus megaterium*, *Proteus mirabilis*, *Proteus vulgaris* и *Bacillus Subtilis* были исследованы для создания самовосстанавливающегося бетона [1 – 30]. Широко известно о положительном влиянии бактерий на прочность и долговечность цементного бетона. Микробная биотехнология ремонта трещин возникла в 1995 году, когда Gollapudi и др. [2] впервые использовали

бактерии (*Bacillus Pasteurii*), чтобы вызвать осаждение CaCO_3 и закрыть высокопроницаемые каналы цементного композита. Acha и др. [10] установили, что при В/Ц отношении равном 0,47 прочность на сжатие цементного раствора, содержащего бактерии, увеличилась на 36 %, а водопоглощение было в шесть раз меньше, чем у контрольных образцов. Acha и др. [11] также обнаружили, что эта биогенная обработка может заживлять в цементном растворе искусственные трещины глубиной до 27,2 мм, что приводит к увеличению прочности на сжатие (40 %) и повышению долговечности.

Целью данной публикации является анализ применяемых видов бактерий, механизмов их действия, а также эффективности их применения для самовосстановления цементных композитов.

В таблице 1 приведены материалы и особенности методики эксперимента автономного самовосстановления цементных композитов на основе биотехнологий.

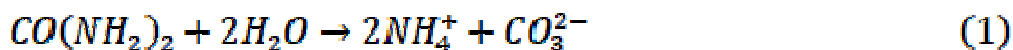
Механизмы самовосстановления цементных композитов на основе биотехнологии. Выпадение CaCO_3 это распространенное природное явление связанное, в частности, с жизнедеятельностью многочисленных видов бактерий, которое можно обнаружить в морской, пресной воде и почве [29, 30]. Разнообразные метаболические пути бактерий могут приводить к образованию CaCO_3 , в основном включая гидролиз мочевины (уравнения (1) и (2)) [31], окисление органических соединений [7] и восстановление нитратов (NO_3^-) [23].

Таблица 1

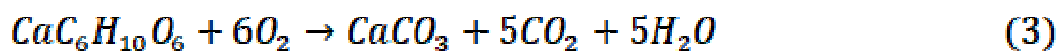
Материалы и особенности методики эксперимента автономного самовосстановления цементных композитов на основе биотехнологий

Материалы и условия проведения методики эксперимента	Линейные размеры добавки	Химический состав добавок
<i>Bacillus Pasteurii</i> + среда мочевины – CaCl_2 инкубация [4] <i>Bacillus megaterium</i> BSKAU [5] <i>Bacillus licheniformis</i> BSKAU [5]	5×10^7 , 5×10^8 , 5×10^9 клеток	-
<i>Bacillus megaterium</i> BSKAU [5] <i>Bacillus licheniformis</i> BSKNAU [5] <i>Bacillus flexus</i> BSKNAU [5]	10^5 клеток/мл	-

Материалы и условия проведения методики эксперимента	Линейные размеры добавки	Химический состав добавок
Щелочнофильные спорообразующие бактерии род <i>Bacillus</i> [6, 7]	10^9 см^{-3} $1-10 \cdot 10^8 \text{ спор см}^{-3}$	-
<i>Bacillus sphaericus</i> + Источники кальция [8]	-	Источники кальция: $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ca}$
Бактериальные споры + лактат кальция [9]	$1,7 \cdot 10^5 \text{ спор г}^{-1}$ легкая масса агрегатные частицы (LWA)	-
<i>Bacillus sphaericus</i> [10, 11]	$5 \cdot 10^6$, $5 \cdot 10^7$, $5 \cdot 10^8$ клеток/мл	-
<i>Bacillus sphaericus</i> + Среда осаждения [12]	10^9 клеток/мл	Среда осаждения: мочевины, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
<i>Sporosarcina Pasteurii</i> + Выращенная культура [13, 14]	10^3 , 10^5 , 10^7 клеток/мл	Выращенная культура: мочевины, NaHCO_3 , NH_4Cl , питательный бульон, $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Протей мирабилис и Протей обыкновенный + средняя культура [15]	-	Среда культуры: мочевины, карбонат кальция, хлорид аммония, хлорид кальция, питательные вещества
Неуреолитические бактерии + Питательные вещества [25]	$1 \cdot 10^7$ клеток/см ³ , 10^9 клеток/г микрокапсул	Питательные вещества: лактат кальция, глутамат кальция, дрожжи.
<i>Bacillus sphaericus</i> + Питательные вещества [6, 16 – 20]	10^9 клеток/мл 10^9 спор на лист гидрогеля 2,25 г	Питательные вещества: дрожжевой экстракт, мочевины, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ Биореагенты: дрожжевой экстракт, мочевины, нитрат кальция
Щелочные спорообразующие бактерии + Подложка [21]	10^9 клеток/мл	-
<i>Diaphorobacter nitroreducens</i> + Питательные вещества [20, 22, 23] <i>Pseudomonas aeruginosa</i> + Питательные вещества [22, 23]	2,25 г	Питательные вещества: $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ca}(\text{HCOO})_2$
<i>Bacillus mucilaginous</i> + Питательное вещество [24]	10^9 клеток/мл	Питательное вещество: $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$
<i>Bacillus Mucilaginous</i> и пивные дрожжи + Питательные вещества [25]	10^8-10^9 клеток/мл	Питательные вещества: сахара, дрожжевой экстракт и нитрат кальция
<i>Bacillus cohnii</i> + Питательное вещество [26]	$5,2 \cdot 10^8$ клеток/см ³	Питательное вещество: лактат кальция
<i>Bacillus Subtilis</i> + Питательные вещества [27]	$2,2 \cdot 10^6$ клеток/мл	Питательные вещества: мочевины, CaCl_2
<i>Bacillus sphaericus</i> и <i>Bacillus licheniformis</i> + Питательные вещества [28]	250 мг/мл	Питательные вещества: CaCl_2 , мочевины, дрожжевой экстракт

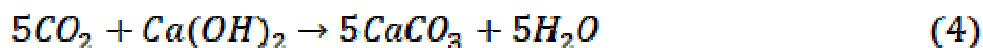


Процесс бактериального окисления лактата кальция описан уравнением (3).



Стоит отметить, что метаболически активные бактерии потребляют кислород, что может способствовать стальной арматуре противостоять коррозии.

Образовавшиеся молекулы CO_2 далее реагируют с $Ca(OH)_2$, увеличивая количество минералов на основе карбоната кальция (уравнение (4)) [7].



Восстановление нитрата (NO_3^-) в основном происходит в условиях ограниченного содержания O_2 и может не только вызывать осаждение $CaCO_3$ (уравнение (5)), но также производить NO_2^- (уравнение (6)), который хорошо известен как ингибитор коррозии [23].



Преимущества и недостатки различных метаболических путей осаждения $CaCO_3$ обобщены в таблице 2.

Таблица 2

Метаболические пути осаждения $CaCO_3$

Метаболические пути	Преимущества	Недостатки
Гидролиз мочевины	1) Быстро образуется большое количество карбоната; 2) катализируется уреазой	Чрезмерное производство аммиака
Окисление органических соединений	1) Меньшее воздействие на окружающую среду; 2) образуется CO_2 , который может вступать в реакцию с портландитом	Производство карбоната занимает больше времени
Снижение нитратных ионов (NO_3^-)	1) Происходит при ограничении O_2 ; 2) меньшее воздействие на окружающую среду	Меньшее осаждение $CaCO_3$, чем при гидролизе мочевины

На рисунке 1 представлена схематическая диаграмма уреолитического осаждения карбоната кальция, происходящего на клеточных стенках бактерий [31]. Во-первых, ионы кальция в растворе могут притягиваться к отрицательно заряженным стенкам бактериальных клеток. Мочевина гидролизуется до карбоната аммония, который под действием уреазы внутри бактерий диссоциирует на ионы аммония и карбоната. Когда раствор становится перенасыщен ионами кальция, происходит осаждение CaCO_3 на клеточной стенке бактерий, и в конечном итоге вся клетка инкапсулируется.

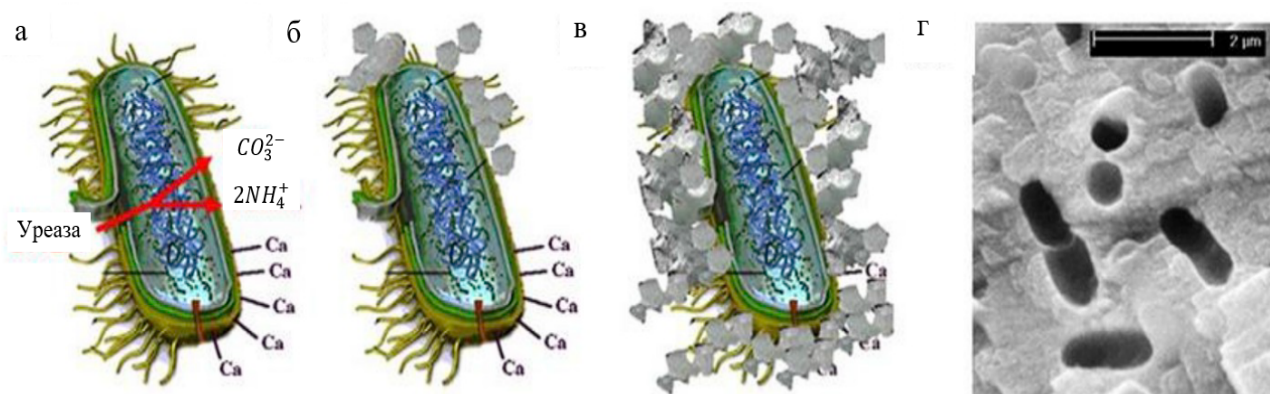


Рис. 1. Схематическое представление процессов, происходящих при уреолитическом осаждении карбонатов: а) бактерии притягивают ионы кальция и растворяют мочевину до карбоната аммония, способного к диссоциации; б) осаждение CaCO_3 на клеточной стенке бактерий; в) вся клетка становится инкапсулированной; г) микрофотография отпечатков бактериальных клеток, участвующих в осаждении карбонатов [31]

Основываясь на описанном выше механизме, бактерии можно использовать для восстановления (ремонта) трещин в бетоне путем осаждения минералов (в основном CaCO_3), как показано на рис. 2 [32]. Как правило, в цементную матрицу добавляются «спящие», но жизнеспособные бактерии. При этом питательные вещества вводятся в цементную матрицу одновременно [7, 8] или подаются в виде питательного раствора в процессе твердения [10]. «Спящие» бактерии активируются водой, попадающей в вновь образовавшиеся трещины, а

затем восстанавливают эти трещины в процессе осаждения CaCO_3 , вызванного их метаболизмом.

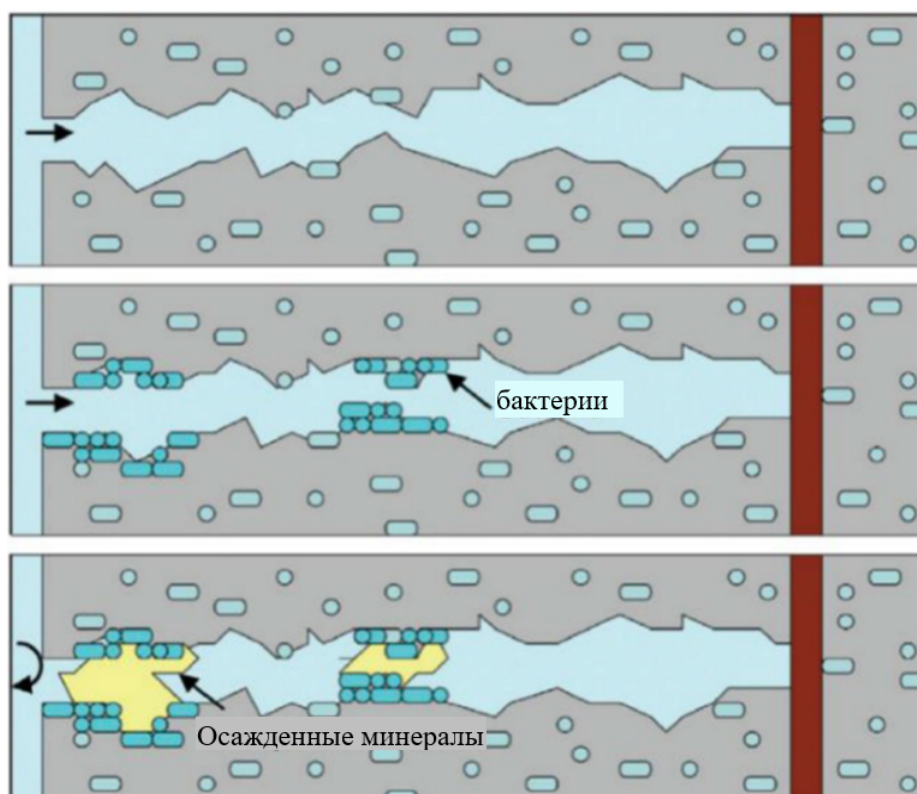


Рис. 2. Схематическое изображение процесса восстановления трещин иммобилизованными бактериями в цементном композите [32]

Применяемые виды бактерий для самовосстанавливающихся цементных композитов. В таблице 1 рассмотрены основные виды бактерий, применяемых на сегодня для самовосстанавливающихся цементных композитов. Chahal и др. [13] исследовали влияние различных концентраций бактерий *Sporosarcina Pasteurii* (10^3 , 10^5 и 10^7 клеток/мл) на прочность на сжатие, водопоглощение и быструю проницаемость хлоридов бетона с золой-уноса и без нее. Оказалось, что цементный бетон с содержанием бактерий 10^5 клеток/мл показал лучшие результаты среди всех образцов. Аналогичные результаты были получены в модифицированном бактериями бетоне с золой-уноса и микрокремнеземом [14]. Бактерии: *Proteus mirabilis* и *Proteus vulgaris* также способны вырабатывать ферменты уреазы и генерировать CaCO_3 для заполнения трещин

в бетоне. Однако их нельзя добавлять в свежий цементный раствор, поскольку рН раствора (щелочная среда) выше оптимального для выживания обеих бактерий. Стоит отметить, что *Proteus vulgaris* это условно-патогенный микроорганизм для человека, способный вызывать инфекции мочевыводящих путей и раневые инфекции, поэтому его следует применять с осторожностью [15]. Kalhori and Bagherpour [27] применили грамположительную бактерию *Bacillus Subtilis* с высокой способностью к образованию спор, в растворе мочевины для самовосстановления трещин и улучшения свойств торкрет-бетона при твердении. Образцы торкрет-бетона, модифицированные бактериями, получили увеличение прочности на сжатие на 30 % по сравнению с контрольными образцами, а прочность на сжатие была на 10 % выше, чем у обычных образцов литого бетона с тем же составом смеси. Было обнаружено, что присутствие бактерий как на этапе изготовления смеси, так и при твердении повышает прочность торкрет-бетона на разрыв и снижает его водопоглощение, проницаемость и пористость.

Аэробные гетеротрофные бактерии, такие как *Bacillus cohnii*, *Bacillus pseudofirmus* и филогенетически родственные факультативным аэробным штаммам, также являются подходящими бактериями для улучшения эффекта самовосстановления бетона. Jonkers and Schlangen [6] включили в бетон алкалофильные спорообразующие бактерии рода *Bacillus* в качестве самовосстанавливающего агента. Они обнаружили, что высокое содержание бактерий (10^9 клеток/мл) и некоторые подходящие органические субстраты для их роста (аминокислоты аспартат и глутамат) действительно влияют на прочность бетона на сжатие и изгиб. Установлено, что время выживания бактерий *Bacillus* в цементном тесте составляет до 4 месяцев, хотя продолжительность жизни, вероятно, ограничивается, когда диаметр пор в цементном тесте падает ниже 1 мкм (типичного размера спор *Bacillus*) [7].

Денитрифицирующие бактерии, такие как *Diaphorobacter nitroreducens* и *Pseudomonas aeruginosa*, вызывают осаждение CaCO_3 за счет восстановления нитратов, тем самым улучшая свойства самовосстанавливающегося бетона. Ersan и др. [23] обнаружили, что максимальная ширина заживленной трещины

в образцах цементного композита, отдельно содержащих две вышеупомянутые защищенные денитрифицирующие бактерии, составляла 370 ± 20 мкм через 28 дней и 480 ± 16 мкм через 56 дней твердения. Существенной разницы в эффективном закрытии трещин между образцами с двумя указанными бактериями через 28 суток не наблюдалось, а водонепроницаемость трещин шириной 465 ± 21 мкм через 56 суток достигала 85 %. В условиях щелочной среды ионы NO_2^- накапливаются как в аксенической, так и в неаксенической культуре (т.е. в активированной компактной денитрифицирующей основной культуре), что в определенной степени ингибирует коррозию стали в растворе электролита ($0,05 \text{ M Cl}^-$, $\text{pH} = 9$), при этом параметром управления процессом является соотношение ионов $[\text{NO}_2^-]:[\text{Cl}^-]$. Когда это соотношение меньше 1, возникает питтинговая коррозия [22].

В отличие от уреолитических бактерий, аэробных гетеротрофных бактерий и денитрифицирующих бактерий, *Bacillus mucilaginous* вырабатывает карбоангидразу способную к взаимодействию с CO_2 из атмосферы воздуха и образованию CaCO_3 . Бактерии демонстрируют превосходную способность к восстановлению трещин раннего возраста. Было обнаружено [24], что трещины шириной менее 0,4 мм могут быть практически полностью заполнены продуктами осаждения после 30-дневной выдержки в воде, хотя скорость восстановления площади повреждения значительно снижается с увеличением возраста трещин. Эффект самовосстановления не возникал при возрасте растрескивания, превышающем 60 суток. Кроме того, увеличение ширины трещины приводило к уменьшению её глубины под действием выделения CaCO_3 . Помимо ширины и возраста трещин, метод отверждения также сильно влияет на свойство самовосстановления бетона, модифицированного бактериями, т.к. отверждение водой, по-видимому, оказывает наилучший стимулирующий эффект (как показано на рис. 3) [21].

Luo and Qian [33] исследовали влияние трех типов самовосстанавливающихся агентов на основе бактерий на кинетику гидратации и прочность на сжатие вяжущих материалов. Эти самовосстанавливающиеся агенты представляли со-

бой комбинацию порошка спорообразующих устойчивых к щелочам бактерий и одного типа источника кальция (лактата кальция, формиата кальция или нитрата кальция).

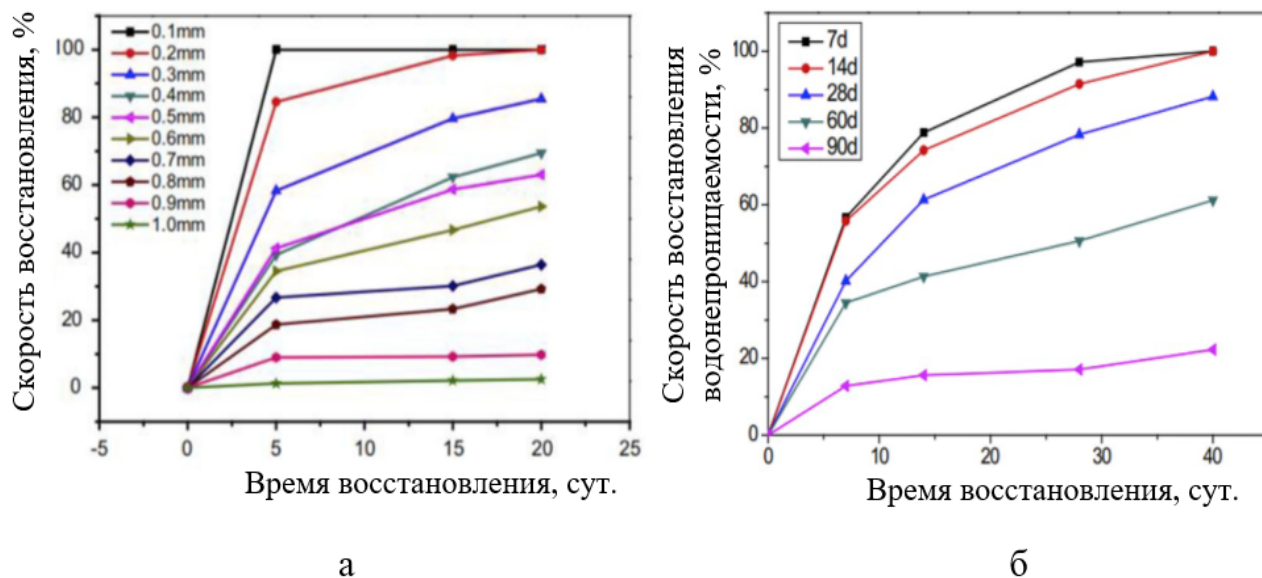


Рис. 3. Зависимость скорости самовосстановления трещин в образцах от:
а) разной ширины трещины и б) разного возраста трещинообразования после
разного времени восстановления [21]

Значительное улучшение реологии цементной смеси наблюдалось при добавлении всех типов самовосстанавливающих агентов на основе бактерий. Самовосстанавливающийся агент на основе бактерий, состоящий из порошка спор бактерий и лактата кальция, замедляет гидратацию цемента, а порошок спор бактерий в сочетании с формиатом кальция или нитратом кальция ускоряет гидратацию. Тем не менее, хотя включение спор бактерий в сочетании с лактатом или формиатом кальция приводило к повышению прочности на сжатие, аналогичный тип бактерий, содержащие споры в сочетании с нитратом кальция, вызывал снижение прочности на сжатие. Исследования потребления кислорода и испытания на прочность при сжатии доказали, что лактат и ацетат кальция являются подходящими питательными веществами, тогда как глюконат натрия

не является подходящим источником питательных веществ для алкалофильных спорообразующих бактерий рода *Bacillus* [34].

Методы защиты бактерий в цементном композите. Соответствующая обработка для защиты инкапсулированных бактерий от среды бетона с высоким pH и неблагоприятных изменений окружающей среды важна для поддержания высокой метаболической активности бактерий и самовосстановления бетона. Обычно применяемыми защитными материалами для оболочки микрокапсулы являются силикагель, гранулированные частицы активированного угля, диатомитовая порода, полиуретан, гидрогель, гранулированный активированный уголь и пористые материалы, такие как вспученный сланцевый заполнитель, вспученный перлит и керамзит. Разнообразие защитных материалов, используемых в качестве оболочек микрокапсул, переносящих бактерии, в настоящее время широко исследованы.

Wiktor and Jonkers [9] использовали пористые частицы керамзита для защиты биохимического двухкомпонентного самовосстанавливающегося средства, состоящего из смеси бактериальных спор и лактата кальция. После 100 дней восстановления максимальная ширина «зажившей» трещины в образцах, модифицированных бактериями более чем в два раза (0,46 мм) превышала размер «зажившей» трещины, по сравнению с контрольными образцами (0,18 мм). Бактериальные споры, заключенные в частицах керамзита, сохраняли жизнеспособность и функциональность в течение нескольких месяцев после формирования цементного раствора. Аналогично можно использовать гранулированные частицы активированного угля в качестве эффективного защитного носителя для бактерий [23]. Wang и др. [17] выбрали диатомит в качестве материала для иммобилизации бактерий, что привело к значительно более высокой уреолитической активности по сравнению с неиммобилизованными бактериями в цементной матрице. Количество разложившейся мочевины увеличивалось по мере увеличения концентрации диатомита, и оптимальная концентрация составляла 60 % (по объему) от бактериальной суспензии. Благодаря иммобилизованным бактериям в концентрации 10^9 клеток/мл трещины шириной 0,15 – 0,17 мм

в цементных образцах частично или даже полностью заполнялись выпавшим в осадок карбонатом кальция при погружении образцов в воду или осаждающую среду, соответственно. Наименьшее водопоглощение, составившее 30 % от показателя контрольной группы, имели образцы, модифицированные на бактериальной основе, когда трещины залечивались в осаждающей среде. Впервые полиуретан был выбран в качестве иммобилизованного материала для *Bacillus Pasteurii* в 2001 году [4]. Результаты показывают, что бактерии все еще сохраняют уреолитическую и карбонатогенезную активность после иммобилизации в силикагеле и полиуретане. Кроме того, Wang и др. [12] полагали, что, хотя бактерии, иммобилизованные в полиуретане, проявляют меньшую активность, чем бактерии, иммобилизованные в силикагеле, более выгодно защищать бактерии с помощью полиуретана, учитывая более высокий возврат прочности (60 %) и более выраженное снижение водопроницаемости. В другом исследовании Wang et al. [18] получали самовосстанавливающийся бетон, содержащий инкапсулированные в гидрогель бактерии, и обнаружили, что скорость их заживления колеблется от 70 % до 100 % для трещин размером менее 0,3 мм, что более чем на 50 % выше, чем у контрольных (безбактериальных) образцов. Восстановление в образцах с биогидрогелями наблюдалось с максимальной шириной трещины около 0,5 мм в течение 7 суток [18, 19]. В образцах с биогидрогелем получены «заживляющие новообразования с общей объемной долей 2,2 %, что примерно на 60 % выше, чем у образцов с чистым гидрогелем. На трехмерных изображениях (рис. 4), полученных рентгеновской компьютерной томографией высокого разрешения видно, что продукты заживления в основном распределяются в поверхностном слое и их количество резко уменьшается в подповерхностном слое и глубоко внутри образца [18]. Однако, нитратредуцирующие бактерии, осаждающие CaCO_3 , а именно *Pseudomonas aeruginosa* и *Diaphorobacter nitroreducens*, могут выжить в среде цементного раствора, если они защищены диатомитовым природным материалом, керамзитом или гранулированным активированным углем.

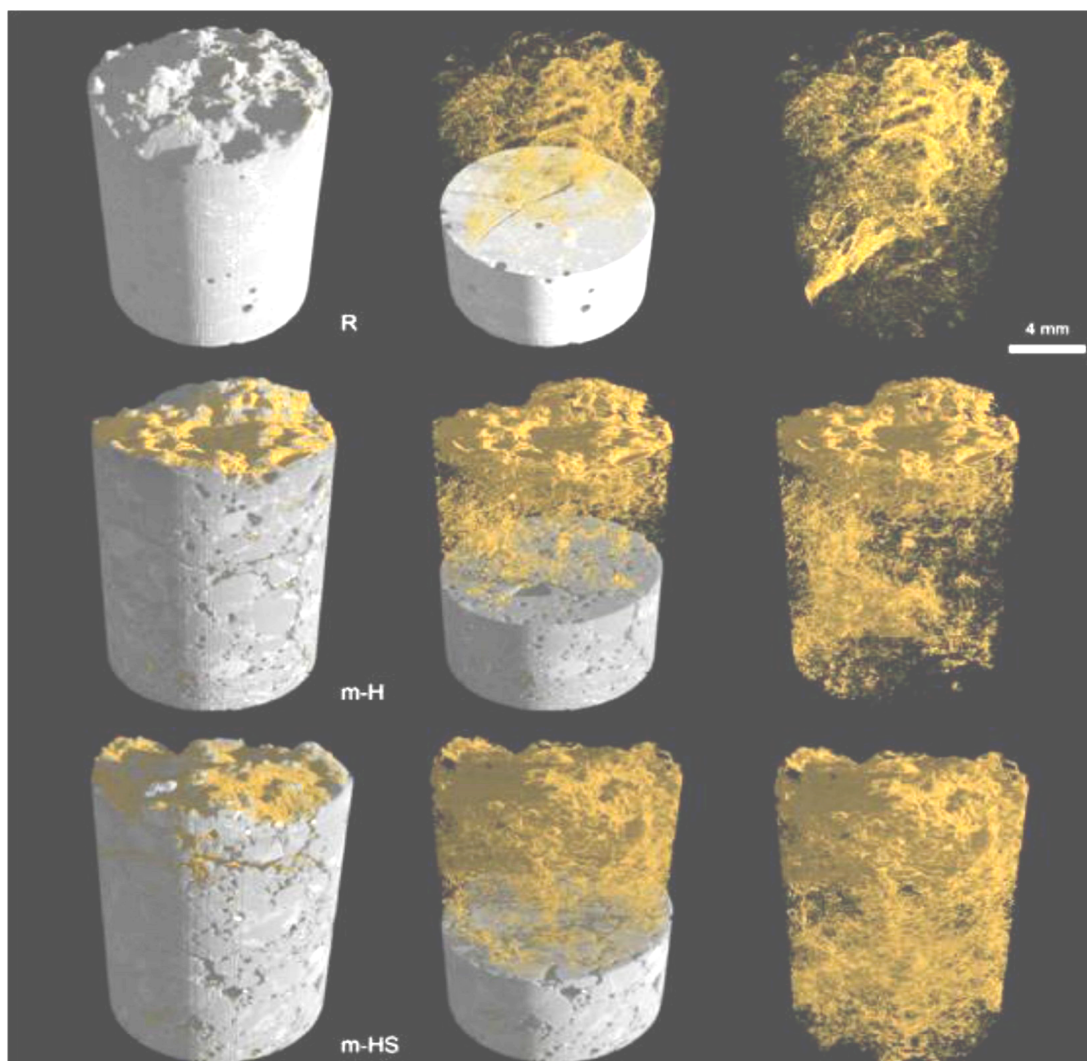


Рис. 4. 3D-рендеринг пространственного распределения продуктов заживления (желтым цветом) после обработки в контрольном образце (R), образце с чистыми гидрогелями (m-H) и образце с биогидрогелями (m-HS) (слева: внешний вид образцов плюс осадок; посередине: распределение осадков внутри образца; справа: весь осадок в образце) [18].

Кроме того, самоиммобилизованная неаксеничная культура, получившая название «активированное компактное денитрифицирующее ядро», не требует дополнительной защиты при нанесении в раствор и во всех экспериментах показывает лучшие результаты, чем защищенные аксенические культуры [22].

Согласно эксперименту, проведенному Chen и др. [25] степень восстановления площади поверхности среза образцов с иммобилизованными в керам-

зите бактериями и питательными веществами, достигала 87,5 %, а прочность на изгиб отремонтированных образцов увеличивалась с 56 % до 72 % по сравнению с контрольными образцами. Zhang и др. [26] исследовали возможность использования вспученного перлита или керамзита в качестве нового бактериального носителя при самовосстановлении бетона. Результаты эксперимента показывают, что иммобилизация бактерий с помощью вспученного перлита более выгодна, поскольку помогает залечить более крупные трещины (0,79 мм) после 28 дней заживления образцов, чем иммобилизованными в керамзите бактериями. В отличие от вышеперечисленных средств для обеспечения метаболической активности бактерий, Bundur et al. [27] использовали предварительно смоченные легкие мелкие вспученные заполнители сланца в качестве внутренних резервуаров питательных веществ для улучшения жизнеспособности клеток *Sporosarcina Pasteurii* в цементном растворе.

Стоит отметить, что чистые культуры бактерий неспособны перекрыть трещины и улучшить прочность на сжатие бетона с предварительно растрескавшимися трещинами, что показано в работах [8, 35], однако применение различных методов защиты бактерий при введении их в цементные смеси, может обеспечить более удовлетворительные характеристики самовосстановления [35]. Например, трещины глубиной 10 мм могли быть даже полностью заполнены выпавшими кристаллами CaCO_3 , если в качестве защитного материала был выбран силикагель [8].

В дополнение к рассмотренным выше традиционным защитным материалам, наноматериалы, такие как нанопластинки графита и магнитные наночастицы оксида железа, также применяются в качестве новых носителей для клеток *Bacillus* в самовосстанавливающемся бетоне, из-за высокой адсорбционной способности этих наночастиц. Исследование Khaliq и др. показали, что с точки зрения эффективности заживления трещин графитовые нанопластинки были хорошими носителями для цементного бетона, предварительно растрескавшегося через 3 и 7 дней, тогда как легкий заполнитель был более эффективен для образцов, предварительно растрескавшихся через 14 и 28 дней [35]. Seifan и др. [28] синтезировали магнитные наночастицы оксида железа и иммобилизовали

клетки *Bacillus* с помощью них, используя силу электростатического притяжения. Полученный образец биобетона продемонстрировал высокую способность к герметизации трещин и пор.

Заключение

В данной статье подробно рассмотрен метод самовосстановления цементных композитов на основе бактериальных биотехнологий. Проведен анализ применяемых видов бактерий и особенностей методик эксперимента автономного самовосстановления цементных композитов на основе биотехнологий, в частности методов защиты бактерий при их иммобилизации в цементные смеси. Даны основные механизмы их действия, а также оценка эффективности их применения при самовосстановлении цементных композитов.

Список литературы

1. Zhang W., Zheng Q., Ashour A., et al. Self-healing cement concrete composites for resilient infrastructures: A review // *Composites Part B*. 2020. V. 189. Pp. 107892.
2. Gollapudi U.K., Knutson C.L., Bang S.S., Islam M.R. A new method for controlling leaching through permeable channels // *Chemosphere*. 1995. V. 30(4). Pp. 259 – 705.
3. Wang J.Y., Soens H., Verstraete W., et al. Self-healing concrete by use of micro-encapsulated bacterial spores // *Cement and Concrete Research*. 2014. V. 56. Pp. 139 – 152.
4. Bang S., Galinat J., Ramakrishnan V. Calcite precipitation induced by polyurethane-immobilized *Bacillus pasteurii* // *Enzyme and Microbial Technology*. 2001. V. 28 (4–5). Pp. 404 – 409.
5. Krishnapriya S., Venkatesh Babu D.L. Isolation and identification of bacteria to improve the strength of concrete // *Microbiology Resource Announcements*. 2015. V. 174. Pp. 48 – 55.

6. Jonkers H.M., Schlangen E. Crack repair by concrete-immobilized bacteria // In: Proceedings of the First International Conference on Self Healing Materials. 2007. Pp. 18 – 20.
7. Jonkers H.M., Thijssen A., Muyzer G., et al. Application of bacteria as self-healing agent for the development of sustainable concrete // Journal of Ecological Engineering. 2010. V. 36. Pp. 230 – 235.
8. Van Tittelboom K., De Belie N., De Muynck W., Verstraete W. Use of bacteria to repair cracks in concrete // Cement and Concrete Research. 2010. V. 40(1). Pp. 157 – 166.
9. Wiktor V., Jonkers H.M. Quantification of crack-healing in novel bacteria-based self-healing concrete // Cement and Concrete Composites. 2011. V. 33(7). Pp. 763 – 770.
10. Achal V., Mukherjee A, Reddy M.S. Microbial concrete: way to enhance the durability of building structures // Journal of Materials in Civil Engineering. 2011. V. 23(6). Pp. 730 – 734.
11. Achal V., Mukerjee A., Sudhakara Reddy M. Biogenic treatment improves the durability and remediates the cracks of concrete structures // Construction and Building Materials. 2013. V. 48. Pp. 1 – 5.
12. Wang J., Van Tittelboom K., De Belie N., Verstraete W. Use of silica gel or polyurethane immobilized bacteria for self-healing concrete // Construction and Building Materials. 2012. V. 26(1). Pp. 532 – 540.
13. Chahal N., Siddique R., Rajor A. Influence of bacteria on the compressive strength, water absorption and rapid chloride permeability of fly ash concrete // Construction and Building Materials. 2012. V. 28(1). Pp. 351 – 356.
14. Chahal N., Siddique R. Permeation properties of concrete made with fly ash and silica fume: influence of ureolytic bacteria // Construction and Building Materials. 2013. V. 49. Pp. 161 – 174.
15. Talaiekhosani A., Keyvanfar A., Andalib R., et al. Application of *Proteus mirabilis* and *Proteus vulgaris* mixture to design self-healing concrete // Desalination and Water Treat. 2014. V. 52(19 – 21). Pp. 3623 – 3630.

16. Xu J., Yao W. Multiscale mechanical quantification of self-healing concrete incorporating non-ureolytic bacteria-based healing agent // *Cement and Concrete Research*. 2014. V. 64. Pp. 1 – 10.
17. Wang J.Y., De Belie N., Verstraete W. Diatomaceous earth as a protective vehicle for bacteria applied for self-healing concrete // *Journal of Microbiology and Biotechnology*. 2012. V. 39. Pp. 567 – 577.
18. Wang J., Dewanckele J., Cnudde V., et al. X-ray computed tomography proof of bacterial-based self-healing in concrete // *Cement and Concrete Composites*. 2014. V. 53. Pp. 289 – 304.
19. Wang J.Y., Snoeck D., Van Vlierberghe S., et al. Application of hydrogel encapsulated carbonate precipitating bacteria for approaching a realistic self-healing in concrete // *Construction and Building Materials*. 2014. V. 68. Pp. 110 – 119.
20. Ersan Y.Ç., Da Silva F.B., Boon N., et al. Screening of bacteria and concrete compatible protection materials // *Construction and Building Materials*. 2015. V. 88. Pp. 196 – 203.
21. Luo M., Qian C.X., Li R.Y. Factors affecting crack repairing capacity of bacteria based self-healing concrete // *Construction and Building Materials*. 2015. V. 87. Pp. 1 – 7.
22. Ersan Y.Ç., Verbruggen H., De Graeve I., et al. Nitrate reducing CaCO_3 precipitating bacteria survive in mortar and inhibit steel corrosion // *Cement and Concrete Research*. 2016. V. 83. Pp. 19 – 30.
23. Ersan Y.Ç., Hernandez-Sanabria E., Boon N., De Belie N. Enhanced crack closure performance of microbial mortar through nitrate reduction // *Cement and Concrete Composites*. 2016. V. 70. Pp. 159 – 170.
24. Qian C., Chen H., Ren L., et al. Self-healing of early age cracks in cement-based materials by mineralization of carbonic anhydrase microorganism // *Frontiers in Microbiology*. 2015. V. 6. Pp. 1225.
25. Chen H., Qian C., Huang H. Self-healing cementitious materials based on bacteria and nutrients immobilized respectively // *Construction and Building Materials*. 2016. V. 126. Pp. 297 – 303.

26. Zhang J., Liu Y., Feng T., et al. Immobilizing bacteria in expanded perlite for the crack self-healing in concrete // *Construction and Building Materials*. 2017. V. 148. Pp. 610 – 617.
27. Kalhori H., Bagherpour R. Application of carbonate precipitating bacteria for improving properties and repairing cracks of shotcrete // *Construction and Building Materials*. 2017. V. 148. Pp. 249 – 260.
28. Seifan M., Sarmah A.K., Ebrahimezhad A., et al. Bio-reinforced self-healing concrete using magnetic iron oxide nanoparticles // *Applied Microbiology and Biotechnology*. 2018. V. 102(5). Pp. 2167 – 2178.
29. Boquet E., Boronat A., Ramos-Cormenzana A. Production of calcite (calcium carbonate) crystals by soil bacteria is a general phenomenon // *Nature*. 1973. V. 246 (5434). Pp. 527.
30. Castanier S., Le Metayer-Levrel G., Perthuisot J.P. Ca-carbonates precipitation and limestone genesis — the microbiogeologist point of view // *Sedimentary Geology*. 1999. V. 126(1–4). Pp. 9 – 23.
31. De Muynck W., De Belie N., Verstraete W. Microbial carbonate precipitation in construction materials : a review // *Journal of Ecological Engineering*. 2010. V. 36. Pp. 118 – 136.
32. Jonkers H.M. Self healing concrete: a biological approach // In: *Self heal Materials* Dordrecht: Springer; 2007. Pp. 195 – 304.
33. Luo M., Qian C. Influences of bacteria-based self-healing agents on cementitious materials hydration kinetics and compressive strength // *Construction and Building Materials*. 2016. V. 121. Pp. 659 – 663.
34. Tziviloglou E., Wiktor V., Jonkers H.M., Schlangen E. Selection of nutrient used in biogenic healing agent for cementitious materials // *Frontiers in Materials*. 2017. V. 4. Pp. 15.
35. Khaliq W., Ehsan M.B. Crack healing in concrete using various bio influenced self-healing techniques // *Construction and Building Materials*. 2016. V. 102. Pp. 349 – 357.

References

1. Zhang W., Zheng Q., Ashour A., et al. Self-healing cement concrete composites for resilient infrastructures: A review // *Composites Part B*. 2020. V. 189. Pp. 107892.
2. Gollapudi U.K., Knutson C.L., Bang S.S., Islam M.R. A new method for controlling leaching through permeable channels // *Chemosphere*. 1995. V. 30(4). Pp. 259 – 705.
3. Wang J.Y., Soens H., Verstraete W., et al. Self-healing concrete by use of micro-encapsulated bacterial spores // *Cement and Concrete Research*. 2014. V. 56. Pp. 139 – 152.
4. Bang S., Galinat J., Ramakrishnan V. Calcite precipitation induced by polyurethane-immobilized *Bacillus pasteurii* // *Enzyme and Microbial Technology*. 2001. V. 28 (4–5). Pp. 404 – 409.
5. Krishnapriya S., Venkatesh Babu D.L. Isolation and identification of bacteria to improve the strength of concrete // *Microbiology Resource Announcements*. 2015. V. 174. Pp. 48 – 55.
6. Jonkers H.M., Schlangen E. Crack repair by concrete-immobilized bacteria // In: *Proceedings of the First International Conference on Self Healing Materials*. 2007. Pp. 18 – 20.
7. Jonkers H.M., Thijssen A., Muyzer G., et al. Application of bacteria as self-healing agent for the development of sustainable concrete // *Journal of Ecological Engineering*. 2010. V. 36. Pp. 230 – 235.
8. Van Tittelboom K., De Belie N., De Muynck W., Verstraete W. Use of bacteria to repair cracks in concrete // *Cement and Concrete Research*. 2010. V. 40(1). Pp. 157 – 166.
9. Wiktor V., Jonkers H.M. Quantification of crack-healing in novel bacteria-based self-healing concrete // *Cement and Concrete Composites*. 2011. V. 33(7). Pp. 763 – 770.

10. Achal V., Mukherjee A, Reddy M.S. Microbial concrete: way to enhance the durability of building structures // *Journal of Materials in Civil Engineering*. 2011. V. 23(6). Pp. 730 – 734.
11. Achal V., Mukerjee A., Sudhakara Reddy M. Biogenic treatment improves the durability and remediates the cracks of concrete structures // *Construction and Building Materials*. 2013. V. 48. Pp. 1 – 5.
12. Wang J., Van Tittelboom K., De Belie N., Verstraete W. Use of silica gel or polyurethane immobilized bacteria for self-healing concrete // *Construction and Building Materials*. 2012. V. 26(1). Pp. 532 – 540.
13. Chahal N., Siddique R., Rajor A. Influence of bacteria on the compressive strength, water absorption and rapid chloride permeability of fly ash concrete // *Construction and Building Materials*. 2012. V. 28(1). Pp. 351 – 356.
14. Chahal N., Siddique R. Permeation properties of concrete made with fly ash and silica fume: influence of ureolytic bacteria // *Construction and Building Materials*. 2013. V. 49. Pp. 161 – 174.
15. Talaiekhosani A., Keyvanfar A., Andalib R., et al. Application of *Proteus mirabilis* and *Proteus vulgaris* mixture to design self-healing concrete // *Desalination and Water Treat.* 2014. V. 52(19 – 21). Pp. 3623 – 3630.
16. Xu J., Yao W. Multiscale mechanical quantification of self-healing concrete incorporating non-ureolytic bacteria-based healing agent // *Cement and Concrete Research*. 2014. V. 64. Pp. 1 – 10.
17. Wang J.Y., De Belie N., Verstraete W. Diatomaceous earth as a protective vehicle for bacteria applied for self-healing concrete // *Journal of Microbiology and Biotechnology*. 2012. V. 39. Pp. 567 – 577.
18. Wang J., Dewanckele J., Cnudde V., et al. X-ray computed tomography proof of bacterial-based self-healing in concrete // *Cement and Concrete Composites*. 2014. V. 53. Pp. 289 – 304.
19. Wang J.Y., Snoeck D., Van Vlierberghe S., et al. Application of hydrogel encapsulated carbonate precipitating bacteria for approaching a realistic self-healing in concrete // *Construction and Building Materials*. 2014. V. 68. Pp. 110 – 119.

20. Ersan Y.Ç., Da Silva F.B., Boon N., et al. Screening of bacteria and concrete compatible protection materials // *Construction and Building Materials*. 2015. V. 88. Pp. 196 – 203.
21. Luo M., Qian C.X., Li R.Y. Factors affecting crack repairing capacity of bacteria based self-healing concrete // *Construction and Building Materials*. 2015. V. 87. Pp. 1 – 7.
22. Ersan Y.Ç., Verbruggen H., De Graeve I., et al. Nitrate reducing CaCO_3 precipitating bacteria survive in mortar and inhibit steel corrosion // *Cement and Concrete Research*. 2016. V. 83. Pp. 19 – 30.
23. Ersan Y.Ç., Hernandez-Sanabria E., Boon N., De Belie N. Enhanced crack closure performance of microbial mortar through nitrate reduction // *Cement and Concrete Composites*. 2016. V. 70. Pp. 159 – 170.
24. Qian C., Chen H., Ren L., et al. Self-healing of early age cracks in cement-based materials by mineralization of carbonic anhydrase microorganism // *Frontiers in Microbiology*. 2015. V. 6. Pp. 1225.
25. Chen H., Qian C., Huang H. Self-healing cementitious materials based on bacteria and nutrients immobilized respectively // *Construction and Building Materials*. 2016. V. 126. Pp. 297 – 303.
26. Zhang J., Liu Y., Feng T., et al. Immobilizing bacteria in expanded perlite for the crack self-healing in concrete // *Construction and Building Materials*. 2017. V. 148. Pp. 610 – 617.
27. Kalhori H., Bagherpour R. Application of carbonate precipitating bacteria for improving properties and repairing cracks of shotcrete // *Construction and Building Materials*. 2017. V. 148. Pp. 249 – 260.
28. Seifan M., Sarmah A.K., Ebrahimezhad A., et al. Bio-reinforced self-healing concrete using magnetic iron oxide nanoparticles // *Applied Microbiology and Biotechnology*. 2018. V. 102(5). Pp. 2167 – 2178.
29. Boquet E., Boronat A., Ramos-Cormenzana A. Production of calcite (calcium carbonate) crystals by soil bacteria is a general phenomenon // *Nature*. 1973. V. 246 (5434). Pp. 527.

30. Castanier S., Le Metayer-Levrel G., Perthuisot J.P. Ca-carbonates precipitation and limestone genesis — the microbiogeologist point of view // *Sedimentary Geology*. 1999. V. 126(1–4). Pp. 9 – 23.
31. De Muynck W., De Belie N., Verstraete W. Microbial carbonate precipitation in construction materials: a review // *Journal of Ecological Engineering*. 2010. V. 36. Pp. 118 – 136.
32. Jonkers H.M. Self healing concrete: a biological approach // In: *Self heal Materials* Dordrecht: Springer; 2007. Pp. 195 – 304.
33. Luo M., Qian C. Influences of bacteria-based self-healing agents on cementitious materials hydration kinetics and compressive strength // *Construction and Building Materials*. 2016. V. 121. Pp. 659 – 663.
34. Tziviloglou E., Wiktor V., Jonkers H.M., Schlangen E. Selection of nutrient used in biogenic healing agent for cementitious materials // *Frontiers in Materials*. 2017. V. 4. Pp. 15.
35. Khaliq W., Ehsan M.B. Crack healing in concrete using various bio influenced self-healing techniques // *Construction and Building Materials*. 2016. V. 102. Pp. 349 – 357.

Артамонова Ольга Владимировна – д-р техн. наук, профессор кафедры химии и химической технологии материалов, ВГТУ

Малюкова Алина Владимировна – студентка группы БАД – 242 дорожно-транспортного факультета, ВГТУ

УДК 542.913

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ РОСТА ГИДРОЗОЛЯ АЛЮМИНИЯ, ПОЛУЧЕННОГО ИЗ РАЗЛИЧНЫХ ПРЕКУРСОРОВ

О.В. Артамонова, А.Б. Закатов*

*Воронежский государственный технический университет,
Российская Федерация, 394006, г. Воронеж, ул. 20-летия Октября, 84*

**Адрес для переписки: Закатов Артем Борисович, e-mail: zakatovartem@yandex.ru*

В данной статье представлены исследования кинетики роста гидрозоля алюминия, синтезированного золь-гель методом из различных прекурсоров: сульфата алюминия, нитрата алюминия и хлорида алюминия. В работе использовали инструментальные методы исследования: динамического светорассеяния, лазерной дифракции, рентгеновской дифрактометрии. Установлено влияния состава прекурсоров, pH среды и температуры на кинетические параметры процесса, размер частиц и скорость агломерации, что позволяет оптимизировать параметры получения стабильных алюминиевых гидрозолей. Предложена феноменологическая модель образования наноразмерных частиц в системе $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$

Ключевые слова: гидрозоль алюминия, прекурсоры, золь-гель метод, кинетика роста, метод динамического светорассеяния.

STUDY OF KINETICS OF THE GROWTH OF ALUMINUM HYDROZOLE OBTAINED FROM VARIOUS PRECURSORS

O.V. Artamonova, A.B. Zakatov*

*Voronezh State Technical University, 84, 20-letiya Oktyabrya St., Voronezh, 394006,
Russian Federation*

**Corresponding author: Zakatov Artem Borisovich, e-mail: zakatovartem@yandex.ru*

This paper presents studies of the growth kinetics of aluminium hydrosol synthesized by sol-gel method from different precursors: aluminium sulphate, aluminium nitrate and aluminium chloride. Instrumental methods of research were used in the work: dynamic light scattering, laser diffraction, X-ray diffractometry. The influence of precursor composition, pH of the medium and temperature on the kinetic parameters of the process, particle size and agglomeration rate has been established, which allows optimising the parameters of obtaining stable aluminium hydrosols. A phenomenological model of nanosized particles formation in the system $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$ is proposed.

Keywords: hydrozol aluminum, precursors, sol-gel method, growth kinetics, method of dynamic light scattering.

Введение

Основными задачами современного строительного материаловедения являются разработка способов направленного формирования высококачественных структур композиционных строительных материалов, с заданными эксплуатационными свойствами при максимальной простоте технологии производства и экономии дорогостоящих сырьевых ресурсов. Одним из наиболее распространенных способов модифицирования структуры цементных композитов является введение высокоактивных микродобавок и нанодобавок на основе активных аморфизированных оксидов, например, кремния или алюминия.

В настоящее время разработано и успешно реализуется многими авторами большое количество различных способов получения гидрозолей этих элементов [1 – 3]. Однако при обычных условиях минеральные нано- и ультрадисперсные частицы склонны к агрегации и самопроизвольному увеличению размера вследствие высокой поверхностной энергии. Поэтому в качестве минеральных нанодобавок следует, прежде всего, рассматривать продукты молекулярной конденсации, способные самодиспергироваться в водной среде. К таким системам могут относиться гели различного происхождения – силикатные, глиноземистые, цеолитные.

Свойства гидроксида алюминия определяются структурными особенностями его многочисленных модификаций, которые различаются по химическо-

му составу и кристаллической структуре. Формирование наночастиц с контролируемыми свойствами осложняется недостаточной изученностью процессов зарождения и роста частиц различной химической природы, их структурирования на отдельных стадиях образования. Анализ изменения структуры наночастиц и их агрегатов важен для понимания эффективного, целенаправленного управления изменением состава, размера и морфологии наночастиц при получении многофункциональных композиционных строительных материалов с требуемыми характеристиками.

Целью данной публикации является представление экспериментальных исследований золь-гель синтеза различных систем наноразмерного гидрозоля алюминия, изучение его структурных особенностей для дальнейшего использования при модифицировании цементных систем твердения.

В задачи исследования входило изучение влияние исходного прекурсора, pH среды и времени синтеза на полученные системы гидрозоля алюминия; определение формы и размера частиц полученных систем; определение фазового состава полученных систем гидрозоля алюминия.

Практическая значимость работы заключается в возможности использования полученных гидрозолей алюминия в качестве модифицирующих добавок для цементного камня в виде порошков и золь.

Материалы и методы

Для синтеза гидрозолей алюминия использовали следующие прекурсоры: сульфат алюминия ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) ХЧ, ГОСТ 3758-75; кристаллогидрат нитрата алюминия ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) ХЧ, ГОСТ 3757-75; гидроксид аммония (NH_4OH) ХЧ, ТУ6-09-2540-72; хлорид алюминия (AlCl_3) ХЧ, ГОСТ 3759-75; карбонат натрия (Na_2CO_3) ХЧ, ГОСТ 32802-2014; дистиллированная вода, ГОСТ 6709. Для стабилизации полученных золь использовали суперпластификатор марки Sika[®] ViscoCrete[®] 20HE концентрация которого составляла 0,2 % от массы раствора.

Ранее [4] было установлено, что скорость роста и морфология наноразмерных, полученных золь-гель методом, зависит от состава и концентрации исходных

компонентов (прекурсоров), способа и времени их дозирования, pH среды. В таблице 1 приведены материалы и особенности методики эксперимента.

В работе были использованы следующие физико-химические методы исследования: лазерной дифракции (лазерный анализатор размера частиц Analysette 22); динамического светорассеяния (спектрометр Photocor Complex); рентгенофазовый анализ (дифрактометра ARL X'TRA).

Анализ формы и размеров частиц проводился с использованием лазерного анализатора Analysette 22. Раствор помещали в кювету прибора, и измерение осуществлялось в диапазоне длин волн 400 – 700 нм. Полученные данные обрабатывались с использованием программного обеспечения, позволяя определить средний диаметр частиц, а также степень их распределения по размерам.

Изучение процессов агломерации проводилось с помощью спектрометра Photocor Complex.

Таблица 1

Параметры золь-гель процессов синтеза нанодисперсных модификаторов

Номер системы	Прекурсоры			Параметры синтеза			
	Состав водных растворов	Концентрация прекурсоров, моль/л	Концентрация суперпластификатора, %	pH системы по окончании титрования	Температура, °C	Средний размер частиц через сутки, нм	Начало агломерации, сутки
1	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, NH_4OH	0,1 1	0,2	5	22	~ 50	5
2	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, NH_4OH	0,1 1	0,2	5	22	~ 500	3
3	AlCl_3 , Na_2CO_3	0,1 0,1	0,2	5	22	500 – 1000	1

Образцы гидрозолей помещали в стеклянные кюветы и анализировали рассеяние лазерного излучения при угле 90°. Измерения проводились при комнатной температуре (22 °C), и анализировалась динамика изменения размеров частиц в течение 10 суток. Полученные результаты позволили оценить скорость агломерации, а также стабильность полученных систем.

Фазовый состав полученных гидрозолей алюминия исследовали методом рентгеновской дифрактометрии с использованием дифрактометра ARL X'TRA.

Образцы предварительно высушивали при 80 °С в течение 12 часов, после чего измельчали в агатовой ступке до состояния тонкодисперсного порошка. Анализ проводили в диапазоне углов 2θ от 5° до 80° с шагом 0,02°. Обработку полученных дифрактограмм выполняли с использованием программы PDWin 4.0.

Методика синтеза

Синтез гидрозоля алюминия осуществлялся в несколько этапов по методике, подробно описанной в работе [5].

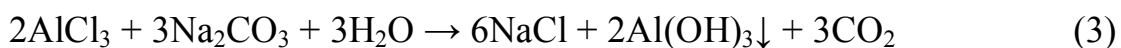
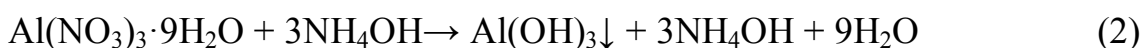
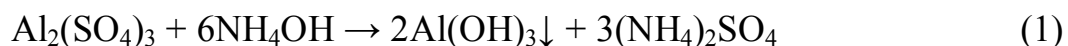
1. Подготовка растворов прекурсоров: выбранную соль (сульфат, нитрат или хлорид алюминия, карбонат натрия) растворяли в 100 мл дистиллированной воды при комнатной температуре. Раствор перемешивали магнитной мешалкой в течение 10 минут до полного растворения. Далее готовили 2 % раствор гидроксида аммония в дистиллированной воде.

2. Осаждение гидроксида алюминия осуществляли методом обратного титрования (скорость титрования составляла 2 – 3 капли в минуту) при постоянном перемешивании. Контролировали pH полученного раствора.

3. После титрования смесь продолжали перемешивать в течение 20 минут, далее полученный гидрозоль анализировали через 1 – 10 суток для изучения его стабильности и процессов агломерации.

Результаты и обсуждение

В результате проведенных экспериментов были синтезированы 3 типа систем гидрозоля алюминия, в основе синтеза протекают следующие реакции:



Результаты проведенного рентгенофазового анализа позволили установить, что все полученные системы являются рентгеноаморфными, т.е. можно предположить, что размер полученных частиц является ультрадисперсным.

В результате визуального наблюдения установлено, что в системах 1 и 2 непосредственно после синтеза золь был прозрачным, однако в системе 2 агломерация лавинообразно началась уже на третий день после синтеза. Система 3 представляла собой сразу после осаждения осадок белого цвета. Анализ размера частиц в данной системе на лазерном анализаторе частиц Analyzette 22 показал, что в зависимости от исходных прекурсоров средний размер частиц находится в диапазоне 500 – 1000 нм (рис. 1).

Методом лазерной дифракции также установлены, форма и размеры частиц в системах 1 – 3. Форма частиц во всех системах согласно компьютерному моделированию представляет собой сильно вытянутый у полюсов шар (рис. 2).

Учитывая полученные данные, было принято решение исследовать процесс агломерации частиц только в устойчивой системе 1 (методом динамического светорассеяния, Photocor Complex). В таблице 2 представлены результаты экспериментальных исследований системы 1 в течении 10 суток, полученные данные хорошо коррелируют с результатами метода лазерной дифракции.

Таблица 2

Экспериментальные данные динамического светорассеяния (Photocor Complex) по изменению размеров наночастиц гидрозоля алюминия, синтезированного золь – гель методом

Время от начала синтеза	Содержание частиц в растворе, %	Размер частиц, нм
1 сут	13,7	2,1
	40,5	50,1
	19,8	126,3
	27,0	472,3
3 сут	3,1	3,6
	34,7	189,3
6 сут	3,6	6,2
	47,2	239,5
10 сут	5,0	8,3
	49,9	489,2

Анализируя данные можно отметить, что в системе 1 наблюдается постепенный рост частиц со дня синтеза. Причем через день после синтеза, начинают

появляться новые частицы, которые постепенно растут во времени. То есть, в системе формируется два типа частиц. Более крупные частицы представляют собой, по-видимому, агломераты более мелких частиц.

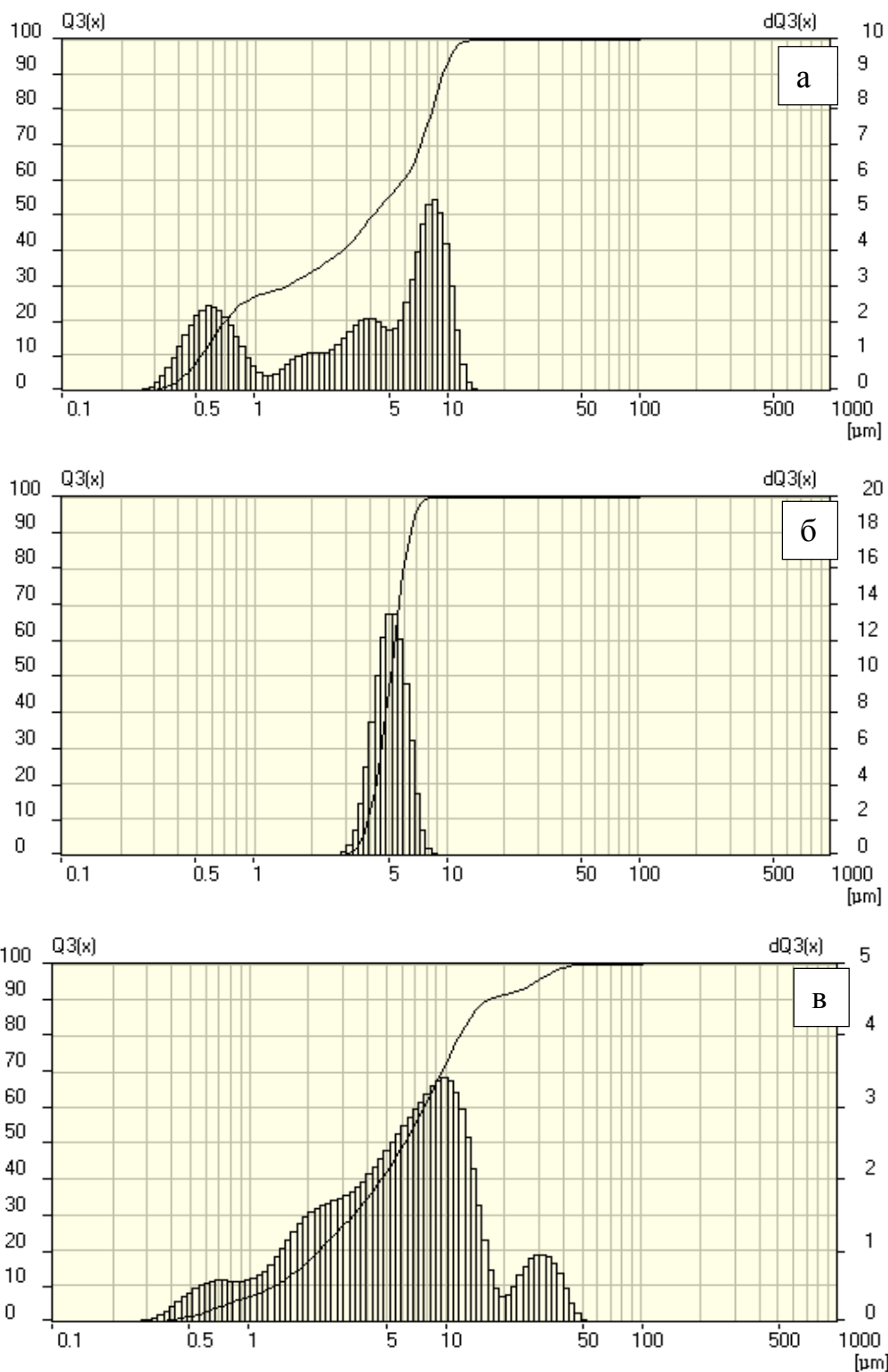


Рис. 1. График распределения размера частиц в объеме системы.

Обозначено: а – система 1, б – система 2, в – система 3

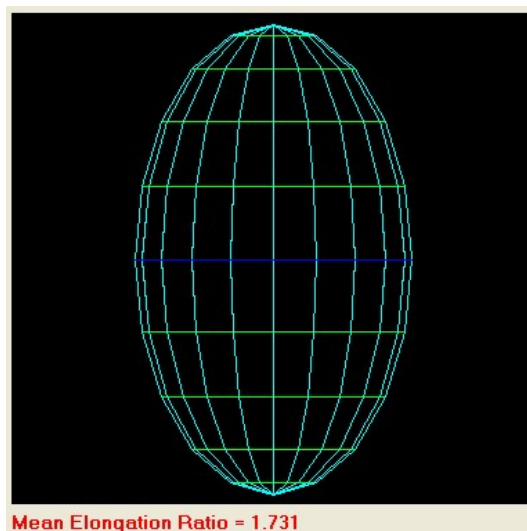


Рис. 2. Модель формы частиц гидрозоль алюминия по данным Analysette 22

Таким образом, проведенные исследования позволили выявить оптимальные условия синтеза гидрозоль алюминия. Наиболее стабильные наночастицы (~ 50 нм) образуются в системе 1 при использовании сульфата алюминия, метода обратного титрования, $\text{pH} = 5$ и температуре 22°C .

Отметим, что свойства материалов, получаемых по золь - гель технологии в значительной мере зависят от свойств исходных веществ, поэтому очень важно раскрытие процесса эволюции структуры на стадии фазообразования (зародышеобразование – наномасштабный уровень). В предыдущих работах [4, 5] установлено существование элементарных стадий процесса поликонденсации в водных растворах гидроксида алюминия, включающих гомогенную поликонденсацию, флуктуационное образование зародышей новой фазы, последующий рост частиц.

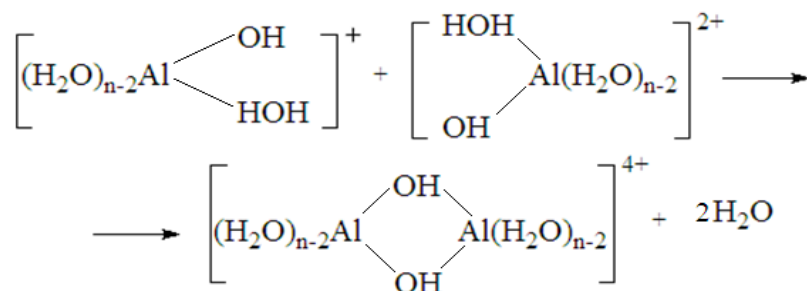
Рассмотрим более детально стадию зародышеобразования гидрозоль алюминия, она может проходить в несколько этапов.

1 этап. Образующиеся ионы Al^{3+} подвергаются гидратации с образованием мономерного акваиона, $\text{Al}^{3+} \cdot \text{H}_2\text{O}$.

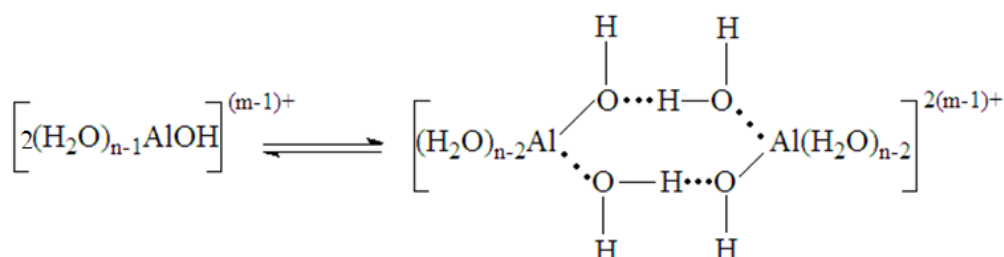
2 этап. Протекает частичный или полный гидролиз с образованием растворимого мономерного гидроксокомплекса $[(\text{H}_2\text{O})_{n-1}\text{Al} - \text{OH}]^{2+}$, причем гидроксокомплексы образуются из аквакомплексов в результате реакции кислотно-

основного взаимодействия при удалении протона из внутренней сферы комплексного иона.

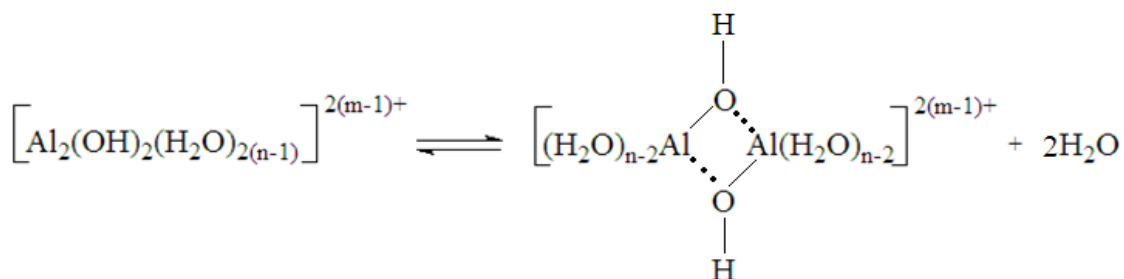
3 этап. Протекает гомогенная гидролитическая поликонденсация с образованием полиядерных оксогидроксокомплексов, которые представляют собой полимерные молекулы, процесс протекает по следующим схемам:



4 этап. Образование флуктуационного ассоциата, который представляет собой конгломерат полимерных молекул, образующийся за счет водородной химической связи по схеме:



Димер в результате дегидратации может также вызывать образование оловых соединений:



При нейтрализации димера $[(\text{H}_2\text{O})_5\text{Al}-\text{O}-\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4\text{OH}]^{3+} + \text{H}^+$ возможна дальнейшая конденсация с образованием тримеров, тетрамеров и т. д. При росте полимера до размеров, когда его положительный заряд становится диффузным и появляется возможность осаждения, образуются гидратированные оксиды $(\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O})$. Они и являются конечным продуктом.

5 этап. Образование зародыша (первичной частицы), за счет поликонденсации внутри ассоциата.

6 этап. Процесс гетерогенной поликонденсации (лимитируемая стадия диффузный рост), который заканчивается образованием наноразмерных частиц (НРЧ), которые в свою очередь, под действием процесса коагуляции могут образовывать далее различные системы: гидрозоль, гель, рентгеноаморфный или кристаллический осадок.

Заключение

Проведенные исследования подтвердили возможность получения стабильных гидрозолей алюминия с контролируемыми размерами частиц путем варьирования состава прекурсоров и параметров золь – гель процесса. Полученные гидрозоли алюминия в системе 1 характеризуются высокой степенью дисперсности и низкой склонностью к агломерации. Предложена феноменологическая модель образования наноразмерных частиц в системе $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$. Перспективным направлением дальнейших исследований является оптимизация параметров синтеза для повышения устойчивости гидрозолей во времени, а также изучение их взаимодействия с цементными матрицами для повышения механических характеристик конечных материалов.

Список литературы

1. Чжан У., Чжэн К., Ашур А. и др. Самовосстанавливающиеся цементные композиты, применяемые для создания устойчивых бетонных сооружений: обзор // *Composites Part B*. 2020. V. 189. 107892 с.
2. Добровольский Д.С., Беловощев Н.А., Насырова Л.А. и др. Разработка метода получения наночастиц оксида алюминия методом химического осаждения с дальнейшим термическим разложением // *Успехи в химии и химической технологии*. Т. XXXI. № 13. 2017. С. 31 – 33.

3. Шабанова Н.А., Попов В.В., Саркисов П.Д. Химия и технология нанодисперсных оксидов: учебное пособие. М.: ИКЦ «Академкнига», 2006. 309 с.
4. Артамонова О.В., Сергуткина О.Р., Останкова И.В., Шведова М.А. Синтез нанодисперсного модификатора на основе SiO_2 для цементных композитов // Конденсированные среды и межфазные границы. Т. 16, № 2. С. 152 – 162.
5. Артамонова О.В. Синтез наномодифицирующих добавок для технологии строительных композитов: монография. Воронеж: Воронежский ГАСУ, 2016. 100 с.

References

1. Zhang W., Zheng Q., Ashour A., et al. Self-healing cement concrete composites for resilient infrastructures: A review // Composites Part B. 2020. V. 189. P. 107892.
2. Dobrovolsky D.S., Belovoshchev N.A., Nasyrova L.A. et al. Development of a method for producing aluminum oxide nanoparticles by chemical precipitation with subsequent thermal decomposition // Advances in Chemistry and Chemical Technology. V. XXXI. 13. 2017. Pp. 31 – 33.
3. Shabanova N.A., Popov V.V., P.D. Sarkisov P.D. Chemistry and technology of nanodispersed oxides: teaching aid. Moscow : ICC «Akademkniga», 2006. 309 p.
4. Artamonova O.V., Sergutkina O.R., Ostankova I.V., Shvedova M.A. // Synthesis of SiO_2 -based nanodispersed modifier for cement composites // Condensed Matter and Interfacial Boundaries. T. 16, № 2. Pp. 152 – 162.
5. Artamonova O.V. Synthesis of nanomodifying additives for the technology of construction composites: monograph. Voronezh: Voronezh State University of Civil Engineering, 2016. 100 p.

Артамонова Ольга Владимировна – д-р техн. наук, профессор кафедры химии и химической технологии материалов, ВГТУ

Закатов Артем Борисович – аспирант группы АСИ – 23 строительного факультета, ВГТУ

УДК 620.179.152:696

ОСОБЕННОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ФОТОЛЮМИНИСЦЕНТНЫХ МАТЕРИАЛОВ В СТРОИТЕЛЬСТВЕ

***А.В. Иванов*, А.С. Литвинов, Д.Е. Лихоманов,
М.А. Шведова, К.С. Котова***

*Воронежский государственный технический университет, Российская Феде-
рация, 394006, г. Воронеж, ул. 20-летия Октября, 84*

**Адрес для переписки: Иванов Артём Владимирович, e-mail: arteom.fg@yandex.ru*

В работе осуществлен анализ научно-технической литературы, на основании которого приведена классификация люминофоров, рассмотрены основные направления их применения. Особое внимание уделено использованию фотолюминесцентных материалов в строительстве, в частности, для создания декоративных цементных композитов. Показано, что такие материалы являются перспективными для технологии строительной 3D-печати, так как позволят создать уникальные объекты функционально-декоративного назначения для благоустройства городской среды.

Ключевые слова: люминофоры, фотолюминесцентные материалы, цементные композиты, декоративный бетон, строительная 3D-печать.

THE APPLICATION FEATURES OF PHOTOLUMINESCENT MATERIALS IN CONSTRUCTION

A.V. Ivanov*, A.S. Litvinov, D.E. Lihomanov, M.A. Shvedova, K.S. Kotova

*Voronezh State Technical University, 84, 20-letiya Oktyabrya St., Voronezh, 394006,
Russian Federation*

**Corresponding author: Artyom V. Ivanov, e-mail: arteom.fg@yandex.ru*

The study contains analysis results scientific and technical literature, on the basis of which the classification of luminophores is given, the main directions of their application are considered. Particular attention has received to the application of photoluminescent materials in construction, in particular, in the creation of decorative cement composites. It is shown that such materials are promising for the technology of 3D-build printing, as they will create unique objects of functional and decorative purpose for the improvement of the urban environment.

Keywords: luminophores, photoluminescent materials, cement composites, decorative concrete, 3D-build printing

Введение

Рост темпов застройки городских и загородных пространств обуславливает необходимость в благоустройстве их территорий для создания комфортной, функциональной и эстетически привлекательной среды. С этой целью могут быть использованы элементы функционально-декоративного назначения и малые архитектурные формы, которые будут создавать определенную ландшафтную эстетику территорий, повышать архитектурную выразительность зданий и сооружений, что в целом позволит избежать монотонности застройки. В связи с этим возникает потребность в расширении номенклатуры архитектурных цементных композитов, которые будут обладать не только необходимыми эксплуатационными, но и художественно-эстетическими характеристиками, например, цветом, текстурой, фактурой. Одним из способов достижения художественно-эстетических свойств в цементных композитах является использование фотолюминесцентных материалов различного состава и дисперсности. Указанный способ позволяет не только получить цементные композиты с оригинальными эстетическими свойствами, но также повысить технико-экономическую эффективность получаемых изделий, расширить их функциональные возможности за счет интеграции современных энергосберегающих технологий.

В данной работе представлен обзор отечественной и зарубежной научно-технической литературы, посвященной вопросам применения фотолюминес-

центных материалов в строительстве, и, в частности, в технологии цементных композитов.

Классификация и основные области применения люминофоров. Люминесценция – это физическое явление, представляющее собой холодное свечение вещества, возникающее в процессе преобразования поглощенной им энергии в оптическое излучение. Механизм этого явления основан на том, что при внутреннем или внешнем воздействии на вещество в нем происходит возбуждение атомов, молекул, ионов или других сложных частиц, которые по прошествии некоторого времени, переходя из возбужденного состояния в основное, испускают фотоны [1 – 3].

Классификацию люминофоров можно провести по нескольким признакам: по природе происхождения, по длительности свечения и по способу возбуждения [1, 2].

По природе происхождения люминофоры делят на неорганические и органические. Наиболее известными неорганическими соединениями, проявляющими люминесцентные свойства, являются: соли серы, селена и теллура, образованные металлами II группы (ZnS , CdS , ZnSe , CdTe , $\text{Ba}_2\text{ZnS}_3\text{:Mn}^{2+}, \text{Eu}^{2+}$); фосфаты металлов ($\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2\text{:Mn}^{2+}$); силикаты (Zn_2SiO_4); соединения редкоземельных элементов (РЗЭ); люминесцирующие стекла и др. Среди органических соединений люминесцентными свойствами преимущественно обладают вещества с цепями двойных сопряженных связей (бензол и его производные, ароматические соединения – антрацен, нафталин и др.) и некоторые группы красителей (флуоресцеин, родамин и др.) [1].

Исходя из длительности послесвечения выделяют флуоресцентные и фосфоресцирующие люминофоры. Во флуоресцентных веществах свечение возникает сразу же после поглощения квантов света и быстро затухает (10^{-9} – 10^{-1} с). Для фосфоресцирующих веществ характерно более длительное послесвечение (10^{-1} – $1,5 \cdot 10^5$ с) [2].

Классификация люминофоров в зависимости от способа возбуждения представлена в таблице 1.

Классификация люминофоров по способу возбуждения

Вид люминофоров	Способ возбуждения
Фотолюминофоры	Ультрафиолетовое, видимое или инфракрасное излучение
Катодлюминофоры	Пучок электронов
Электрлюминофоры	Электрическое поле
Рентгенолюминофоры	Рентгеновское или γ -излучение
Радиоллюминофоры	α - или β -излучение радиоактивных препаратов

Наиболее широкое применение и органические и неорганические люминофоры находят в производстве осветительных приборов (люминесцентные лампы, светодиоды), отображающих и следящих устройств (плазменные панели, мониторы, экраны с люминесцентным слоем, сцинтилляционные датчики), а также в микроэлектронике в качестве активных сред или рабочих веществ лазеров.

Органические люминофоры используются в молекулярной биологии и медицине для обнаружения и определения малых количеств веществ, при изучении жизнедеятельности клеток, проницаемости мембран, межклеточных взаимодействий, для установления границ поражения тканей, транспорта лекарственных препаратов или отравляющих веществ в живых организмах [4].

Применение фотолюминесцентных материалов в строительстве. В настоящее время неорганические фотолюминофоры применяются и в строительной области, причем наиболее часто используются фотолюминесцентные порошки (ФП) следующего химического состава: $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{2+}$, ZnS , CaSiO_3 , SiC , TiO_2 , Na_2SiO_3 . Выбор таких ФП, вероятно, обусловлен их длительным временем послесвечения, химической устойчивостью к действию компонентов цементного камня, устойчивостью к воздействию агрессивных факторов внешней среды, возможностью непосредственного участия в процессах гидратации и набора прочности цементного камня. Кроме того, некоторые из перечисленных веществ могут проявлять светоотражающие (Na_2SiO_3 , SiC) и фотокаталитические (TiO_2) свойства, что повышает функциональность получаемых изделий.

Основными направлениями применения ФП в строительстве является обустройство дорог и придорожных территорий [5 – 12]. Реже композиты с фотолюминесцентными материалами применяются для изготовления малых архитектурных форм [13 – 18]. Помимо этого, фотолуминофоры используют для внутренней отделки помещений в составе лакокрасочных материалов, штукатурок, витражных пленок, что создает уникальные световые решения в интерьере [19 – 22], а также при изготовлении элементов фотолюминесцентных эвакуационных систем и разметок [22 – 25] с целью повышения безопасности при возникновении экстремальных ситуаций.

В дорожном строительстве ФП используются либо в составе красок и полимерных покрытий для дорожной разметки, дорожных знаков и указателей, либо в составе композиционных материалов для изготовления бордюров, тротуаров и ограничителей с целью улучшения их видимости в темное время суток или при плохих погодных условиях.

Wang W. с соавторами [5 – 8] исследует влияние вида, дозировки и размера частиц ФП (с гидрофобным покрытием на основе SiO_2 и без него) на процессы гидратации, структурообразование, физико-механические свойства и люминесцентные свойства цементного композита для дорожного строительства. В работе [5] для создания дорожных фотолюминесцентных композитов использовали белый портландцемент, светоотражающий порошок, дозировка которого составляла 10 % и ФП, дозировку которого варьировали от 15 % до 45 % с шагом 5 %. Водоцементное (В/Ц) отношение составляло 0,40. Показано, что дозировка ФП влияет на фазовый состав цементного камня. При дозировке 15 % SrAl_2O_4 вступает в реакцию с $\text{Ca}(\text{OH})_2$ с образованием большого количества гидросиликатов кальция различного состава, которые покрывали поверхность частиц ФП, ограничивая тем самым его способность к свечению. При высоких дозировках ФП (более 25 %) происходит частичный гидролиз SrAl_2O_4 с образованием соли SrAl_4O_7 и $\text{Sr}(\text{OH})_2$, который с течением времени под действием факторов окружающей среды образовывал растворимую соль SrCO_3 , что отрицательно сказывалось на прочностных свойствах цементного компози-

та. Авторами установлено, что оптимальная дозировка ФП, обеспечивающая прочностные и люминесцентные свойства цементного композита для дорожного строительства, составляет 20 – 25 %.

В работе [6] исследовано совместное влияние светоотражающего порошка и ФП на процессы гидратации, физико-механические и люминесцентные свойства цементных материалов для дорожного строительства, а также на визуальный комфорт водителей. С этой целью использованы ФП четырех цветов – голубого ($\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7: \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$), желто-зеленого ($\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$), сине-зеленого ($\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}: \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$) и красного ($\text{CaSrS}: \text{Eu}^{2+}$). Авторами установлено, что для образцов цементного камня с добавлением красного и желто-зеленого ФП наблюдается увеличение прочности на сжатие и изгиб приблизительно на 40,07 % и 30,75 %, соответственно. Отмечается, что частицы голубого и сине-зеленого ФП не вступают в химическое взаимодействие с минералами цементного клинкера, в то время как для красного и желтого-зеленого пигментов такие взаимодействия характерны. Причем для красного ФП зафиксировано ускорение процесса гидратации в отсутствие светоотражающего порошка. С точки зрения координации цвета дорожного освещения и безопасности вождения дорожное покрытие с желто-зеленым ФП признано авторами наиболее безопасным.

В статье [7] рассматривается исследование цементных композитов с фотолюминесцентными и светоотражающими свойствами. Установлено, что максимальная яркость и высокие прочностные свойства достигаются в цементном композите с дозировкой ФП и светоотражающего порошка 25 % и 10 %, соответственно ($\text{В/Ц} = 0,36$). Причем, размер частиц ФП оказывает существенное влияние на механические и световые характеристики цементных композитов. Так, использование ФП с размером частиц $\sim 75 - 100$ мкм обеспечивает максимальную яркость свечения при высоких значениях прочности. Частицы ФП меньшего размера способны к реакциям гидратации и взаимодействия с минералами цементного клинкера. В результате на поверхности частиц ФП образуются гидроалюминаты и гидроалюмоферриты кальция различного состава, что

снижает их фотолюминесцентные свойства. Частицы ФП большего размера имеют меньшую эффективную площадь свечения, что также негативно сказывается на яркости композита.

В работе [8] исследовано влияние ФП, поверхность которого покрывалась защитной пленкой из диоксида кремния (SiO_2), на фотолюминесцентные свойства цементных композитов. В ходе экспериментов было установлено, что покрытие SiO_2 на поверхности люминофора позволяет повысить его водостойкость в нейтральной водной среде, но несколько снижает интенсивность свечения. Без покрытия люминофор $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ склонен к гидролизу, что приводит к изменению его цвета на синеватый. Покрытие SiO инкапсулирует частицы люминофора, защищая их от взаимодействия с водой, однако в щелочной среде цементного раствора оно подвергается пущолоановой реакции с гидроксидом кальция. Это приводит к постепенному разрушению покрытия, обнажению внутреннего люминофора и снижению его люминесцентных свойств. Установлено, что при снижении температуры окружающей среды яркость цементного композита с фотолюминесцентным пигментом увеличивается, что, вероятно, связано с изменениями в кристаллической структуре люминесцентных материалов. Причем температура оказывает влияние не только на интенсивность свечения, но и на степень гидратации и распределение люминесцентных частиц в цементной матрице.

В статье [9] рассматриваются проблемы низкой видимости на дорогах в ночное время и предлагаются их решения, основанные на использовании самосветящихся дорожных материалов, разработка и применение которых повысит безопасность дорожного движения за счет увеличения освещенности покрытия в темное время суток. Для достижения этой цели были созданы и протестированы три типа дорожных материалов, состоящие из полимерных связующих с различной степенью светопропускания: прозрачный полиуретан, прозрачный асфальт и традиционный асфальт. В каждый из этих материалов были добавлены фотолюминесцентные наполнители ($d = 2 - 5$ мм, $d = 5 - 8$ мм) на основе алюмината стронция, допированного ионами европия и диспрозия ($\text{SrAl}_2\text{O}_4:$

Eu²⁺ , Dy³⁺). Дозировка наполнителей варьировалась от 10 до 40 % с шагом 10 %. Авторами установлено, что наилучшими фотолюминесцентными свойствами обладает дорожный материал на основе полиуретана с добавлением 40 % фотолюминесцентного наполнителя.

Также в данной работе авторами была предложена модель расчета оптических характеристик, которая позволяет прогнозировать оптические характеристики дорожных материалов с ФП. Предложенная модель учитывает характеристики, оптические параметры, дозировки связующего и заполнителей, а также позволяет точно рассчитать минимальное содержание фотолюминесцентных материалов в соответствии с оптическими требованиями, заданными в проекте. Такой подход позволяет оценить эксплуатационные характеристики дорожного покрытия с фотолюминесцентными материалами, а также выбрать оптимальную схему дозирования последних.

Применение фотолюминесцентных материалов в декоративных цементных композитах. В технологии цементных композиционных материалов фотолюминесцентные порошки используются для создания интересных световых эффектов, например, на различных архитектурных элементах, используемых для внутренней и внешней отделки зданий, на объектах ландшафтно-парковой архитектуры, при устройстве светящихся полов, плит, ступеней для повышения безопасности в ночное время.

В работах, проводимых в БГТУ им. В.Г. Шухова под руководством Сулеймановой Л.А. [13 – 15] проведен комплексный анализ светящихся декоративных бетонов с использованием отходов камнедробления горных пород, изучены свойства фотолюминесцентных пигментов, а также разработаны составы архитектурного бетона, обладающего декоративными и функциональными характеристиками. В статье [13] проанализирована возможность применения отходов камнедробления горных пород в качестве наполнителя для производства светящихся декоративных бетонов. Результаты показали, что использование таких материалов позволяет снизить себестоимость производства и утилизировать промышленные отходы, сохраняя при этом декоративные и прочностные

свойства бетонов. Проведенные исследования подтвердили, что введение люминесцентных компонентов не оказывает существенного негативного влияния на механические характеристики бетона, одновременно придавая ему эстетическую ценность.

В работе [14] изучены свойства фотолюминесцентных пигментов, применяемых в архитектурно-декоративном бетоне. Исследование включало оценку характеристик пигментов, их совместимость с компонентами бетонной смеси, влияние на процесс твердения и устойчивость к внешним воздействиям. Было показано, что оптимальное дозирование фотолюминесцентного пигмента позволяет достичь стабильного свечения материала в темноте без значительного снижения прочностных характеристик. Также установлено, что взаимодействие люминесцентных пигментов с цементной матрицей способствует улучшению декоративных качеств бетона, таких как равномерность свечения и длительность светового эффекта.

В результате проведенных исследований авторами разработан состав цементного композита с заданными декоративными и физико-механическими свойствами (класс по прочности – В50, маркой по морозостойкости – F300, водопоглощение не более 4 % по массе; фотолюминесцентные свойства: начальная яркость послесвечения – 2,95 кд/м², длительность послесвечения – до 8 ч, однородность послесвечения поверхности бетона не менее 65 %), предложена методика комплексной оценки декоративности цементных композитов по показателям цвета, текстуры и фактуры, а также разработан способ получения изделий из декоративного цементного композита с помощью вибролитьевой технологии [14, 15].

В работе [16] авторами произведена оценка фотолюминесцентных свойств и прочности сцепления с цементным основанием геополимерных композитов, модифицированных ФП на основе алюмината стронция. В ходе проведения работы изучалась яркость и длительность послесвечения композиционных материалов, состоящих из белого портландцемента, геополимерного вяжущего на основе метакеолина и ФП. Результаты исследования позволили

установить, что высокая щелочность геополимерного композита повышает степень гидролиза ФП, что приводит к снижению их световых свойств. Однако у таких композитов отмечаются высокие значения прочности адгезионного соединения с цементной подложкой. То есть, для обеспечения высокой адгезионной прочности композиционного раствора с цементной подложкой с одновременным сохранением его световых свойств (яркости и длительности послесвечения) необходимо защитить поверхность ФП от агрессивного воздействия щелочной среды геополимерного раствора.

В исследовании [17] исследовано влияние фотолуминофора состава $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ с покрытием из SiO_2 на свойства цементных систем твердения. Для этого порошок фотолуминофора вводили в исходную сырьевую смесь в различных дозировках (от 10 до 50 % по массе с шагом 10 %). Для полученных цементных систем твердения был проведен анализ кинетики схватывания, реакции гидратации, прочности при сжатии и интенсивности свечения. Авторы отмечают, что использование такого фотолуминофора может быть перспективным подходом для получения водостойких светоизлучающих цементных композитов. Это связано с тем, что введение в систему ФП способствует ускорению процесса гидратации минералов портландцементного клинкера, а также процесса схватывания цементной смеси с сохранением световых свойств (яркости и длительности послесвечения) модифицированных цементных композитов.

Существенное влияние на фотолуминесцентные свойства цементных композитов могут оказывать способы введения ФП, а также условия отверждения полученного композита. В связи с этим, работе [18] были исследованы способы введения ФП в композиционную смесь (предварительный – ФП вводился перед добавлением в смесь цемента; совместный – ФП вводился в сырьевую смесь совместно с цементом; последующее смешивание – ФП добавлялся в смесь в самом конце ее приготовления) и условия её отверждения (под пленкой и на воздухе). Для всех образцов были изучены механические свойства, оценена теплота гидратации и измерена интенсивность свечения. Авторами отмечается, что наибольшими прочностными показателями и интенсивным свечением

обладают образцы, полученные при совместном способе введения ФП в смесь. При этом, отверждение смеси под пленкой способствовало ускорению процессов гидратации цемента, а также формированию более однородной, плотной микроструктуры цементного камня, что в результате обеспечивало равномерное интенсивное свечение.

Перспективы применения фотолюминесцентных материалов в технологии строительной 3D-печати. Строительная 3D-печать является относительно новым, активно развивающимся направлением. Несмотря на существенные преимущества, активное внедрение этой технологии в строительную практику затруднено по причине отсутствия необходимых нормативных документов, устанавливающих требования к методам проектирования и процессу строительства 3D-печатных зданий и сооружений, методам испытания печатных смесей и готовых композитов, а также в связи с ограниченной номенклатурой смесей для 3D-принтеров, которые не обеспечивают получение композитов необходимого функционального назначения и имеют высокую стоимость. Указанные ограничения определяют то, что основное направление развития 3D-печати в строительстве связано с ландшафтной архитектурой и архитектурой малых форм [26].

Малые архитектурные формы (МАФ) играют большую роль в формировании облика города и могут использоваться как для создания уникальных арт-пространств, так и для благоустройства городской среды в целом и придомовых территорий в частности. На основании этого необходимо создание эффективных цементных композитов для 3D-печати, которые будут отвечать не только требованиям технологичности процесса печати, но также требованиям эстетичности, функциональности, надежности.

В работах [27, 28] показано, что наиболее простыми способами достижения эстетической привлекательности цементных композиционных смесей для строительной 3D-печати являются следующие: 1) применение цветных пигментов (объемно-окрашенные цементные композиты); 2) использование наполнителей и заполнителей различной природы и дисперсности (цементные компози-

ты с текстурой природного камня). Расширение номенклатуры декоративных цементных композитов возможно за счет применения фотолюминесцентных материалов различной дисперсности, в том числе ФП. Такое технологическое решение вероятно позволит получить оригинальные МАФы, которые будут отличаться своей эффективностью и функциональностью. Например, они могут выступать в роли привлекательных элементов внешнего благоустройства в вечернее и ночное время, а также частично решить проблему искусственного освещения городской среды.

В связи с этим необходимы разработка, получение и изучение свойств цементных композитов с добавлением ФП, адаптированных к процессу строительной 3D-печати. Ведь, несмотря на существенное число исследований, посвященных изучению цементных композитов с фотолюминесцентными свойствами, проводимых отечественными и зарубежными учеными, отсутствует информация о пригодности таких материалов для безопалубочной технологии строительной 3D-печати. При изготовлении МАФ из цементных композитов, модифицированных ФП, применяются традиционные литьевые и вибролитьевые технологии, что предполагает использование сырьевых смесей с высокими значениями В/Ц отношений, не обладающих технологическими свойствами, необходимыми для осуществления 3D-печати.

Таким образом, возникает необходимость в разработке цементных композитов, обладающих не только высокими декоративными свойствами, обеспечиваемыми за счет модифицирования цементных матриц ФП, но и обладающих критериями пластичности и формоустойчивости, определяющих их применимость для технологии 3D-печати. Для этого необходимо провести исследования, которые дадут ответы на вопросы, связанные с влиянием состава, дисперсности и дозировки фотолюминесцентных материалов на технологические свойства смесей для строительной 3D-печати, а также физико-механические и декоративные свойства готового печатного композита.

Заключение

В работе осуществлен краткий обзор люминофоров, представлена их классификация и возможности применения в различных областях строительства. Рассмотрены особенности их использования в декоративных цементных композитах. Приведены перспективы использования фотолюминесцентных пигментов в технологии 3D-печати и важность этой технологии для дизайна городской среды.

Список литературы

1. Казанкин О.Н. Неорганические люминофоры / О.Н. Казанкин, Л.Я. Марковский, И.А. Миронов, Ф.М. Пекерман, Л.Н. Петошина. Л.: Химия, 1975 г. 192 с.
2. Мурашкевич А. Н. Технология неорганических люминофоров : учеб. пособ. в 2 ч. / А. Н. Мурашкевич. Минск: БГТУ, 2021. Ч. 1. 114 с.
3. Lin H., Chen F., Zhang H. Active luminous road markings: A comprehensive review of technologies, materials, and challenges // Construction and Building Materials. 2023. V. 363. P. 129811. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.129811>
4. Болотин Б.М. Перья жар-птицы // Природа. 2017. № 3 (1219). С. 3-12.
5. Wang W., Sha A., Falchetto A.C., et al. Properties analysis of self-luminous cement-based materials with different colors and their visual comfort evaluation on pavement // Solar Energy. 2022. V. 247. P. 214–227. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2022.10.013>
6. Wang W., Sha A., Lu Z., et al. Cement filled with phosphorescent materials for pavement: Afterglow decay mechanism and properties // Construction and Building Materials. 2021. V. 284. P. 122798. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.122798>
7. Wang W., Sha A., Lu Z., et al. Self-luminescent cement-based composite materials: properties and mechanisms // Construction and Building Materials. 2021. V. 269. P. 121267. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.121267>

8. Wang W., Sha A., Li X., et al. Water resistance and luminescent thermal stability of SiO₂ coated phosphor and self-luminous cement-based materials: View from the perspective of hydration balance // Construction and Building Materials. 2022. V. 319. P. 126086. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.126086>
9. Han C., Yang S. Design of optical performance for self-luminous pavement materials // Construction and Building Materials. 2024. V. 449. P. 138597. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2024.138597>
10. Петрухина Н.Н., Безруков Н.П., Антонов С.В. Получение и применение материалов для цветных дорожных покрытий (обзор) // Журнал прикладной химии. 2021. Т. 94. Вып. 3. С. 275 – 295.
11. Кравцов А.И., Макаева А.А. Прогрессивные материалы для дорожной разметки // Современное строительство и архитектура. 2024. № 7 (50).
12. Сахапов Р.Л., Кашипов Р.Ф. Применения люминофора при нанесении дорожной разметки // Техника и технология транспорта. 2018. № 3 (8). С. 6.
13. Сулейманова Л.А., Малюкова М.В., Рябчевский И.С., и др. Светящиеся декоративные бетоны с использованием отходов камнедробления горных пород // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. 2020. № 12. С. 8-16.
14. Сулейманова Л.А., Малюкова М.В., Корякина А.А. Исследование фотолюминесцентного пигмента для применения в светящемся архитектурно-декоративном бетоне // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. 2021. № 6. С. 8-18.
15. Пат. 2 715 494 Российская Федерация, МПК В28В 11/24 (2006.01); В28В 11/08 (2006.01); В28В 1/087 (2006.01); С04В 40/00 (2006.01). Способ изготовления изделий из декоративного бетона с фотолюминесцентным пигментом / Сулейманова Л.А., Малюкова М.В., Корякина А.А.; патентообладатель Белгородский государственный технологический университет В.Г. Шухова. - № 2019132453; заявл. 14.10.2019; опубл. 28.02.2020. – 7 с.
16. Li P., Yang T., Ma P., et al. Luminous and bonding performance of self-luminescent cementitious coatings based on white cement and geopolymers // Con-

struction and Building Materials. 2023. V. 362. P. 129814.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.129814>

17. Ali Sikandar M., Ahmad W., Hanif Khan M., et al. Effect of water resistant SiO₂ coated SrAl₂O₄: Eu²⁺ Dy³⁺ persistent luminescence phosphor on the properties of portland cement pastes // Construction and Building Materials. 2019. V. 228. P. 116823. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.116823>

18. Wang W., Jiao W., Sha A., et al. Study on the mechanics and functionalities of self-luminous cement-based materials with energy storage and slow release properties // Solar Energy. 2023. V. 259. P. 72–85.
<https://doi.org/10.1016/j.solener.2023.04.049>

19. Анурин П.В. Декоративное отделочное покрытие // Патент на полезную модель RU 199351 U1, 28.08.2020. Заявка № 2020108405 от 26.02.2020.

20. Медведев Р.П., Подковырина Ю.С., Скорынина А.А. Применение люминофора из фосфогипса в качестве люминесцентного наполнителя для полимеров // Вестник Воронежского государственного университета инженерных технологий. 2020. Т. 82. № 1 (83). С. 219-224.

21. Ковалев Я.Н., Яглов В.Н., Кречко Н.А., и др. Светящиеся краски // Строительная наука и техника: научно-технический журнал. 2010. № 1-2. С. 76 – 84.

22. Лукутцова Н.П., Пыкин А.А., Горностаева Е.Ю., и др. Фотолюминесцентный материал для защитно-декоративных покрытий строительных конструкций и элементов эвакуационных систем // Строительные материалы. 2023. № 6. С. 75-80.

23. Поляков Р.Ю., Хаустов С.Н., Бокадаров С.А. Совершенствование способов эвакуации на объекте массового пребывания людей с применением современных фотолюминесцентных эвакуационных систем // Вестник Воронежского института ГПС МЧС России. 2014. № 1 (10). С. 40-43.

24. Иванов Г.М., Горин В.А., Иванов П.Н. Планы эвакуации как составной элемент фотолюминесцентных эвакуационных систем // Пожаровзрывобезопасность. 2004. Т. 13. № 4. С. 82-87.

25. Михайлов С.А., Шапошников А.С., Садиков А.Ф., и др. Улучшение ориентирования при эвакуации на основе применения люминофора // В сбор-

нике: Наука, образование, производство в решении экологических проблем (экология-2021). материалы XVII Международной научно-технической конференции: в 2 томах. Уфа, 2021. С. 103-106.

26. Славчева Г.С. Строительная 3D-печать сегодня: потенциал, проблемы и перспективы практической реализации // Строительные материалы. 2021. № 5. С. 28-36.

27. Slavcheva G.S., Britvina E.A., Shvedova M.A. 3D-printable concrete with specific decorative and technological properties // Construction of Unique Buildings and Structures. 2023. No. 3 (108). P. 10805. 10.4123/CUBS.108.5

28. Бритвина Е.А., Шведова М.А., Бабенко Д.С. Строительная 3D-печать в дизайне городской среды // В сборнике: BIM-моделирование в задачах строительства и архитектуры. Материалы VI Международной научно-практической конференции. Под общей редакцией А. А. Семенова. Санкт-Петербург, 2023. С. 142-148.

References

1. Kazankin O.N. Neorganicheskie lyuminofovy [Inorganic phosphors] / O.N. Kazankin, L.Ya. Markovskij, I.A. Mironov, F.M. Pekerman, L.N. Petoshina. L.: Himiya [Leningrad: Chemistry], 1975. 192 p. (in Russian)

2. Murashkevich A.N. Tekhnologiya neorganicheskikh lyuminoforov [Technology of inorganic phosphors]. Minsk: BGTU, 2021. Part 1. 114 p. (in Russian)

3. Lin H., Chen F., Zhang H. Active luminous road markings: A comprehensive review of technologies, materials, and challenges // Construction and Building Materials. 2023. V. 363. P. 129811. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.129811>

4. Bolotin B.M. Per'ya zhar-pticy [Firebird feathers]. Priroda [Nature]. 2017. No. 3 (1219). P. 3 – 12. (in Russian)

5. Wang W., Sha A., Falchetto A.C., et al. Properties analysis of self-luminous cement-based materials with different colors and their visual comfort evaluation on pavement // Solar Energy. 2022. V. 247. P. 214–227. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2022.10.013>

6. Wang W., Sha A., Lu Z., et al. Cement filled with phosphorescent materials for pavement: Afterglow decay mechanism and properties // Construction and Building Materials. 2021. V. 284. P. 122798. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.122798>
7. Wang W., Sha A., Lu Z., et al. Self-luminescent cement-based composite materials: properties and mechanisms // Construction and Building Materials. 2021. V. 269. P. 121267. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.121267>
8. Wang W., Sha A., Li X., et al. Water resistance and luminescent thermal stability of SiO₂ coated phosphor and self-luminous cement-based materials: View from the perspective of hydration balance // Construction and Building Materials. 2022. V. 319. P. 126086. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.126086>
9. Han C., Yang S. Design of optical performance for self-luminous pavement materials // Construction and Building Materials. 2024. V. 449. P. 138597. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2024.138597>
10. Petruhina N.N., Bezrukov N.P., Antonov S.V. Poluchenie i primeneniye materialov dlya cvetnykh dorozhnykh pokrytij (obzor) [Preparation and application of materials for colored road surfaces (review)]. Zhurnal prikladnoj himii [Journal of Applied Chemistry]. 2021. V. 94(3). P. 275 – 295. (in Russian)
11. Kravcov A.I., Makaeva A.A. Progressivnye materialy dlya dorozhnoj razmetki [Progressive materials for road marking]. Sovremennoe stroitel'stvo i arhitektura [Modern construction and architecture]. 2024. No. 7 (50). (in Russian)
12. Sahapov R.L., Kashapov R.F. Primeneniya lyuminofova pri nanesenii dorozhnoj razmetki [Applications of phosphor in the application of road markings]. Tekhnika i tekhnologiya transporta [Engineering and technology of transport]. 2018. No. 3(8). P. 6. (in Russian)
13. Li P., Yang T., Ma P., et al. Luminous and bonding performance of self-luminescent cementitious coatings based on white cement and geopolymers // Construction and Building Materials. 2023. V. 362. P. 129814. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.129814>

14. Ali Sikandar M., Ahmad W., Hanif Khan M., et al. Effect of water resistant SiO₂ coated SrAl₂O₄: Eu²⁺ Dy³⁺ persistent luminescence phosphor on the properties of Portland cement pastes // Construction and Building Materials. 2019. V. 228. P. 116823. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.116823>
15. Wang W., Jiao W., Sha A., et al. Study on the mechanics and functionalities of self-luminous cement-based materials with energy storage and slow release properties // Solar Energy. 2023. V. 259. P. 72–85. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2023.04.049>
16. Sulejmanova L.A., Malyukova M.V., Ryabchevskij I.S., et al. Svetyashchiesya dekorativnye betony s ispol'zovaniem othodov kamnedrobleniya gornyh porod [Luminous decorative concretes using rock crushing waste]. Vestnik Belgorodskogo gosudarstvennogo tekhnologicheskogo universiteta im. V.G. Shuhova [Bulletin of the Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov]. 2020. No. 12. P. 8 – 16. (in Russian)
17. Sulejmanova L.A., Malyukova M.V., Koryakina A.A. Issledovanie fotolyuminescentnogo pigmenta dlya primeneniya v svetyashchemsya arhitekturno-dekorativnom betone [Investigation of photoluminescent pigment for use in luminous architectural and decorative concrete]. Vestnik Belgorodskogo gosudarstvennogo tekhnologicheskogo universiteta im. V.G. Shuhova [Bulletin of the Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov]. 2021. No. 6. P. 8 – 18. (in Russian)
18. Pat. 2 715 494 Russian Federation, Int. Cl. B28B 11/24 (2006.01); B28B 11/08 (2006.01); B28B 1/087 (2006.01); C04B40/00 (2006.01). Sposob izgotovleniya izdelij iz dekorativnogo betona s fotolyuminescentnym pigmentom [Method of making articles from decorative concrete with photoluminescent pigment]. Sulejmanova L.A., Malyukova M.V., Koryakina A.A.; patentoobladatel' Belgorodskij gosudarstvennyj tekhnologicheskij universitet V.G. Shuhova [proprietors federalnoe gosudarstvennoe byudzhethnoe obrazovatelnoe uchrezhdenie vysshego obrazovaniya «Belgorodskij gosudarstvennyj tekhnologicheskij universitet im. V.G. Shukhova» (RU)]. No. 2019132453; application dated 14.10.2019; published on 28.02.2020. – 7 p. (in Russian)

19. Anurin P.V. Dekorativnoe otdechnoe pokrytie [Decorative finishing coating]. Patent na poleznuyu model' RU 199351 U1, 28.08.2020. Zayavka № 2020108405 ot 26.02.2020 [Utility model patent RU 199351 U1, 08/28/2020. Application No. 2020108405 dated 02/26/2020]. (in Russian)

20. Medvedev R.P., Podkovyrina Yu.S., Skorynina A.A. Primenenie lyuminofoz iz fosfora v kachestve lyuminescentnogo napolnitelya dlya polimerov [Application of phosphor as a luminescent filler for polymers]. Vestnik Voronezhskogo gosudarstvennogo universiteta inzhenernykh tekhnologij [Bulletin of the Voronezh State University of Engineering Technologies]. 2020. V. 82. No. 1 (83). P. 219 – 224. (in Russian)

21. Kovalev Ya.N., Yaglov V.N., Krechko N.A., et al. Svetyashchiesya kraski [Glowing colors]. Stroitel'naya nauka i tekhnika: nauchno-tehnicheskij zhurnal [Construction Science and Technology: scientific and technical journal]. 2010. No. 1 – 2. P. 76 – 84. (in Russian)

22. Lukutova N.P., Pykin A.A., Gornostaeva E.Yu., et al. Fotolyuminescentnyj material dlya zashchitno-dekorativnykh pokrytij stroitel'nykh konstrukcij i elementov evakuacionnykh sistem [Photoluminescent material for protective and decorative coatings of building structures and elements of evacuation systems]. Stroitel'nye materialy [Building materials]. 2023. No. 6. P. 75 – 80. (in Russian)

23. Polyakov R.Yu., Haustov S.N., Bokadarov S.A. Sovershenstvovanie sposobov evakuacii na ob'ekte massovogo prebyvaniya lyudej s primeneniem sovremennykh fotolyuminescentnykh evakuacionnykh sistem [Improvement of evacuation methods at the site of mass stay of people using modern photoluminescent evacuation systems]. Vestnik Voronezhskogo instituta GPS MChS Rossii [Bulletin of the Voronezh Institute of GPS of the Ministry of Emergency Situations of Russia]. 2014. No 1 (10). P. 40 – 43. (in Russian)

24. Ivanov G.M., Gorin V.A., Ivanov P.N. Plany evakuacii kak sostavnoj element fotolyuminescentnykh evakuacionnykh sistem [Evacuation plans as an integral element of photoluminescent evacuation systems]. Pozharovzryvobezopasnost' [Fire and explosion safety]. 2004. V. 13. No. 4. P. 82 – 87. (in Russian)

25. Mihajlov S.A., Shaposhnikov A.S., Sadikov A.F., i dr. Uluchshenie orientirovaniya pri evakuacii na osnove primeneniya lyuminofofora [Improved orientation during evacuation based on the use of phosphor]. V sbornike: Nauka, obrazovanie, proizvodstvo v reshenii ekologicheskikh problem (ekologiya-2021). Materialy XVII Mezhdunarodnoj nauchno-tehnicheskoy konferencii: v 2 tomah [In the collection: Science, education, production in solving environmental problems (ecology-2021). proceedings of the XVII International Scientific and Technical Conference: in 2 volumes]. Ufa, 2021. P. 103 – 106.

26. Slavcheva G.S. Stroitel'naya 3D-pechat' segodnya: potencial, problemy i perspektivy prakticheskoy realizacii [3D construction printing today: potential, problems and prospects of practical implementation]. Stroitel'nye materialy [Building materials]. 2021. No. 5. P. 28 – 36. (in Russian)

27. Slavcheva G.S., Britvina E.A., Shvedova M.A. 3D-printable concrete with specific decorative and technological properties // Construction of Unique Buildings and Structures. 2023. No. 3 (108). P. 10805. 10.4123/CUBS.108.5

28. Britvina E.A., Shvedova M.A., Babenko D.S. Stroitel'naya 3D-pechat' v dizajne gorodskoj sredy [3D-construction printing in urban environment design]. V sbornike: BIM-modelirovanie v zadachah stroitel'stva i arhitektury. Materialy VI Mezhdunarodnoj nauchno-prakticheskoy konferencii. Pod obshchej redakciej A. A. Semenova [In the collection: BIM modeling in construction and architecture tasks. Materials of the VI International Scientific and Practical Conference. Under the general editorship of A. A. Semenov]. Saint Petersburg, 2023. P. 142 – 148. (in Russian)

Иванов Артём Владимирович – студент группы БТБВ-241 факультета инженерных систем и сооружений, ВГТУ

Литвинов Артём Сергеевич – студент группы БТБВ-241 факультета инженерных систем и сооружений, ВГТУ

Лихоманов Данил Евгеньевич – студент группы БТБВ-241 факультета инженерных систем и сооружений, ВГТУ

Шведова Мария Александровна – канд. техн. наук, доцент кафедры химии и химической технологии материалов, ВГТУ

Котова Кристина Сергеевна – канд. техн. наук, доцент кафедры проектирования зданий и сооружений им. Н.В. Троицкого, ВГТУ

УДК 546.6:691.16

**ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ СПОСОБЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ
СВОБОДНОГО БИСФЕНОЛА А В ПЛАСТИКАХ**

***А.М. Хорохордин, Я.О. Рудаков, Е.А. Хорохордина, О.Б. Рудаков*,
С.О. Садыков, В.Т. Перцев***

*Воронежский государственный технический университет,
Российская Федерация, 394006, г. Воронеж, ул. 20-летия Октября, 84*

**Адрес для переписки: Рудаков Олег Борисович, e-mail: robi57@mail.ru*

Развитие производства и применения полимеров связано не только с необходимостью решения многих экономических и технологических проблем, но и с контролем качества и безопасности полимерных материалов. Эпоксидные полимеры, хотя и не относятся к крупнотоннажным полимерам, но область их применения в строительстве чрезвычайно широка благодаря их технологичности и эксплуатационно-техническим свойствам, в первую очередь, высокой адгезией ко всем строительным материалам. Направления, развиваемые на кафедре «Химия и химическая технология материалов», связаны именно с технологией получения полимерных функциональных материалов и разработкой способов контроля их качества и химической безопасности. В статье кратко изложены хроматографические способы идентификации и количественного определения свободного бисфенола А, мигрирующего из эпоксидных полимеров, с применением метода тонкослойной хроматографии (ТСХ) в тандеме с цифровой цветометрией (ЦЦМ), как экспресс-метода, а также с применением газовой хромато-масс-спектрометрии (ГХ-МС). Метод ГХ-МС обеспечивает высокую надежность идентификации и может служить для разработки референтных методик анализа.

Ключевые слова: бисфенол А, эпоксидные полимеры, тонкослойная хроматография, хромофорные реагенты, цифровая цветометрия, цветовая модель RGB, лепестковая диаграмма, газовая хроматомасс-спектрометрия, масс-спектры.

CHROMATOGRAPHIC METHODS FOR THE DETERMINATION OF FREE BISPHENOL A IN PLASTICS

A.M. Khorokhordin, Ya.O. Rudakov, E.A. Khorokhordina, O.B. Rudakov,
S.O. Sadykov, V.T. Pertsev*

*Voronezh State Technical University, 84, 20-letiya Oktyabrya St., Voronezh, 394006,
Russian Federation*

**Corresponding author: Oleg B. Rudakov, e-mail: robi57@mail.ru*

The development of polymer production and application is associated not only with the need to solve many economic and technological problems, but also with quality control and safety of polymer materials. Epoxy polymers, although they do not belong to large-tonnage polymers, but their field of application in construction is extremely wide due to their manufacturability and operational and technical properties, first of all, high adhesion to all building materials. The directions developed at the Department of Chemistry and Chemical Technology of Materials are related specifically to the technology of obtaining polymer functional materials and the development of methods for controlling their quality and chemical safety. The article briefly describes chromatographic methods for the identification and quantification of free bisphenol A migrating from epoxy polymers using thin-layer chromatography (TLC) in tandem with digital color measurement (DCM) as an express method, as well as using gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). The GC-MS method provides high reliability of identification and can be used to develop reference analysis techniques.

Keywords: bisphenol A, epoxy polymers, thin-layer chromatography, chromophore reagents, digital colorometry, RGB color model, petal diagram, gas chromatography mass spectrometry, mass spectra.

Введение

В полимерных материалах строительного и технического назначения (поликарбонаты, полисульфоны, эпоксидные смолы и др.), используется бисфенол А (БФА), соединение фенольного типа (рис. 1) [1].

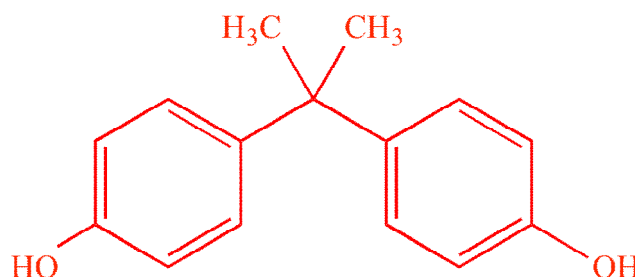


Рис. 1. Химическая формула бисфенола

Диановые (эпоксидные) смолы широко применяются в технических и строительных материалах, особенно в армирующих компонентах для усиления строительных конструкций, также во внутренних покрытиях консервных банок и банок для различных напитков, пищевых контейнерах [1-5]. Эпоксидные смолы, в частности, используются при производстве лаков и красок (около 53%), при создании полимерных композиционных материалов - 15%, в строительстве - 14%, в электронике до 11% и 7% идет на внутренние покрытия металлических банок для продуктов питания и напитков, для изготовления пластиковых пищевых контейнеров и т.п. [1-5].

В связи с этим БФА обнаруживается повсеместно как загрязнитель окружающей среды (он обнаружен в природных источниках воды, в грунте, в воздухе рабочей зоны, в питьевой воде и продуктах питания как контаминант).

Несмотря на относительно низкую токсичность, как показали научные исследования на животных и ряд наблюдений на людях, БФА аккумулируется в жировых тканях организма, что в конечном итоге вызывает проблемы со здоровьем [6]. Таким образом, важной экологической задачей является контроль БФА в различных матрицах. Установлена ПДК для БФА в воздухе рабочей зоны, она равна 5 мг/м³, в жидкостях 5 мкг/дм³. По гигиеническим нормативам (ГН 2.1.5.1345-03) ПДК для концентрации БФА в воде, используемой для хозяйственно-питьевых и культурно-бытовых нужд, соответствует 0,01 мг/дм³. Допустимое значение миграции БФА из пластиковой тары в пищевые продукты по нормативам ЕС составляет 0,6 мг/кг.

Цель статьи – поделиться с производителями и потребителями материалов на основе эпоксидных смол разработками хроматографических способов определения свободного БФА в эпоксидных материалах, которые выполнены на кафедре «Химия и химическая технология материалов» ВГТУ.

Тонкослойная хроматография (ТСХ). Для предварительных испытаний материалов (тест-контроля) была разработана методика, сочетающая тонкослойную жидкостную хроматографию (ТСХ) с цифровой цветометрией (ЦЦМ) с использованием смартфона.

В данной разработке была применена еще одна новация. В пробоподготовке применили низкотемпературную жидкостную экстракцию. Процедура выполнения подготовки пробы заключалась в следующем: водные смывы с изделий, из которых мигрирует свободный БФА, выдерживали в холодильнике при -10°C . В качестве экстрагента использовали органическую смесь ацетонитрил – этилацетат (85:15 об. %), либо ацетонитрил – изопропиловый спирт – этилацетат (80:5:15 об. %). При этом происходит расслоение водной и органических фаз. Верхний слой преимущественно органический, нижний слой — водный. Микрошприцем отбирали 5 мкл пробы из верхнего органического слоя для нанесения на стартовую линию тонкослойной хроматографической пластины марки Sorbfil (Краснодар).

Для проявления хроматографических пятен на двух пластинах параллельно применили 2 хромофорных реакции. Пластины обрабатывали 0,1 н. раствором KMnO_4 в разбавленной (10%) CH_3COOH . Проявлялись желтые пятна БФА или фенола на розовом фоне. Фенол брали как образец сравнения. Вторая реакция со смесью хлорида железа (III) и феррицианида калия окрашивала пятно в синий цвет.

Методика применялась при определении полноты отверждения эпоксидной смолы. Образцы изделия из нее измельчали, брали навески примерно 0,5 г, помещали в коническую колбу, добавляли 10 см^3 элюента (ацетонитрил – этилацетат, 85:15 об. % или ацетонитрил – изопропанол – этилацетат, 80:5:15 об. %) Колбу притертой пробкой встряхивали 15 мин. Затем микрошприцем 5

мкл аликвоты наносили его на стартовую линию пластины. Для определения подходят тонкослойные пластины размером 12,5×5 см с силикагелем с размером частиц 5-12 мкм. Хроматографирование проводили в кристаллизаторе, наполненном 30 мл элюента (трихлорметан – этилацетат – уксусная кислота, 50:50:1 об. долей). Изображения свежих хроматографических пятен, полученные смартфоном Realme C61, модель RMX3930, анализировали в цветовой модели RGB с помощью программ Pixel Picker 1.3.0.23 или Color Grab 3.6.1. Для получения цифрового изображения смартфоном использовали бокс с искусственным освещением, черными внутренними стенками и с креплением для смартфона [8]. Из полученных цветометрических параметров двух хромофорных реакций в ПО Microsoft Excel строили графики в виде лепестковых диаграмм (ЛД) с 6-ю осями в полярных координатах, на которых отложены значения интенсивности (F_i) цветовых координат по шкале RGB в последовательности $R_1, G_1, B_1, R_2, G_2, B_2$, где F_1 и F_2 соответствуют интенсивностям компонент изображений окрашенных пятен после 1-ой и 2-ой хромофорной реакций. Площадь S и периметр P этих ЛД обратно пропорциональны концентрации БФА. Форма ЛД - интегральный (обобщенный) показатель. Она индивидуальна для БФА, фенола или других анализируемых фенольных соединений [7,8]. Таким образом, геометрические размеры тесно коррелируют с концентрацией БФА и могут быть использованы для количественных оценок. Кроме этого, ЛД оценивали морфометрически по индексу подобия. Для этого сравнивали ЛД (рис. 2) полученную для БФА ($\varepsilon = 0.35$) с реперным соединением - фенолом ($\varepsilon=0$), а по площади S или периметру P находили концентрацию БФА. Найдены, например, градуировочные уравнения:

$$S = [(-34,2 \pm 1,0) \times C + (15,0 \pm 0,9)] \times 10^3,$$

$$P = [(-7,5 \pm 0,3) \times C + (5,1 \pm 0,3)] \times 10^2,$$

коэффициенты парной корреляции $R > 0,95$.

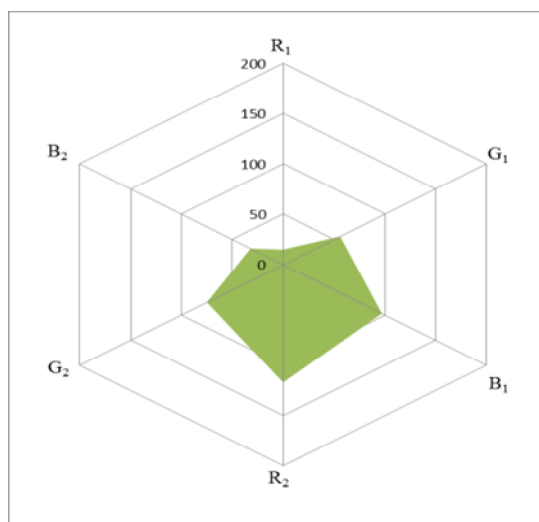


Рис. 2. Лепестковая диаграмма БФА, построенная в MS Excel/

Фиксация окрашенных пятен в ТСХ методом ЦЦМ, в частном случае, для определения БФА и других фенольных соединений, как показано в [7,8] дает дополнительную аналитическую информацию, помимо величины R_f , относительного расстояния, пройденного анализом от старта на хроматографической пластинке, к фронту элюента, а именно, добавляется 6 значений интенсивностей компонент цветности F_i 2-х хромофорных реакций, которые образуют профиль ЛД, характерный для конкретного анализата, а геометрические размеры ЛД зависят от его концентрации. Площадь и периметр ЛД обратно пропорциональны концентрации. Величина R_f для БФА в выбранных условиях составила 0,73. У образца сравнения - фенола $R_f=0,67$. Разработанный способ ТСХ+ЦЦМ может быть использован в качестве альтернативного известным способам тест-контроля этого фенольного соединения в полимерных материалах. Методика отличается невысокими трудозатратами и низкой стоимостью единичного анализа.

Газовая хроматомасс-спектрометрия (ГХ-МС). В последнее время метод ГХ-МС стал широко применяться в анализе технической, бытовой, фармацевтической и пищевой продукции на качество и безопасность, в частности, на наличие экотоксикантов и контаминантов, в том числе БФА [5]. БФА сравнительно малолетуч, поэтому при пробоподготовке анализа газохроматографиче-

скими методами, его подвергают дериватизации, т.е. получают летучие производные, например, сложные эфиры, экранирующих фенольные гидроксилы.

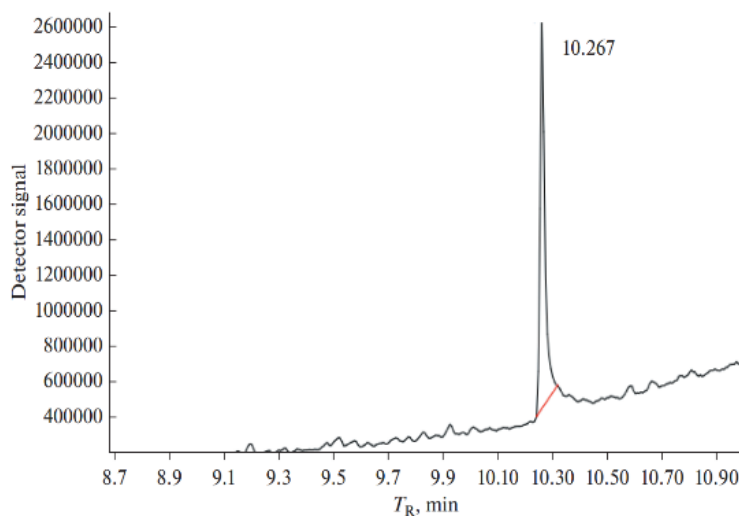


Рис. 3. Хроматограмма экстракта БФА

Нами использовано прямое хроматографирование на термически стабильной неподвижной фазе. Другим нововведением стало применение в качестве экстрагента малотоксичного этилового спирта. Для прямого хроматографирования БФА выбрали термически стабильные металлические капиллярные колонки, заполненные неполярной неподвижной фазой Ultra ALLOY®-5 UA5-30M-0,25F.

Методика выполнена на газовом хроматографе Agilent 8890 (США) с масс-селективным детектором Agilent GC/MSD 5977B и системой автоматического ввода проб Agilent G4513A. Программа нагрева термостата 80-290°C. Жидкостную экстракцию из образцов пластика проводили этанолом, так как БФА хорошо растворяется в нем. Температура кипения БФА равна 220°, следовательно прямое хроматографирование БФА возможно при $T \geq 220^\circ$. Таким образом, отсутствие дополнительных стадий пробоподготовки, минимизация расходов реактивов, применение малотоксичного этанола при пробоподготовке можно рассматривать как применение метода «зеленой» хроматографии.

Кроме того, выбранная колонка позволяет работать в широком температурном диапазоне до рабочей температуры 360/380°C. На модельных растворах БФА проверен диапазон измеряемых $C=0,2-1,8$ мг/дм³. Предел повторяемости при $R=0,95$ составил не более 14%. Экспериментальный масс-спектр совпадал с библиотечным на 98% (NIST 20). Диапазон m/z 19-600 Дальтон.

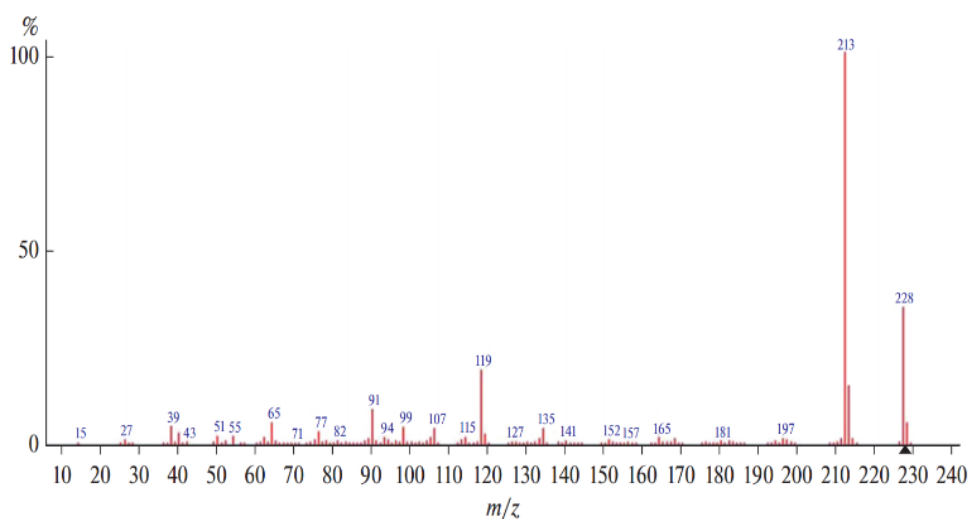


Рис. 4. Масс-спектр БФА

Из градуировочного графика (рис. 5) видно, что линейный диапазон находится в пределах 0,2-1,2 мг/дм³ ($R^2>0,98$). Были исследованы образцы пластика с маркировкой «BPA-free», регламентирующие его отсутствие. Действительно, в них БФА не был обнаружен. На рис. 3 приведена хроматограмма образца эпоксидного материала, в котором при $t_R = 10,267$ мин появляется пик БФА с массовой концентрацией 0,4 мг/дм³. Экспериментальный масс-спектр БФА совпал на 96% со спектром из библиотеки NIST 20. Условия регистрации хроматограмм приведены ниже в таблице. Таким образом, разработанная хроматомас-спектрометрическая методика определения свободного БФА пригодна для идентификации этого экотоксиканта в смывах и экстрактах из полимерных материалов. Для определения БФА в воздухе рабочей зоны использовали сорбент для накопительных колонок - активированный уголь АГ-3. Его предвари-

тельно размельчают и просеивают на ситах. Используют фракцию 0,5-1,0 мм. Приготовленным углем заполняют накопительные колонки.

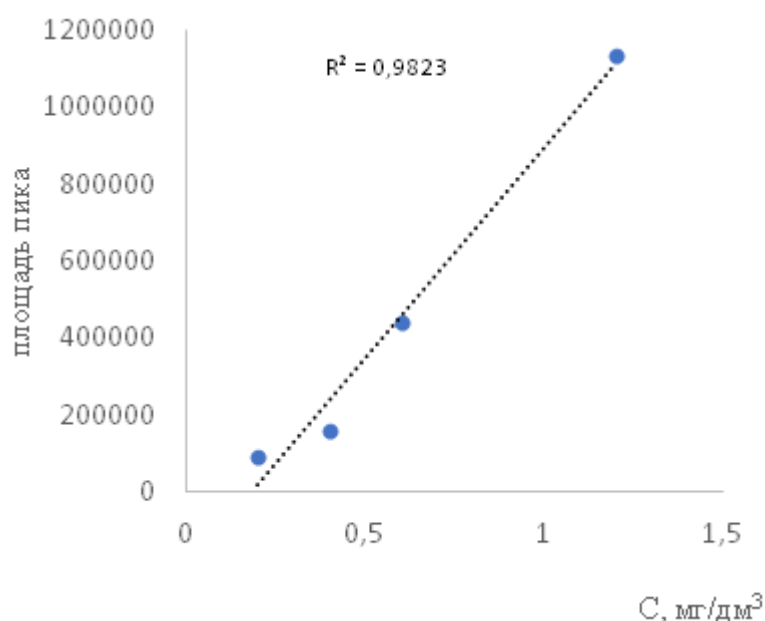


Рис. 5. График зависимости площади хроматографического пика от массовой концентрации бисфенола А

Слой угля закрепляют с обеих сторон колонки при помощи сетки, затем покрывают стекловатой и фиксируют винтами. Активирование накопительных колонок происходит в термодесорбере, который не подключен к хроматографическим колонкам. Условия для активирования следующие: температура термодесорбера составляет 300°C, скорость газа-носителя — 30 см³/мин, а время активирования должно составлять не менее получаса. Определение концентрации БФА основывается на измерении массы БФА, содержащейся в накопительной колонке» [9].

В соответствии с нормативным документом [9] “градуировочный коэффициент вычисляется по следующей формуле:

$$K = \frac{S_{\text{сп}}}{g}$$

где $S_{\text{ср}}$ - среднее значение площади пика БФА, измеренное в $\text{мВ} \times \text{с}$; g - масса БФА, содержащегося в накопительной колонке, мг. Масса БФА (g) на накопительной колонке равна произведению массового расхода G на время продувания $g = G \times t$

Параметры хроматомасс-спектрометрической системы для идентификации и количественного определения БФА: ввод пробы через десорбер; газ-носитель — гелий, расход 1,2 мл/мин, $T_{\text{исп}}$ 250 °C; программирование температуры термостата 80-290°C/20°C. «Градуировочный коэффициент необходимо определять ежедневно перед началом испытаний. Для этого на установке "Микрогаз" (ТУ 5Е2.966.057) устанавливают расход азота в диапазоне 80-100 см³/мин. Выходной штуцер установки "Градуировочная смесь" соединяется с накопительной колонкой с помощью переходника (трубка ПВХ), при этом секундомер должен быть включен. Накопительную колонку удерживают в вертикальном положении в течение 20 секунд, фиксируя время выдержки по секундомеру» [9]. «Ввод пробы с накопительной колонки после десорбции в хроматограф проводится поворотом крана-дозатора термодесорбера. Ориентировочное время выполнения анализа вместе с охлаждением накопительной колонки 20 мин». Время удерживания БФА 10,27 - 10,38 мин. После выхода пика БФА и регистрации его детектором кран термодесорбера перекрывают. Измерение времени удерживания, высоты и площади пиков производится системой обработки хроматографа автоматически.

Заключение

Методика определения свободного БФА, мигрирующего из эпоксидных материалов, с использованием ТСХ и ЦЦМ с применением смартфонов представляет собой многообещающий подход для оперативного контроля качества пластиковых изделий. Этот метод можно эффективно применять как в местах хранения и реализации, так и на различных этапах технологической линии их производства, позволяя выявлять свободный БФА не только в условиях аналитической лаборатории, но и вне её.

Показано, что предложенный способ оопределения БФА методом ГХ-МС, использующий термически стабильные колонки с неполярной неподвижной фазой, пригоден для количественного определения бисфенола А в эпоксидных материалах и в воздухе рабочей зоны.

Список литературы

1. Khozin V.G., Abdrakhmanova L.A., Nizamov R.K. Development of building materials based on polyvinyl chloride and epoxy polymers. *Stroitel'nye Materialy [Construction Materials]*. 2024. No. 11, pp. 55–62. (In Russian). <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2024-830-11-55-62>.
2. Чурсова Л.В., Панина Н.Н., Гребенева Т.А., Кутергина И.Ю. Эпоксидные смолы, отвердители, модификаторы и связующие на их основе. СПб.: Профессия, 2020. 576 с.
3. Контроль отверждения эпоксидной смолы по содержанию свободного бисфенола А методом ТСХ / О. Б. Рудаков, Е. А. Хорохордина, С. С. Глазков [и др.] // *Аналитика и контроль*. – 2017. – Т. 21, № 2. – С. 135-143. – DOI 10.15826/analitika.2017.21.2.004.
4. Хорохордин, А. М. Эпоксидные композиции в строительстве (обзор) / А. М. Хорохордин, Е. А. Хорохордина, О. Б. Рудаков // *Научный вестник Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. Серия: Физико-химические проблемы и высокие технологии строительного материаловедения*. – 2017. – № 1(14). – С. 7-18.
5. Хроматографические методы определения свободного бисфенола А в технической и пищевой продукции / Я. О. Рудаков, В. Ф. Селеменев, А. М. Хорохордин, А. А. Волков // *Сорбционные и хроматографические процессы*. – 2023. – Т. 23, № 4. – С. 642-656. – DOI 10.17308/sorpchrom.2023.23/11572.
6. Шварцльмюллер Э., Бругер Х. Аспекты влияния упаковки для напитков на здоровье/Информация об экологической политике. № 185. Режим доступа: http://barley-malt.ru/wpcontent/uploads/2014/03/yssledovanyepyyet_avstryja.pdf. Вена, 2011 г. 73 с. Дата обращения 8.02.2025.

7. Черноусова О.В., Рудаков О.Б. Цифровые изображения в аналитической химии для количественного и качественного анализа // Химия, физика и механика материалов. 2019. №2. С.55-125.

8. Определение бисфенола А, триклозана и нонилфенола в материалах и экстрактах методом ТСХ, совмещенным с цифровой цветометрией / О. Б. Рудаков, Е. А. Хорохордина, Л. В. Рудакова, Х. Д. Чан // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2016. – Т. 16, № 5. – С. 686-694.

9. ПНДФ 13.2:3.37-03. МЕТОДИКА количественного химического анализа атмосферного воздуха и воздуха рабочей зоны на содержание винилхлорида методом газовой хроматографии

References

1. Khozin V.G., Abdrakhmanova L.A., Nizamov R.K. Development of building materials based on polyvinyl chloride and epoxy polymers. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2024. No. 11, pp. 55–62. <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2024-830-11-55-62>.

2. Chursova L.V., Panina N.N., Grebeneva T.A., Kutergina I.Y. Epoxy resins, hardeners, modifiers and binders based on them. St. Petersburg: Profession, 2020. 576 p.

3. 3. Control of epoxy resin curing by the content of free bisphenol A by the TLC method / O. B. Rudakov, E. A. Khorokhordina, S. S. Glazkov [et al.] // *Analytics and control*. – 2017. – Vol. 21, No. 2. – pp. 135-143. DOI 10.15826/analitika.2017.21.2.004.

4. Khorokhordin, A.M. Epoxy compositions in construction (review) / A.M. Khorokhordin, E. A. Khorokhordina, O. B. Rudakov // *Scientific Bulletin of the Voronezh State University of Architecture and Civil Engineering. Series: Physico-chemical problems and high technologies of building materials science*. – 2017. – № 1(14). – Pp. 7-18.

5. Chromatographic methods for the determination of free bisphenol A in technical and food products / Ya. O. Rudakov, V. F. Selemenev, A.M. Khorokhordin, A.

A. Volkov // Sorption and chromatographic processes. - 2023. – Vol. 23, No. 4. – pp. 642-656. DOI 10.17308/sorpchrom.2023.23/11572.

6. Schwarzmuller E., Bruger H. Aspects of the impact of beverage packaging on health/Information on environmental policy. № 185. Access mode: http://barley-malt.ru/wpcontent/uploads/2014/03/yssledovanyepyet_avstryja.pdf. Vienna, 2011, 73 p. Date of request 8.12.2024.

7. Chernousova O.V., Rudakov O.B. Digital images in analytical chemistry for quantitative and qualitative analysis // Chemistry, physics and mechanics of materials. 2019. No.2. pp.55-125.

8. Determination of bisphenol A, triclosan and nonylphenol in materials and extracts by TLC combined with digital colorimetry / O. B. Rudakov, E. A. Khorokhordina, L. V. Rudakova, H. D. Chan // Sorption and chromatographic processes. - 2016. – Vol. 16, No. 5. – pp. 686-694.

9. PND F 13.2:3.37-03. METHOD of quantitative chemical analysis of atmospheric air and working area air for vinyl chloride content by gas chromatography.

Хорохордин Алексей Митрофанович – начальник ЦКП им. Ю.М. Борисова Воронежского государственного технического университета

Рудаков Ярослав Олегович – ведущий инженер кафедры химии и химической технологии материалов Воронежского государственного технического университета

Хорохордина Елена Алексеевна – канд. хим. наук, доцент кафедры химии и химической технологии материалов Воронежского государственного технического университета

Рудаков Олег Борисович – д-р хим. наук, профессор, заведующий кафедрой химии и химической технологии материалов Воронежского государственного технического университета

Садыков Сергей Омерович – старший преподаватель кафедры графики, конструирования и информационных технологий в промышленном дизайне Воронежского государственного технического университета

Перцев Виктор Тихонович - д-р техн. наук, профессор кафедры технологии строительных материалов, изделий и конструкций Воронежского государственного технического университета

УДК 662.749.33

АНАЛИЗ СВОЙСТВ ПРОДУКТОВ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ТЕРМООКИСЛЕНИЯ ЭЛЕКТРОДНОГО ПЕКА КАТЕГОРИИ В

Р.Ю. Ковалев*

*Федеральный исследовательский центр угля и углехимии СО РАН,
Российская Федерация, 650000, г. Кемерово, пр. Советский, 18*

**Адрес для переписки: Ковалев Родион Юрьевич, e-mail: Kovaleviuhm@yandex.ru*

В данной работе проводился анализ изменения фракционного состава продуктов низкотемпературного термоокисления электродного пека категории В. Также в данной работе проведены эксперименты по влиянию термической обработки электродного пека категории В на выход карбонизата. Установлено, что при увеличении длительности термообработки и температуры можно увеличить выход пекового карбонизата. Проведены эксперименты по карбонизации продуктов термоокисления электродного пека В.

Ключевые слова: электродный пек, термоокисление, связующий пек, фракционный состав пека, термическая обработка пека, выход летучих веществ пека, карбонизация.

ANALYSIS OF PROPERTIES OF PRODUCTS OF LOW-TEMPERATURE THERMAL OXIDATION OF ELECTRODE PITCH OF CATEGORY C

R. Yu. Kovalev*

*Federal State Budget Scientific Centre «The Federal Research Center of Coal and
Coal-Chemistry SB RAS, av. Sovetsky, 18, Kemerovo, 650000, Russian Federation*

**Corresponding author: Rodion Yu. Kovalev, e-mail: Kovaleviuhm@yandex.ru*

In this work, the analysis of changes in the fractional composition of the products of low-temperature thermal oxidation of the electrode pitch of category C. Also in this work, experiments were conducted on the effect of heat treatment of the electrode pitch of category C on the yield of

carbonizate. It has been found that with an increase in the duration of heat treatment and temperature, the yield of pitch carbonate can be increased. Experiments on carbonation of products of thermal oxidation of electrode pitch have been carried out.

Key words: electrode pitch, thermal oxidation, binder pitch, fractional composition of pitch, heat treatment of pitch, yield of volatile substances of pitch, carbonation.

Введение

Каменноугольный пек –остаток разгонки каменноугольной смолы (КУС) на фракции: легкая фракция ($T < 170^{\circ}\text{C}$); фенольная фракция ($T=170\text{—}210^{\circ}\text{C}$); нафталиновая фракция ($T=210\text{—}230^{\circ}\text{C}$); поглотительная фракция ($T=230\text{—}270^{\circ}\text{C}$); антраценовая ($T=270\text{—}360^{\circ}\text{C}$); каменноугольный пек ($T < 360^{\circ}\text{C}$).

Пек представляет из себя многокомпонентную систему, состоящую из γ -фракции растворимой в гексане и изооктане, β -фракцию растворимую в толуоле, α -фракцию нерастворимую в толуоле, которая делится на растворимую в хинолине α_2 -фракцию и нерастворимую в хинолине α_1 -фракцию.

Согласно исследованиям проведенным в работах [1-3] определен молекулярный состав фракций пека: γ -фракция состоит из хризена, пирена, антрацена, нафталина, карбазола, фенантрена, метилнафталина; β -фракция состоит из гексагелицена, дибензо[b,d]тиофена, 2-метилнафталин, бензо[a]антрацена, бензо[a,e]пирена, фенантрена, бензо[a]флуорена, и т.д.; α -фракция состоит из дифелинооксида, бензфлуарантена, аценафтена и из высокомолекулярных соединений $\text{C}_{62}\text{H}_{34}$; $\text{C}_{60}\text{H}_{28}$; $\text{C}_{64}\text{H}_{24}$; $\text{C}_{62}\text{H}_{20}$.

Одним из способов повышения качества пеков является метод термоокисления (ТО). При высокотемпературном ТО (выше 300°C) происходят реакции дегидрополиконденсации в газовой фазе: при которых $\gamma \rightarrow \alpha_2$ и реакции дегидрополиконденсации в жидкой фазе: $\gamma \rightarrow \beta \rightarrow \alpha_2 \rightarrow \alpha_1$ [4-5]. При низкотемпературном ТО (ниже 300°C) происходят только реакции в газовой фазе $\gamma \rightarrow \alpha_2$ [4-5]. В работе [6], были получены продукты низкотемпературного ТО электродного пека категории В, установлено что для полученных продуктов не происходило роста α_1 -фракции.

Особый интерес для исследования представляет влияние видов термической обработки пеков на выход карбонизата. Установление влияния термической обработки электродного пека в восстановительной среде (обычная термическая обработка) и в окислительной среде (термоокисление) на выход карбонизата даст прикладной вклад в усовершенствование способов повышения коксующих свойств пеков связующих. Описанное выше и определяет актуальность данной работы.

Цель работы – установление влияния низкотемпературного термоокисления и термической обработки электродного пека В на выход карбонизата.

Описание материалов и методик исследования. Для полученных ранее в [6-8], продуктов ТО электродного пека В проводили анализ элементного состава в работе [9]. Определяли содержание С, Н и N+S+O для полученных пеков [9].

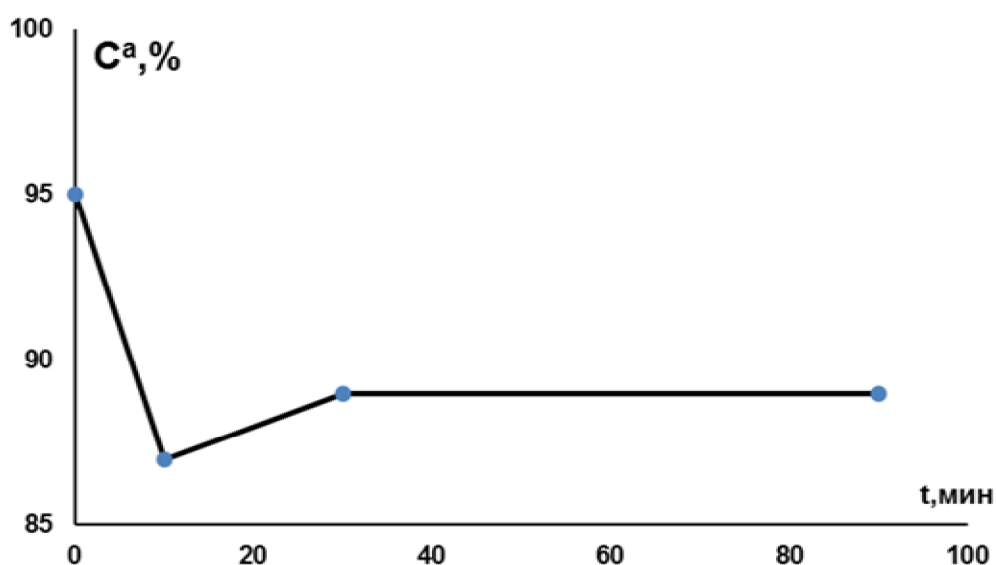


Рис. 1. Зависимость содержание углерода C^a продуктов низкотемпературного ТО электродного пека категории В, в зависимости от длительности процесса [9]

Из рис.1 наблюдается резкий спад содержания углерода C^a с 95 до 87 % при увеличении длительности процесса низкотемпературного ТО до 10 мин [9].

Далее при увеличении длительности до 30 мин. происходило увеличение C^a до 79% которое оставалось неизменным при увеличении длительности процесса ТО до 90 мин. [9].

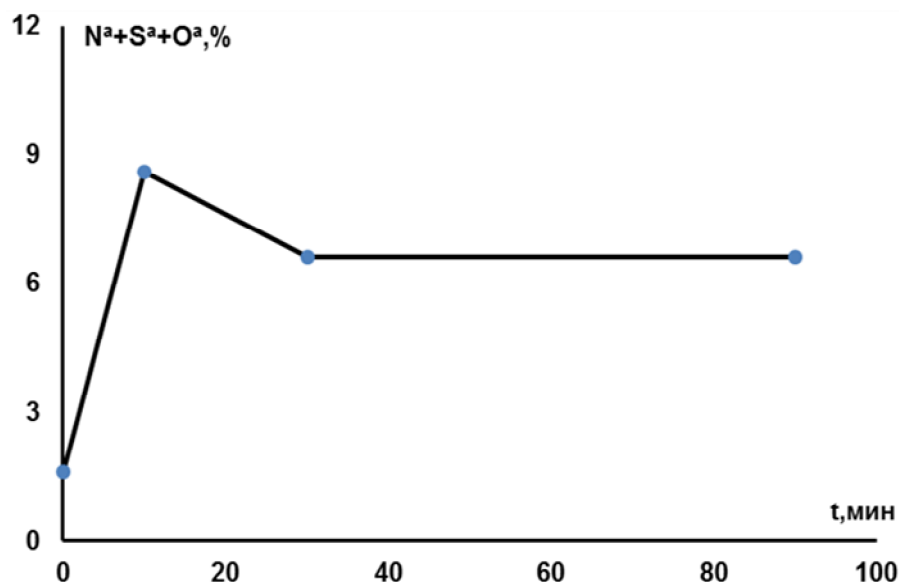


Рис. 2. Зависимость содержания суммарного азота, серы и кислорода $N^a+S^a+O^a$, % в продуктах низкотемпературного ТО электродного пека категории В в зависимости от длительности процесса [9]

Согласно предположению, приведенному в работе [9] кислород частично оставался в продуктах ТО в составе α_2 -фракции, о чем свидетельствует рост содержания $N^a+S^a+O^a$, который в свою очередь вызван именно ростом O^a . Рост содержания серы, наблюдался лишь при высокотемпературном ТО и был незначителен согласно результатам работы [9].

В работе [10], для продуктов ТО электродного пека В, определяли зависимость T_p от состава продуктов. Для полученных в [6], продуктов ТО, измерялась в [10] γ -фракция методом растворения и кипячения в изооктане согласно ГОСТ 7847. На рис.3 представлена зависимость T_p от содержания γ -фракции.

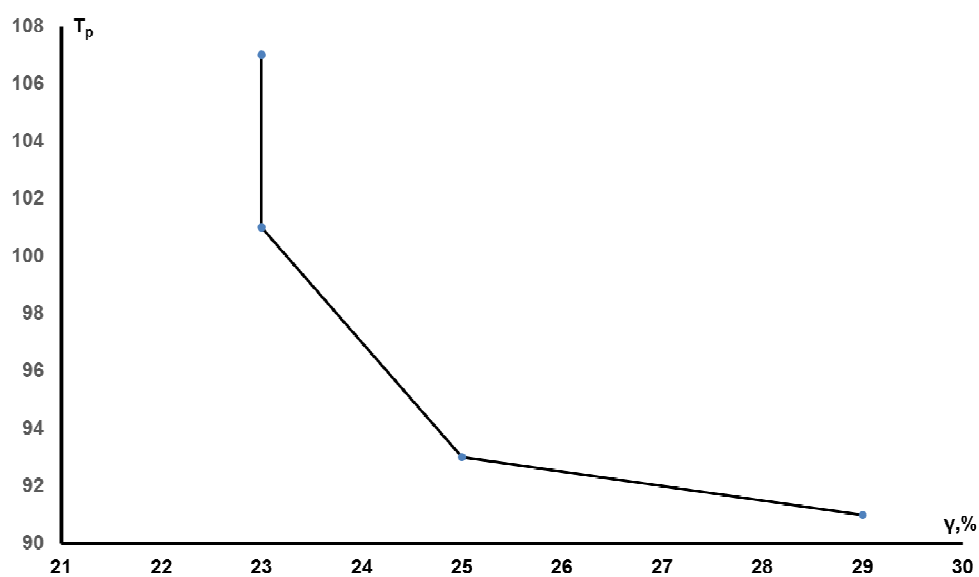


Рис. 3. Зависимость T_p от содержания γ -фракции в продуктах низкотемпературного ТО [10]

На рис.4 представлена зависимость T_p от содержания выхода летучих веществ X .

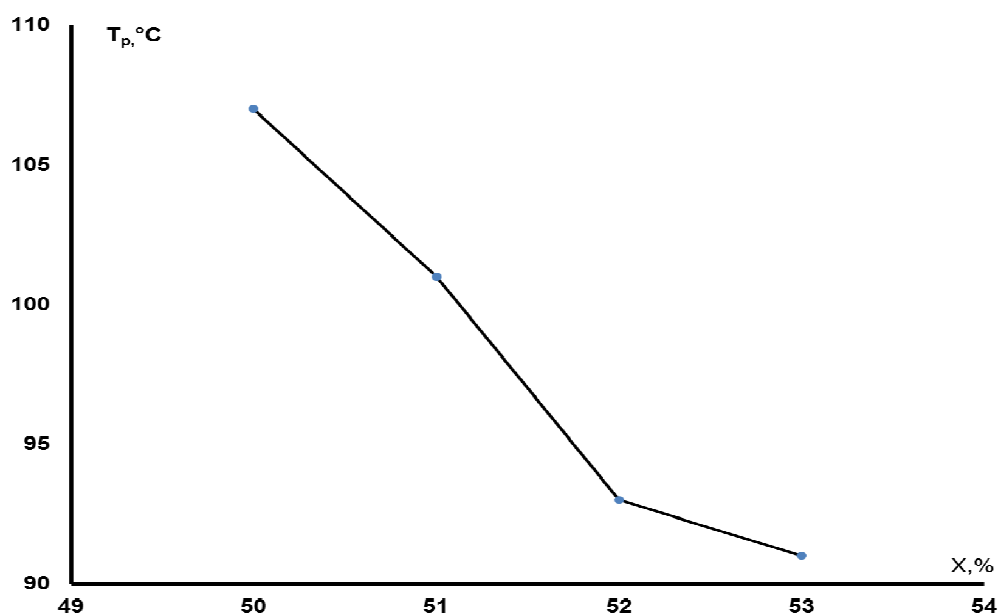


Рис. 4. Зависимость T_p от выхода летучих веществ X , в продуктах низкотемпературного ТО [10]

Установлено, что увеличение T_p до 101°C при ТО длительностью до 30 мин. электродного пека В, происходит преимущественно за счет реакций, при-

водящих к убыли γ -фракции. Увеличение T_p до 107°C при увеличении длительности ТО от 30 до 90 мин. электродного пека В, происходит преимущественно за счет отделения легких компонентов пека в виде газов [10].

В данной работе для измеренных значений γ -фракций и полученных в [6, 10] и значений α_2 -фракций, введем понятие абсолютное уменьшение γ -фракции:

$$\delta_\gamma = \frac{\gamma^0 - \gamma^i}{\gamma^0} \times 100\% \quad (1)$$

где γ^0 -значение растворимой в изооктане фракции для исходного электродного пека, γ^i значение фракции для продуктов низкотемпературного ТО, где $i=1,2,3,4$ -номер эксперимента, соответствующий длительности ТО $t=0; 10; 30; 90$ мин. Аналогичным способом определяли коэффициент уменьшения выхода летучих веществ δ_x . И введем понятие абсолютное увеличение α_2 -фракции:

$$\delta_\alpha = \frac{\alpha_2^i - \alpha_2^0}{\alpha_2^0} \times 100\% \quad (2)$$

где α_2^0 -значение нерастворимой в толуоле фракции для исходного электродного пека, α_2^i значение фракции для продуктов низкотемпературного ТО, где $i=1,2,3,4$ -номер эксперимента, соответствующий длительности ТО $t=0; 10; 30; 90$ мин.

Также в данной работе проводились эксперименты по установлению влияния термообработки электродного пека категории В, на выход карбонизата. Использовался тот же самый промышленный электродный пек категории В полученный на АО Алтай-Кокс ($T_p = 91^\circ\text{C}$, выход летучих веществ $X = 53\%$; содержание $\alpha = 34\%$, содержание $\alpha_1 = 7,5\%$), что и в перечисленных выше работах. Электродные пек категории В термообработывали путем нагрева и выдержки при 300°C и 350°C в течение заданного времени. Процесс термической обработки проводили в муфельной печи по методике, описанной в работе [11].

Термообработанные пеки и пеки после ТО полученные в работе [6], карбонизировали путем нагрева и выдержке в течение 1 часа при температуре 850°C . Определялся выход карбонизата К как отношение массы полученного карбонизата к массе пека. Для термообработанных пеков определяли выход летучих веществ X согласно ГОСТ 9951-2023.

Результаты и обсуждение. Для продуктов низкотемпературного ТО (260—300 °С, скорость расхода воздуха 40 л/ч) электродного пека В полученных в работах [6-8] определяли изменения и других фракций пека. На рис.5 показана зависимость T_p от содержания α_2 -фракции аппроксимированной квадратичной функцией.

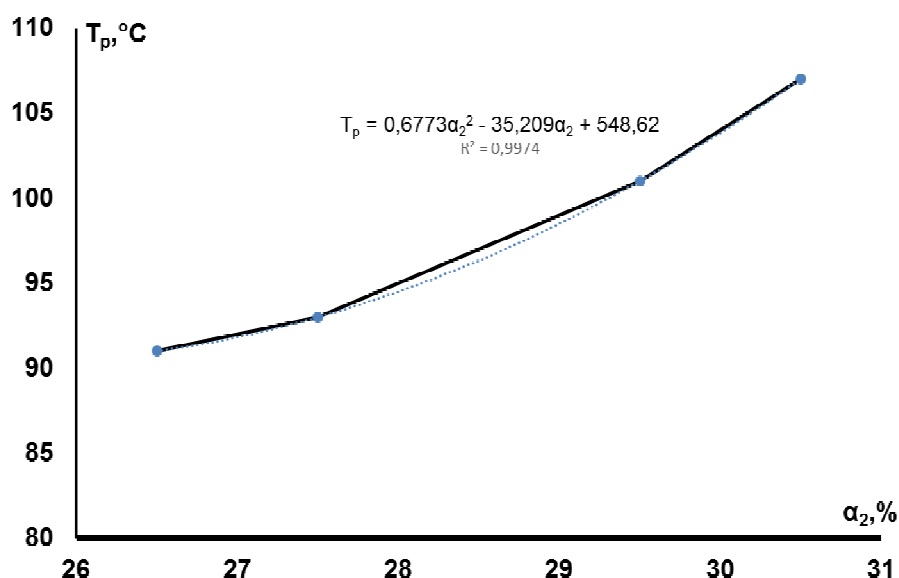


Рис. 5. Зависимость T_p продуктов низкотемпературного ТО электродного пека В от содержания α_2 -фракции [12]

Из рис.5 видно, что значения T_p нелинейно увеличивается с ростом α_2 -фракции в пеках после ТО.

На рис.6 представлена зависимость β -фракции от длительности ТО. Из полученной зависимости для β -фракции (рис.6), виден небольшой спад β при длительности ТО $t \sim 90$ мин.

В первой части работы получены рассчитанные зависимости значений δ_γ и δ_α от длительности ТО. На рис. 1 представлена зависимость δ_γ от длительности ТО.

Из рис.5 видно, что происходит увеличение (с 13 до 21 %) коэффициента δ_γ абсолютного уменьшения содержания γ -фракции при увеличении длительно-

сти процесса от 10 мин. до 30 мин. Далее при увеличении длительности процесса ТО, значение δ_γ было постоянным- 21 %.

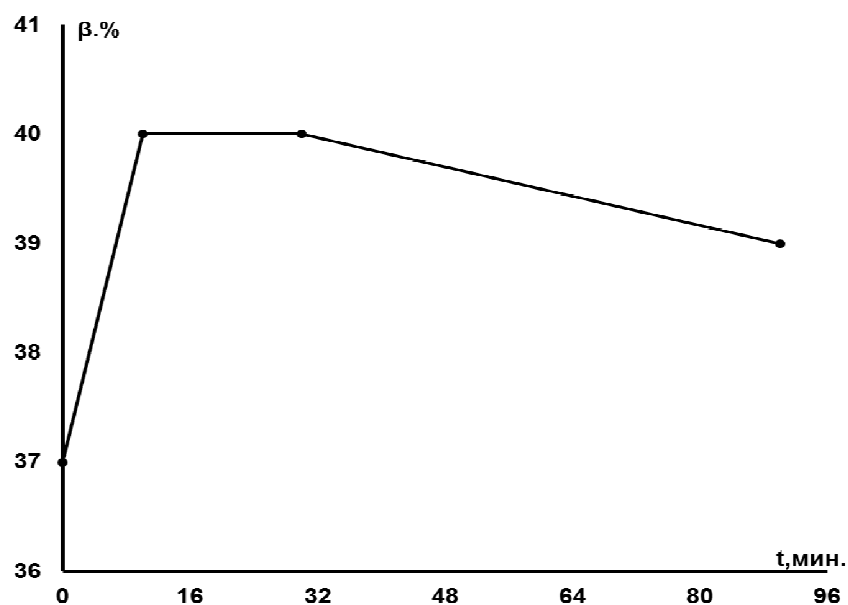


Рис. 6. Зависимость содержания β -фракции в продуктах ТО от длительности процесса [12]

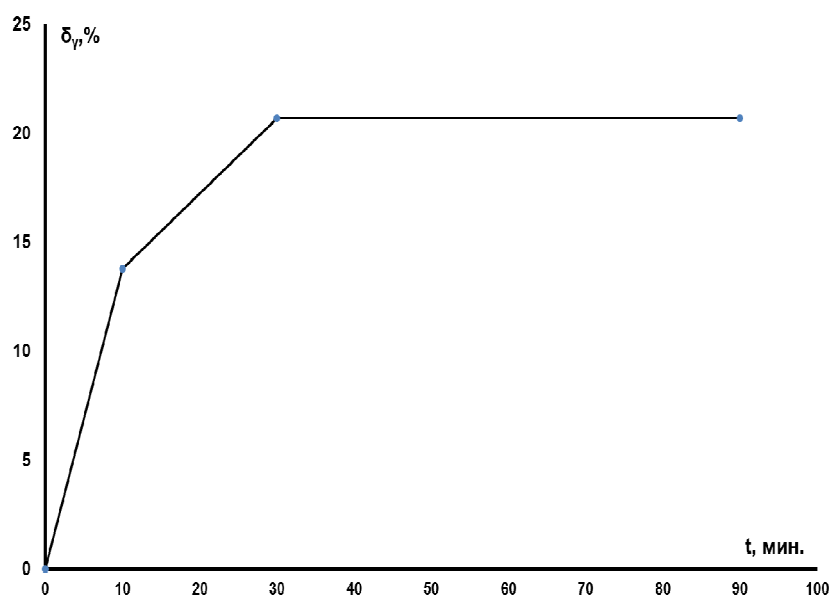
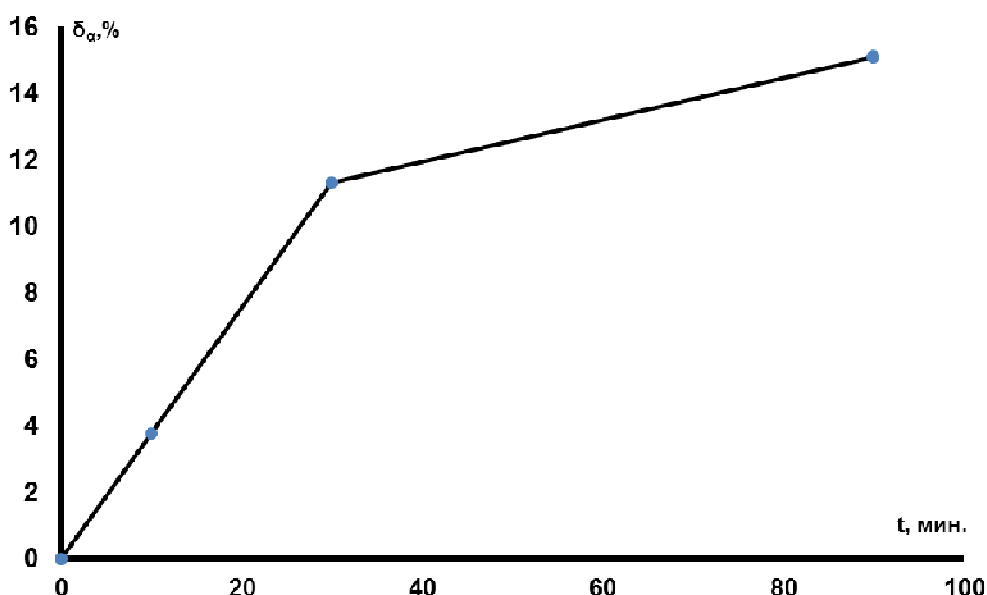


Рис. 7. Зависимость значения δ_γ от длительности ТО.

Рис. 8. Зависимость значения δ_α от длительности ТО

Из рис.2 значение δ_α резко увеличивается с 4 до 11 % при увеличении длительности ТО с 10 до 30 мин., далее рост замедляется до 15 % при увеличении ТО до 90 мин.

Из полученных данных можно прийти к выводу, что при низкотемпературном ТО происходят в основном реакции дегидрополиконденсации в газовой фазе ($\gamma \rightarrow \alpha_2$), приводящие к уменьшению γ -фракции и увеличению α -фракции что вызывает рост температуры размягчения T_p . Также при низкотемпературном ТО процесс уменьшения γ до определенного критического значения, при непрекращающемся росте α_2 -фракции. Критическое значения для коэффициента абсолютного уменьшения γ -фракции $\delta_\gamma = 21$ %, был при длительности ТО $t = 30$ — 90 мин. При длительности ТО ($t = 30$ — 90 мин.) коэффициент δ_α достигал своего максимального значения ($\delta_\alpha = 15$ %) соответственно. Рост α_2 -фракции при данном временном интервале мог быть связан с незначительным уменьшением β -фракции, о чем свидетельствует зависимость на рис.6.

Была получена зависимость коэффициента абсолютного уменьшения выхода летучих веществ δ_x от длительности ТО.

Из рис.8 видно, что значение δ_x монотонно возрастает до 6 % с увеличением длительности ТО до 90 мин. Рост δ_x был связан с уменьшением β и γ — фракции

которые дают большой вклад в выход летучих веществ пека согласно результатам работы [13].

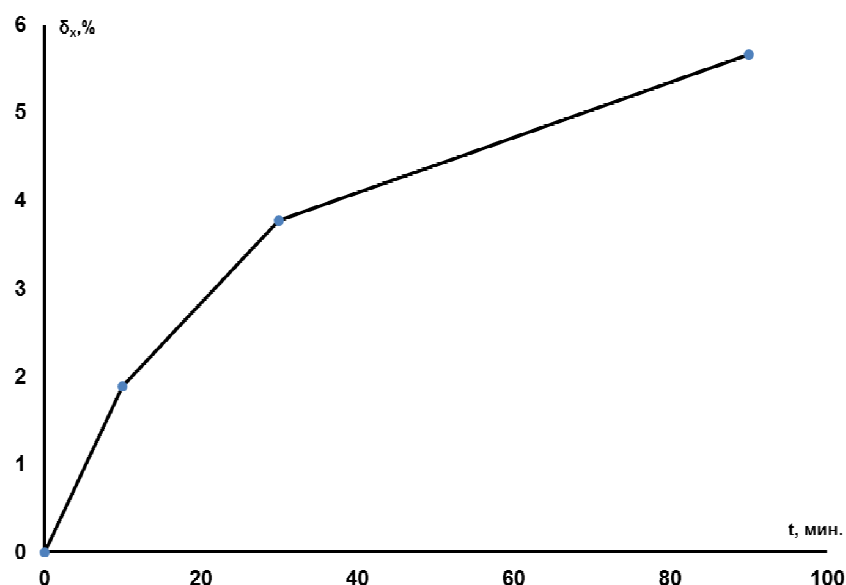


Рис. 9. Зависимость значения δ_x от длительности ТО.

Значения δ_γ больше значений δ_α и δ_x , и это может означать, при $t \leq 30$ мин. часть γ -фракции переходит в α_2 -фракцию, а часть предположительно уходит вместе с летучими веществами.

Во второй части работы получена зависимость выходов пеков после термообработки электродного пека В при различных длительностях выдержки.

Из рис. 10 видно, что выход пека при термообработки слабо уменьшается с увеличением длительности по сравнению с уменьшением выхода пека при ТО. При термообработке пека В ($T = 300$ °С) значение W уменьшается до 97 % при увеличении длительности до 90 мин. При термообработке пека В ($T = 350$ °С) значение W уменьшается до 95 % при увеличении длительности до 90 мин.

При термической обработке электродного пека категории В, происходило уменьшение летучих веществ X , с 53 до 50 % для температуры термообработки $T = 300$ °С и с 53 до 46,7 % для температуры термообработки $T = 350$ °С. Резкий спад значений X , наблюдался при длительности $t > 30$ мин.

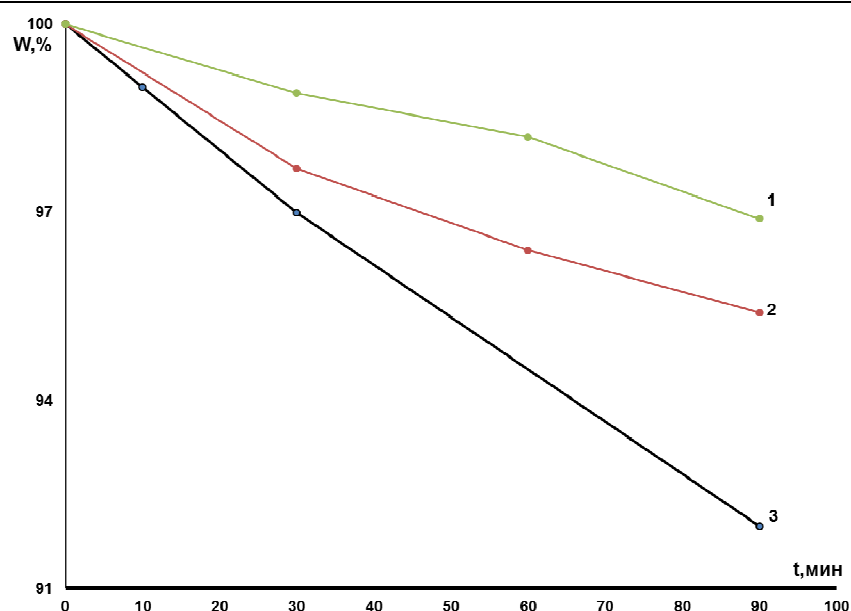


Рис. 10. Зависимость выходов пеков от длительности процесса. 1-термическая обработка при 300 °С; 2-термическая обработка при 350 °С; 3-для пеков после ТО (260—300 °С) электродного пека В полученных в работе [6-7].

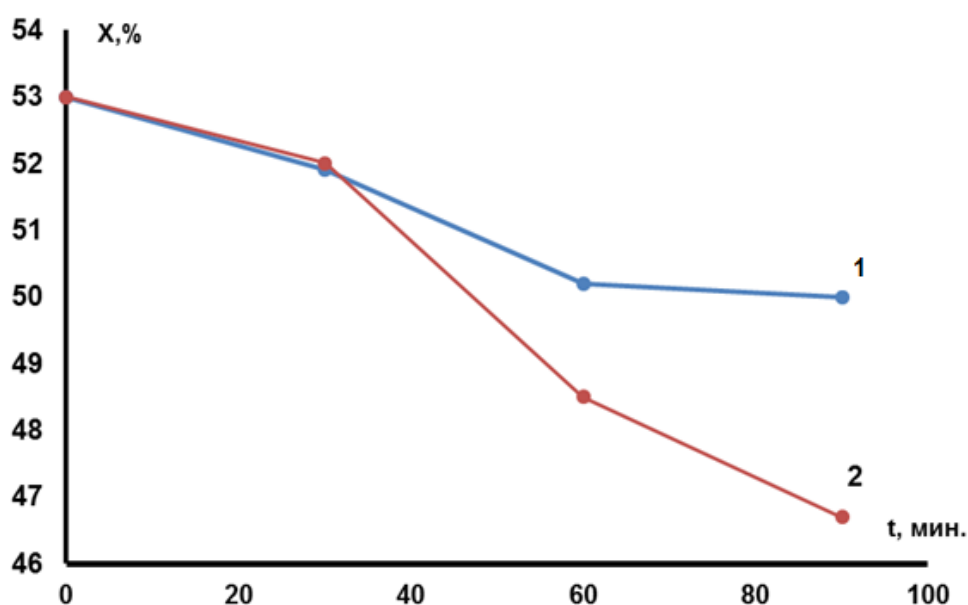


Рис. 11. Зависимость выходов пеков от длительности процесса. 1-термическая обработка при 300 °С; 2-термическая обработка при 350 °С.

На рис. 12 представлена зависимость выхода карбонизатов от длительности термообработки или ТО.

Из рис. 12 видно, что значение K резко возрастает с 48 до 54 % при увеличении длительности ТО до 30 мин. Далее при увеличении длительности ТО рост K для продуктов ТО был слабым с 54 до 56 %.

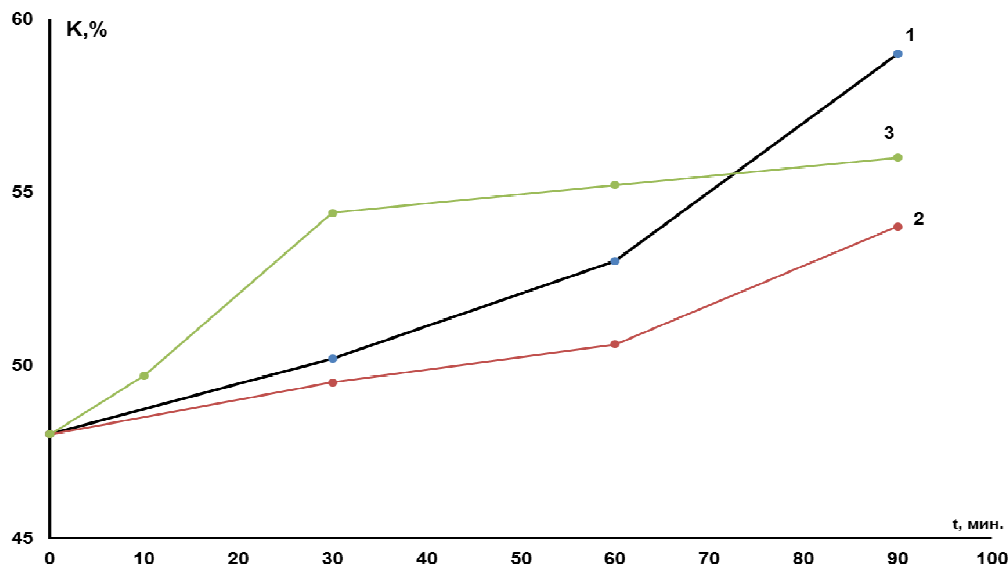


Рис. 12. Зависимость выходов пековых карбонизатов от длительности процесса. 1-термическая обработка при 300 °C; 2-термическая обработка при 350 °C; 3- для пеков после ТО (260—300 °C) [6-7].

Обсуждение. Низкотемпературное ТО увеличивало содержание α_2 -фракции и приводило к увеличению суммарной $\beta + \alpha_2$ -фракции определяющей вяжущие свойства пека как это было показано в работе [14]. Также согласно результатам (рис.11) низкотемпературное ТО увеличивает выход карбонизата. При ТО в течение 90 мин., значение K увеличивалось с 48 до 56 %. Активный рост K , наблюдался при длительности ТО $t \leq 30$ мин., именно на этом временном участке происходило активное увеличение α_2 -фракции за счет реакций $\gamma \rightarrow \alpha_2$ в газовой фазе (рис.6 и рис.7). При увеличении длительности t до 90 мин. происходило незначительное увеличение α_2 -фракции (до 1 %) при неизменном значении γ фракции, за счет незначительного уменьшения β -фракции. Можно предположить, что при увеличении длительности низкотемпературного ТО возможно начала протекания реакций в жидкой фазе $\beta \rightarrow \alpha_2$ -фракций. Увеличе-

ние α -фракции в пеках и приводило к увеличению значения K в процессе карбонизации пека. Можно сделать вывод, что низкотемпературное ТО помимо увеличения вязких фракций пека, увеличивает его коксуемость.

При низкотемпературной (300 °С) термической обработки пека, рост K был незначительным и по значениям был ниже чем для продуктов ТО. При длительностях $t \leq 60$ мин. рост K был с 48 до 50,6 %, при увеличении длительности до 90 мин. рост K увеличивался до 54 %.

При высокотемпературной (350 °С) термической обработки пека, длительностью $t \leq 60$ мин., рост K был с 48 до 53 % и по значениям был ниже чем для продуктов ТО. При увеличении длительности до 90 мин. рост K увеличивался до 59 %. Можно предположить, как и для случая низкотемпературной термической обработки, что при длительностях процесса $t > 60$ мин., происходит обильный рост α -фракции (как показано в работе [15]) в получаемых пеках, который и приводит к увеличению значения K в процессе карбонизации пека.

Однако следует учесть, что в случае ТО использовалась навеска 100 г, а в случае термической обработки использовалась навеска 10 г. В случае для продуктов ТО рост K доходил до довольно высоких значений и на начальном временном этапе обходил значения при высокотемпературной термической обработке. Выше сказанное подтверждает использование ТО для получения сырья для пекового кокса и пеков связующих с высоким значением T_p в промышленном масштабе.

Заключение

Дана оценка изменениям фракционного состава продуктов низкотемпературного термоокисления электродного пека В. Определена зависимость выхода карбонизата продуктов термоокисления электродного пека категории В в зависимости от длительности процесса. Определена зависимость выхода карбонизата получаемых пеков путем термической обработки электродного пека категории В в зависимости от длительности процесса.

Работа выполнена в рамках государственного задания ФГБНУ «Федеральный исследовательский центр угля и углехимии Сибирского отделения Российской академии наук» проект № 1022041700072-4.

Список литературы

1. Мальцева, Л.Д. Исследование свойств пеков и их групповых составляющих/ Л.Д. Мальцева, М.Г. Гайсаров М.Г., В.В Мочалов // Кокс и химия.- 1980.- № 8. - С.33-36.
2. Юркевич, Я. Углехимия/ Я. Юркевич, С. Росиньский.- Москва: Металлургия, 1973 - 360 с.
3. Кекин, Н.А. О данных хроматографического анализа и составе каменноугольных пеков/ Н.А. Кекин, А.А. Степан//Кокс и химия.-1986.- №1.- С.30-34.
4. Sidorov, O. F. Process of thermal oxidation of coal tar pitches / O. F. Sidorov // Кокс и химия. – 2002. – No. 9. – P. 35-43.
5. Сидоров, О. Ф. Современные представления о процессе термоокисления каменноугольных пеков. Ч. 3. Влияние условий окисления на характер термохимических превращений и структуру пека / О. Ф. Сидоров // Кокс и химия. – 2004. – № 6. – С. 24-31.
6. Ковалев, Р.Ю. Исследование термоокислительной обработки электродного каменноугольного пека / Р. Ю. Ковалев, О. М. Гаврилюк, А. П. Никитин, З. Р. Исмагилов // Кокс и химия. – 2023. – № 7. – С. 14-18.
7. Термоокислительная обработка электродных пеков / Р. Ю. Ковалев, Т. М. Наймушина, О. М. Гаврилюк, А. П. Никитин // Инновационный конвент "Кузбасс: образование, наука, инновации": Материалы XII Инновационного конвента, Кемерово, 08 февраля 2024 года. – Кемерово: Кемеровский государственный университет, 2024. – С. 364-365.
8. Thermal Oxidation of Electrode Coal Pitch / R. Yu. Kovalev, O. M. Gavriljuk, A. P. Nikitin, Z. R. Ismagilov // Coke and Chemistry. – 2023. – Vol. 66, No. 7. – P. 351-354.

9. Ковалев, Р. Ю. Изменение химического состава продуктов низкотемпературного термоокисления пека / Р. Ю. Ковалев, А. П. Никитин // Инновационные технологии и решения в промышленности: Сборник материалов Всероссийской научно-практической конференции (с международным участием), Ишимбай, 16–18 апреля 2024 года. – Ишимбай-Стерлитамак: ФГБОУ ВО «Уфимский университет науки и технологий», 2024. – С. 353-356.

10. Ковалев, Р. Ю. Исследование зависимости температуры размягчения продуктов низкотемпературного термоокисления электродного пека от их состава / Р. Ю. Ковалев // Химические проблемы современности 2024 : Сборник материалов VIII Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых, Донецк, 14–16 мая 2024 года. – Донецк: ФГБОУ ВО «Донецкий государственный университет», 2024. – С. 348-352.

11. Ковалев, Р. Ю. Термообработка среднетемпературных электродных каменноугольных пеков / Р. Ю. Ковалев, Т. М. Наймушина, А. П. Никитин // Материалы во внешних полях: труды XIII Международного онлайн-симпозиума, Новокузнецк, 20 марта 2024 года. – Новокузнецк: Сибирский государственный индустриальный университет, 2024. – С. 89-91.

12. Ковалев, Р. Ю. Термическая обработка электродных пеков / Р. Ю. Ковалев. // Инновационные процессы в науке и технике XXI века": труды XXI Международной научно-практической конференции студентов, аспирантов, ученых, педагогических работников и специалистов-практиков, Нижневартовск, 26 апреля 2024 года. Т. 2. – Тюмень: ТИУ, 2024. – С. 248-254.

13. Ковалев, Р. Ю. Выделение α -фракции среднетемпературных электродных пеков / Р. Ю. Ковалев // Россия молодая: Сборник материалов XVI Всероссийской, научно-практической конференции молодых ученых с международным участием, Кемерово, 16–19 апреля 2024 года. – Кемерово: Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева, 2024. – С. 73501.1-73501.4.

14. Ковалев, Р. Ю. Перспективы применения низкотемпературного термоокисления для улучшения качеств связующего пека / Р. Ю. Ковалев // Донец-

кие чтения 2024: образование, наука, инновации, культура и вызовы современности : материалы IX Международной научной конференции, Донецк, 15–17 октября 2024 года. – Донецк: ФГБОУ ВО «Донецкий государственный университет», 2024. – С. 290-293.

15. Чистяков, А. Н. Кинетика термического и термо-окислительного превращения каменноугольного пека/ А. Н. Чистяков // Кокс и химия.- 1978.- № 11.- С. 38-40.

References

1. Maltseva, L.D. Investigation of the properties of pitches and their group components / L.D. Maltseva, M.G. Gaisarov M.G., V.V. Mochalov // Coke and chemistry.- 1980.- No. 8. - pp.33-36. (In Russ).

2. Yurkevich, Ya. Coal chemistry/ Ya. Yurkevich, S. Rosinsky.- Moscow: Metallurgy, 1973 - 360 p. (In Russ).

3. Kekin, N.A. On the data of chromatographic analysis and the composition of coal pitches/ N. A. Kekin, A.A. Stepan//Coke and chemistry.-1986.-No.1.- С.30-34. (In Russ).

4. Sidorov, O. F. Process of thermal oxidation of coal tar pitches / O. F. Sidorov // Кокс и химия. – 2002. – No. 9. – P. 35-43.

5. Sidorov, O. F. Modern ideas about the process of thermal oxidation of coal pitches. Part 3. The influence of oxidation conditions on the nature of thermochemical transformations and the structure of pitch / O. F. Sidorov // Coke and Chemistry. - 2004. – No. 6. – pp. 24-31. (In Russ).

6. Kovalev, R.Yu. Investigation of thermooxylation treatment of electrode coal pitch / R. Yu. Kovalev, O. M. Gavriluk, A. P. Nikitin, Z. R. Ismagilov // Coke and Chemistry. - 2023. – No. 7. – pp. 14-18. (In Russ).

7. Thermo-oxidative treatment of electrode pitches / R. Y. Kovalev, T. M. Naimushina, O. M. Gavriluk, A. P. Nikitin // Innovation Convention "Kuzbass: education, science, innovation": Materials of the XII Innovation Convention, Kemerovo, February 08, 2024. Kemerovo: Kemerovo State University, 2024. – pp. 364-365. (In Russ).

8. Thermal Oxidation of Electrode Coal Pitch / R. Yu. Kovalev, O. M. Gavriljuk, A. P. Nikitin, Z. R. Ismagilov // *Coke and Chemistry*. – 2023. – Vol. 66, No. 7. – P. 351-354.

9. Kovalev, R. Y. Changing the chemical composition of products of low-temperature thermal oxidation of pitch / R. Y. Kovalev, A. P. Nikitin // *Innovative technologies and solutions in industry: A collection of materials of the All-Russian scientific and practical conference (with international participation)*, Ishimbai, April 16-18, 2024. – Ishimbai-Sterlitamak: Ufa University of Science and Technology, 2024. – pp. 353-356. (In Russ).

10. Kovalev, R. Y. Investigation of the dependence of the softening temperature of products of low-temperature thermal oxidation of electrode pitch on their composition / R. Y. Kovalev // *Chemical problems of modernity 2024: Proceedings of the VIII International Scientific Conference of students, postgraduates and young scientists*, Donetsk, May 14-16, 2024. – Donetsk: Donetsk State University, 2024. – pp. 348-352. (In Russ).

11. Kovalev, R. Yu. Heat treatment of medium-temperature electrode coal pitches / R. Yu. Kovalev, T. M. Naimushina, A. P. Nikitin // *Materials in external fields: proceedings of the XIII International online symposium*, Novokuznetsk, March 20, 2024. Novokuznetsk: Siberian State Industrial University, 2024. – pp. 89-91. (In Russ).

12. Kovalev, R. Y. Thermal treatment of electrode pitches / R. Y. Kovalev. // *Innovative processes in science and technology of the XXI century": proceedings of the XXI International Scientific and Practical Conference of students, postgraduates, scientists, teachers and practitioners*, Nizhnevartovsk, April 26, 2024. Vol. 2. – Tyumen: TIU, 2024. – pp. 248-254. (In Russ).

13. Kovalev, R. Yu. Allocation of α -fractions of medium-temperature electrode pitches / R. Y. Kovalev // *Young Russia: Collection of materials of the XVI All-Russian Scientific and Practical Conference of young scientists with international participation*, Kemerovo, April 16-19, 2024. Kemerovo: Kuzbass State Technical University named after T.F. Gorbachev, 2024. – pp. 73501.1-73501.4. (In Russ).

14. Kovalev, R. Y. Prospects for the use of low-temperature thermal oxidation to improve the qualities of a binder pitch / R. Y. Kovalev // Donetsk Readings 2024: Education, Science, innovation, culture and Modern Challenges : proceedings of the IX International Scientific Conference, Donetsk, October 15-17, 2024. – Donetsk: Donetsk State University, 2024. – pp. 290-293. (In Russ).

15. Chistyakov, A. N. Kinetics of thermal and thermo-oxidative transformation of coal tar/ A. N. Chistyakov // Coke and Chemistry.- 1978.- No. 11.- pp. 38-40. (In Russ).

Ковалев Родион Юрьевич – канд. физ.-мат. наук, научный сотрудник Лаборатории термических превращений угля ФИЦ УУХ СО РАН

УДК 691.3

**ОСОБЕННОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩЕГО БЕТОНА
В СТРОИТЕЛЬНОЙ ПРАКТИКЕ**

А.М. Усачев*, Е.А. Мильниченко, А.В. Телегина

*Воронежский государственный технический университет,
Российская Федерация, 394006, г. Воронеж, ул. 20-летия Октября, 84*

**Адрес для переписки: Усачев Александр Михайлович, e-mail: ausachev@cchgeu.ru*

В статье проведен обзор отечественных и зарубежных исследований электропроводящего бетона. Представлены варианты возможных составов, основные свойства, а так же особенности применения электропроводящего бетона в строительной практике.

Электропроводящий бетон, представляет собой специальный композиционный материал на основе природного и техногенного сырья, способный проводить электричество. Он обладает электропроводностью и удельным электрическим сопротивлением, достаточным для того, чтобы использовать материал в качестве электропроводящего конструкционного и нагревательного материала, а также для изготовления различных элементов заземляющих устройств и антистатических полов.

Проведён анализ электропроводящего бетона состоящего из цемента, золы уноса, мелкого заполнителя, углеродистого шлама, графита, воды и добавки гиперпластификатора.

Полученные в статье результаты позволяют оценить преимущества и недостатки электропроводящего бетона и определить сферы его возможного применения при строительстве объектов различного назначения.

Ключевые слова: электропроводящий бетон, электричество, обледенение дорог, опоры и фундаменты для контактных сетей, высокая стоимость, углеродное волокно, физико-механические свойства.

FEATURES OF THE USE OF ELECTRICALLY CONDUCTIVE CONCRETE IN CONSTRUCTION PRACTICE

A.M. Usachev, E.A. Milnichenko, A.V. Telegina*

*Voronezh State Technical University, 84, 20-letiya Oktyabrya St., Voronezh, 394006,
Russian Federation*

**Corresponding author: Alexander M. Usachev, e-mail: ausachev@cchgeu.ru*

The article provides a review of domestic and foreign research on electrically conductive concrete. Options for possible compositions, basic properties, as well as features of the use of electrically conductive concrete in construction practice are presented.

Electrically conductive concrete is a special composite material based on natural and man-made raw materials capable of conducting electricity. It has electrical conductivity and electrical resistivity sufficient to use the material as an electrically conductive structural and heating material, as well as for the manufacture of various elements of grounding devices and antistatic floors.

An analysis of electrically conductive concrete consisting of cement, fly ash, fine aggregate, carbonaceous sludge, graphite, water and a hyperplasticizer additive has been carried out.

The results obtained in the article make it possible to evaluate the advantages and disadvantages of electrically conductive concrete and determine the areas of its possible use in the construction of facilities for various purposes.

Key words: electrically conductive concrete, electricity, road icing, supports and foundations for contact networks, high cost, carbon fiber, physical and mechanical properties.

Введение

Электропроводный бетон – инновационный материал на основе природного и техногенного сырья, способный проводить электричество. Известно, что абсолютно сухой бетон не проводит электрический ток. Его можно применять в строительстве и электроэнергетике в качестве электропроводящего конструкционного материала (дорожные покрытия, тротуары, пешеходные дорожки и др.), а также использовать для изготовления элементов заземляющих устройств и антистатических полов [1-3].

Использование электропроводящего бетона в дорожном полотне будет препятствовать обледенению трассы за счет растапливания ледяной корки без применения каких-либо реагентов. С помощью токопроводящего бетона возможно также возводить взлётно-посадочные полосы аэропортов. Такой бетон может применяться в электроэнергетике для создания опор и фундаментов для контактной сети, обладающих электропроводностью и удельным сопротивлением, достаточным для того, чтобы использовать железобетонные изделия в качестве естественных заземлителей. (рис. 1).



Рис. 1. Возможные варианты применения электропроводящего бетона в строительстве

Если здание оштукатурить данным материалом, он будет защищать электронику от волн, которые идут извне, например, от линий электропередач, проезжающих машин и т.д. [4-6].

Экспериментальная часть

Распространенным составом электропроводящего бетона является: цемент – 20...30 %, песок – 25...45 %, порошкообразный графит – 15...35 %, вода – остальное. Однако, получаемый бетон обладает невысокими эксплуатационными характеристиками, поэтому применяют и другие сырьевые материалы, представленные в табл. 1 [2, 5].

Варианты составов электропроводящего бетона

№ состава	Состав, масс. %							Основные свойства			
	цемент	песок	графит	зола уноса	углеродистый шлам	гиперпластификатор	вода	Предел прочности при сжатии, МПа	Водопоглощение по массе, %	Удельная электропроводность, Ом ⁻¹ ·м ⁻¹	Коэффициент теплопроводности, Вт/м·°С
1	20,0	35,0	35,0	-	-	-	10,0	16,4	10,0	3,5	0,49
2	10,0	19,0	-	13,0	15,8	0,2	42,0	37,2	12,0	5,5	0,53
3	10,8	18,2		13,8	15,0			38,0	13,0	5,0	0,54
4	11,6	17,5		14,6	14,1			39,1	13,0	4,5	0,48
5	12,2	16,8		15,4	13,4			39,4	12,0	3,5	0,56
6	12,7	16,1		16,2	12,8			41,2	13,0	4,5	0,45
7	13,4	15,4		16,9	12,1			43,6	12,0	5,5	0,54
8	13,7	14,7		17,5	11,9			45,8	12,0	6,5	0,52
9	14,0	14,0		18,0	11,8			47,1	12,0	7,0	0,55

Из данной таблицы, мы можем сделать вывод, что состав и пропорции составляющих элементов непосредственно влияют на характеристики затвердевшего бетона. Также мы видим, что наибольшую удельную электропроводность имеет бетон состава №9, содержащий минимальное количество песка и углеродистого шлама и максимальное количество золы уноса.

Содержание влаги в бетоне оказывает влияние на электропроводность, так как вода является хорошим проводником электрического тока. Однако, повышенное содержание воды будет негативно сказываться на показателе морозостойкости материала, что негативно скажется на долговечности используемых конструкций [7, 8].

Многие зарубежные и отечественные исследования в области обеспечения электропроводимости показали, что для придания материалу достаточной электропроводности необходимо применять проводящие частицы, которые имеют удлиненную форму, например различные стержни или волокна. К сожа-

лению, большинство таких материалов имеют достаточно высокую стоимость. Российские исследователи разработали состав электропроводящего бетона на относительно дешевом углеродном волокне, стабилизированном неорганическим поверхностно-активным веществом (рис. 2).

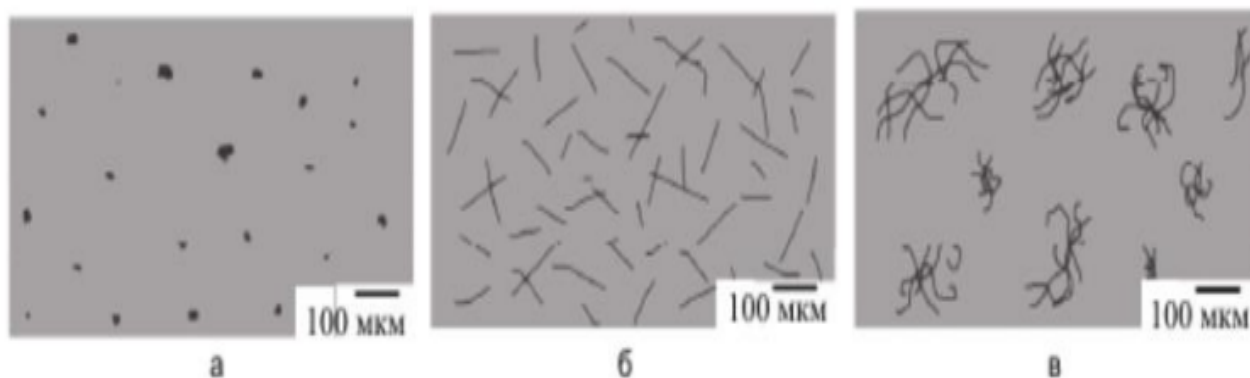


Рис. 2. Схематическое изображение структуры бетона с различными электропроводящими включениями: а) с частицами графита; б) с короткими волокнами; в) с длинными волокнами

Лабораторные образцы электропроводящего бетона с содержанием углеродного волокна, повышают стоимость не более чем на 30 %, имеют класс прочности на сжатие В30 и электропроводность $15 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$. Результаты испытаний показали быстрый и равномерный нагрев от подаваемого источника электричества при обеспечении качественного сочленения электропроводящего бетона и контактного элемента. Скорость нагрева зависит от количества углеродного волокна – чем больше его процентное содержание, тем быстрее нагревается бетон. Так например, бетон с содержанием углерода в количестве 10...12 % прогревается до температуры 50°C за 20 минут.

Полученные характеристики достаточны для практического применения разработанного состава электропроводящего бетона в конструктивных элементах улиц и городских дорог для борьбы с зимней скользкостью [7, 8].

С начала XX века учёные во всем мире начали активно проводить лабораторные эксперименты и натурные испытания по выявлению и определению

комплекса свойств электропроводящего бетона. Так коллектив ученых из США (штат Айова) создали инновационный вид электропроводящего бетона, который можно использовать в качестве дорожного покрытия.

Данное исследование заключалось в том, что на местности были установлены бетонные плиты с размерами $4,6 \times 4,1$ м и толщиной 190 мм. Данные плиты изготавливались из двух слоев: нижний 10-сантиметровый слой состоял из обычного тяжелого бетона, а верхний из специального электропроводящего бетона, в состав которого входили цемент, песок, гравий и углеродное волокно в количестве 1 %. Для нагревания изделий между слоями плит были помещены электроды, которые подключили к сети питания. Имея достаточное сопротивление, верхние слои плит начали нагреваться до температуры, достаточной для расплавления снега и льда (рис. 3). Этот вид электропроводящего бетона имеет перспективу использования в качестве покрытий для взлётно-посадочных полос [2].

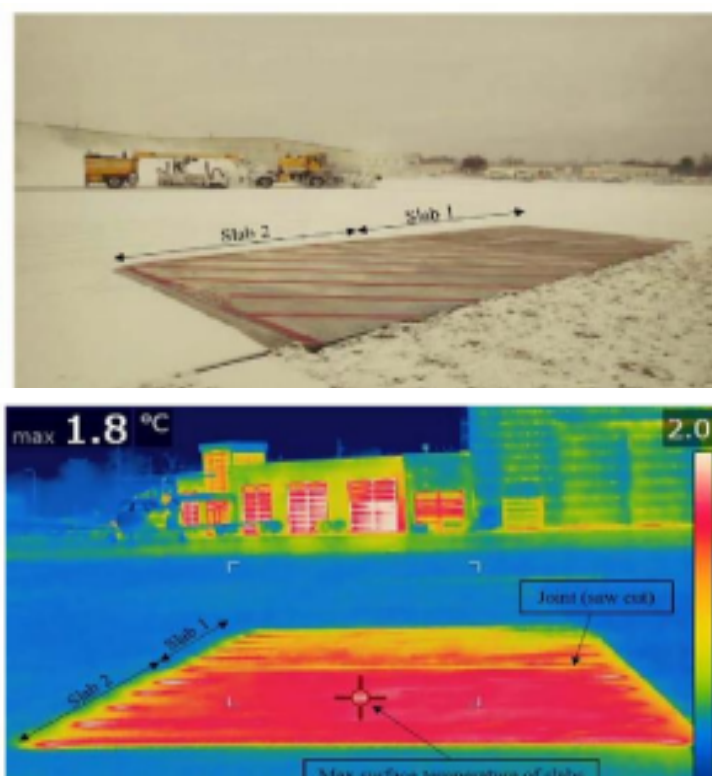


Рис. 3. Внешний вид плит из электропроводящего бетона и картинка тепловых полей, полученная с помощью тепловизора

Результаты и их обсуждение

Проведя поисковую работу, изучив данную тему и проанализировав полученные результаты экспериментов можно сделать выводы о перспективности применения электропроводящего бетона в различных отраслях строительства, что особенно актуально для климатических условий РФ. Этому способствует практически отсутствие конкурентных аналогов среди других строительных изделий. Преимуществами электропроводящего бетона также являются широкая сырьевая база и разнообразие составов, а также высокие физико-механические характеристики материала.

К недостаткам электропроводящего бетона можно отнести сложную рецептуру, состоящую из множества зернистых и волокнистых материалов. К тому же, в некоторых составах, обеспечивающих необходимую электропроводимость, наблюдаются низкие показатели прочности, что существенно ограничивает область применения данного материала. Также можно отметить высокую стоимость некоторых сырьевых материалов, применяемых в составе электропроводящего бетона.

Заключение

Создание бетонов с устойчивыми электрическими характеристиками в широком диапазоне сопротивления при сохранении достаточной механической прочности является важной задачей в области строительного материаловедения.

Электропроводящий бетон можно применить в различных областях строительства, начиная с покрытия дорог и тротуаров, заканчивая сооружением зданий и возведением опор и фундаментов для контактных сетей. Возможно также использование данного материала для антистатических покрытий в помещениях, где существует необходимость предотвращения накопления статического заряда, например, в производственных цехах, складах и лабораториях.

Тем не менее, на сегодняшний день электропроводящий бетон изучен не до конца, что дает возможность дальнейших научных разработок и исследований в данной области.

Список литературы

1. Assem A.A. Hassan. Structural Performance of SelfConsolidating Engineered Cementitious Composite Beams Containing Crumb and Powder Rubber.- Materials Journal . – American Concrete Institute.- p.p.: 167–179. Volume: 117, Issue: 2.
2. E.N. Hertbert, and V. C. Li. (2012). «Self-healing of Engineered Cementitious Composites in the Natural Environment» High Performance Fiber Reinforced Cement Composites, Springer Netherlands, No.6, Vol. 2, 155–162.
3. Пугачев Г. А. Структурно-энергетическое моделирование и управление свойствами в технологии электропроводных бетонов: Дисс.докт техн. наук.-М.- 1990.
4. Семикин П.В. Разработка технологии получения электропроводного бетона (бетэла) методом прессования сухих смесей: Дис.канд. техн. наук.- М.: - 1988.
5. Бернацкий А.Ф. Электроизоляционный бетон. Свойства, технология, применение // Бетон и железобетон в третьем тысячелетии // Труды международной научно-практической конференции. - Ростов-на-Дону: 2000. - С. 81-89.
6. Бернацкий А.Ф. Бетон как электротехнический материал // Современные строительные материалы // Труды научно-технической юбилейной конференции,- Новосибирск: 2000. - С. 87-88.
7. Подъяпольская Е.Ю. Применение электропроводящего бетона в конструктивных элементах городских дорог и улиц для борьбы с зимней наледью / Е.Ю. Подъяпольская, С.М. Дмитриев, В.А. Долженков. — Москва. —Московский автомобильно-дорожный государственный технический университет (МАДИ). – 2019.
8. Миронов, А.А. Электропроводящие материалы на основе углеродных нанотрубок для строительной отрасли / А.А. Миронов, В.А. Пугачев. — Москва: Издательство «Стройиздат», 2019.

References

1. Assem A.A. Hassan. Structural Performance of SelfConsolidating Engineered Cementitious Composite Beams Containing Crumb and Powder Rubber.-

Materials Journal . – American Concrete Institute.- p.p.: 167–179. Volume: 117, Issue: 2.

2. E.N. Hertbert, and V. C. Li. (2012). «Self-healing of Engineered Cementitious Composites in the Natural Environment» High Performance Fiber Reinforced Cement Composites, Springer Netherlands, No.6, Vol. 2, 155–162.

3. Pugachev G. A. Structural-energetic modeling and control of properties in the technology of electrically conductive concrete: Dissertation for Doctor of Technical Sciences. Sci. -M.- 1990.

4. Semikin P.V. Development of technology for producing electrically conductive concrete (betel) by pressing dry mixtures: Ph.D. tech. Sciences. - M.: - 1988.

5. Bernatsky A.F. Electrical insulating concrete. Properties, technology, application // Concrete and reinforced concrete in the third millennium // Proceedings of the international scientific and practical conference, - Rostov-on-Don: 2000. - pp. 81-89.

6. Bernatsky A.F. Concrete as an electrical material // Modern building materials // Proceedings of the scientific and technical anniversary conference, - Novosibirsk: 2000, - pp. 87-88.

7. Podyapolskaya E.Yu. Application of electrically conductive concrete in structural elements of city roads and streets to combat winter ice / E.Yu. Podyapolskaya, S.M. Dmitriev, V.A. Dolzhenkov. - Moscow. —Moscow Automobile and Highway State Technical University (MADI). – 2019.

8. Mironov, A.A. Electrically conductive materials based on carbon nanotubes for the construction industry / A.A. Mironov, V.A. Pugachev— Moscow: Stroyizdat Publishing House, 2019.

Усачев Александр Михайлович – канд. техн. наук, доцент, и.о. заведующего кафедрой Технологии строительных материалов, изделий и конструкций Воронежского государственного технического университета.

Мильниченко Евгения Александровна – студент группы БМСО-222 факультета экономики, менеджмента и информационных технологий Воронежского государственного технического университета.

Телегина Анастасия Владимировна - студент группы БМСО-222 факультета экономики, менеджмента и информационных технологий Воронежского государственного технического университета.

УДК 691.535, 691.542

МНОГОКОМПОНЕНТНЫЕ СМЕСИ ДЛЯ ТЕХНОЛОГИИ БЕЗОПАЛУБОЧНОГО ФОРМОВАНИЯ БЕТОНОВ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ РЕОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

А.А. Мещеряков*, М.А. Гончарова

*Липецкий государственный технический университет,
Российская Федерация, 398055, г. Липецк, ул. Московская, д.30*

**Адрес для переписки: Мещеряков Алексей Андреевич,
e-mail: alekseymesheryakov48@gmail.com*

В статье рассмотрены и изучены основные реологические свойства наполненных многокомпонентных цементных смесей, которые применяются в технологии производства бетонных и железобетонных изделий. Проанализированы особенности проявления реологических свойств широкого класса смесей для технологии безопалубочного формования и представлены результаты экспериментальных исследований реологических свойств модельных систем. Полученные результаты являются исходными данными для создания бетонов с требуемыми реологическими свойствами для технологии безопалубочного формования.

Ключевые слова: многокомпонентные цементные смеси, микронаполнитель, комплексная химическая добавка, фибра, реологические свойства, безопалубочное формование бетона.

MULTICOMPONENT MIXTURES FOR TECHNOLOGY FORMWORK FORMING OF CONCRETE AND THE STUDY OF THEIR RHEOLOGICAL PROPERTIES

A.A. Meshcheryakov*, M.A. Goncharova

Lipetsk State Technical University, Russian Federation, 398055, Lipetsk, Moskovskaya St, 30

**Corresponding author: Alexey A. Meshcheryakov, e-mail: alekseymesheryakov48@gmail.com*

The article discusses and studies the main rheological properties of filled multicomponent cement mixtures, which are used in the production technology of concrete and reinforced concrete products. The features of the manifestation of rheological properties of a wide class of mixtures for the technology of formwork molding are analyzed and the results of experimental studies of the rheological properties of model systems are presented. The results obtained are the initial data for the creation of concretes with the required rheological properties for the technology of formwork molding.

Keywords: multicomponent cement mixtures, microfillers, complex chemical additive, fiber, rheological properties, formwork molding of concrete. formless molding.

Введение

Для технологии безопалубочного формирования бетонов требуются смеси с определенными реологическими свойствами, исследование и понимание закономерностей течения которых имеет огромное значение в технологических процессах перемешивания, транспортирования и, особенно, формирования. От правильного подбора состава смеси зависят однородность, расслаиваемость, формуемость, сохраняемость и другие свойства бетонных смесей, что очень важно как раз для технологии непрерывного безопалубочного формирования.

Основные вопросы реологии цементных паст и бетонных смесей широко изучены и представлены во многих научных и практических трудах. В данных работах были решены сложные научно-технологические задачи, связанные с использованием параметров реологических свойств бетонных смесей, проявляемых в условиях сдвига при воздействии рабочих органов различного технологического оборудования, агрегатов и устройств [1-5]. Вместе с тем, разработанные модели реологического поведения применимы в технологии бетона, которая реализуется в основном при опалубочном способе производства, где формирование и уплотнение смеси происходит в различных формах или опалубках. Если говорить о технологии безопалубочного формирования, то в данном случае реологические свойства бетонных смесей требуют детального и глубокого изучения на модельных и реальных системах. Для этого необходимо создание и исследование таких смесей, которые обладали бы текучестью для возможности

их экструдирования, пластичностью и стабильностью формы после экструдирования, не имели усадки и трещинообразования и обладали определенными сроками схватывания и твердения [6-10].

В наших ранее выполненных исследованиях [11, 12] по разработке составов строительных смесей для безопалубочного формования, установлено, что данные смеси должны быть тиксотропными, то есть уменьшать вязкость при механическом воздействии, а в состоянии покоя – увеличивать. При этом материал должен обладать хорошей пластической прочностью – предел текучести смеси должен быть достаточным, чтобы выдержать нагрузку последующих слоев, например для 3D-печати. В настоящее время существует ряд составов, удовлетворяющих данным требованиям, однако они, как правило, не отличаются высокой прочностью и требуют наличия широкой сырьевой базы, которая может быть недоступна в условиях полевой печати. Как следствие, необходимо расширять спектр строительных составов для 3D-печати, подходящих под вышеназванные критерии, а также удовлетворяющих экономическим показателям применительно к местной сырьевой базе [11-14].

Сложность течения бетонных смесей в процессе безопалубочного формования приводит к необходимости применения классических структурных реологических характеристик. Реализация такого подхода позволяет дать оценку поведению бетонных смесей для технологии безопалубочного формования и её составляющих компонентов в координатах «напряжение сдвига – скорость сдвига» и «напряжение сдвига - эффективная вязкость» [15].

Методы исследования. В нашей работе на основе классических представлений структурно-реологического поведения бетонных смесей и модельных систем [15, 16] исследовались следующие характеристики: предельное напряжение сдвига τ_0 , Па; напряжение сдвига, соответствующее началу разрушения структуры смеси τ_1 , Па; напряжение сдвига, соответствующее предельному разрушению структуры смеси τ_2 , Па; «эффективная» вязкость смеси η_n , Па·с; максимальная η_{max} и минимальная η_{min} величины «эффективной» вязкости, соответствующие не разрушенной и предельно разрушенной структуре смеси.

Исследования реологических характеристик смесей при сдвиге выполнялись с помощью ротационной вискозиметрии на приборе РВ-8м. Принцип работы вискозиметра основан на измерении скорости вращения внутреннего цилиндра (при неподвижном внешнем) под действием определенного веса груза. Основной особенностью прибора является возможность учета донных и концевых эффектов. В ходе эксперимента устанавливались зависимости градиента скорости сдвига и эффективной вязкости от напряжения сдвига.

Сырьевые материалы, применяемые в работе. Для проведения исследований с учетом особенностей и доступности сырья Липецкого региона, были выбраны основные сырьевые компоненты бетона для безопалубочного способа формирования: вяжущее, наполнители, микронаполнители, химическая добавка, армирующий компонент и затворитель.

Вяжущее вещество представлено портландцементом класса ЦЕМ I 42,5Н нормально твердеющим (Н) Подгоренского цементного завода, соответствующим требованиям ГОСТ 31108 и ГОСТ 30515. Удельная поверхность цемента находилась в пределах 300-330 м²/кг, нормальная густота 25-27 %, сроки схватывания: начало - 1 ч 30 мин, конец - 4 ч. Класс прочности на сжатие не ниже 42,5 МПа. Химический и минералогический составы цемента приведены в таблицах 1 и 2.

Таблица 1

Химический состав портландцемента ЦЕМ I 42,5Н

Завод-производитель	Химический состав, масс. %								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	н.о.
ЗАО «Подгоренский цементник» (ЕВРОЦЕМЕНТ групп)	22,49	5,27	4,21	65,21	0,84	2,34	0,53	0,17	2,28

Таблица 2

Минералогический состав цементного клинкера

Завод-производитель	Расчетный минералогический состав клинкера, масс. %			
	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF
ЗАО «Подгоренский цементник» (ЕВРО-ЦЕМЕНТ групп)	61,59	18,82	7,46	12,13

Для разбавления состава цементного теста применялись наполнители – молотый доменный гранулированный шлак Новолипецкого металлургического комбината и зола-уноса Липецкой ТЭЦ-2. Помол шлака осуществлялся до удельной поверхности частиц равной 400-450 м²/кг. Зерновой состав молотого шлака представлен в таблице 3, химический состав в таблице 4.

Таблица 3

Зерновой состав молотого шлака

Размер частиц, мкм	< 0,05	< 1,0	< 2,0	< 3,0	< 4,0	< 5,0	< 10,0	< 20,0	< 50,0	< 100,0
Содержание частиц, %	0,0	5,3	12,4	18,1	22,4	25,9	43,6	68,4	99,8	100,0

Таблица 4

Химический состав доменного гранулированного шлака

Содержание, %							
SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MnO	CaO	MgO	SO ₃	TiO ₂
38,6	8,6	0,7	1,1	42,0	7,2	0,1-1,5	не обнаружено

Применяемая в исследованиях зола-уноса представляла собой тонкодисперсный порошок с удельной поверхностью 380 м²/кг. Химический состав золы-уноса представлен в таблице 5.

Таблица 5

Химический состав золы-уноса Липецкой ТЭЦ-2

Содержание, %								
SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO+Fe ₂ O ₃	Na ₂ O+K ₂ O	CaO	MgO	SO ₃	TiO ₂	п.п.п.
50,0	39,3	4,6	1,1	2,7	0,5	0,1	1,4	2,5

В работе использовались микронаполнители: микрокремнезем и метакаолин. Применялся микрокремнезем конденсированный уплотненный (МКУ-85), насыпной плотностью 470 кг/м^3 , удельной поверхностью - $9000 \text{ м}^2/\text{кг}$ АО «Хохольского завода сухих смесей» по ГОСТ Р 58894. Метакаолин ($\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$) – аморфный алюмосиликат, который является гидравлически активной добавкой для цементных систем. Частицы метакаолина имеют пластинчатую форму, что обуславливает их высокую удельную поверхности (до $30000 \text{ м}^2/\text{кг}$) при размере 1-5 мкм. В наших исследованиях применялся метакаолин высокоактивный белый (ВМК-45), ООО «СИНЕРГО», Челябинская обл.

В качестве химической добавки применялась комплексная добавка российского производства «Полипласт Таргет» (ЗАО «Полипласт») – многофункциональная пластифицирующая добавка для бетонов с эффектом воздуховлечения, состоящая из смеси эфиров поликарбоксилатов и воздухововлекающих компонентов. По своим техническим свойствам добавка «Полипласт Таргет» отвечает требованиям к добавкам по ГОСТ 24211 и ГОСТ 30459. Добавка «Полипласт Таргет» представляет собой водный раствор светло-коричневого цвета с плотностью $1030\text{-}1100 \text{ кг/м}^3$ и pH водного раствора не менее 4. Дозировка добавки составляет 1,5-2,5 % от массы цемента.

В качестве армирующего компонента использовалась полипропиленовая фибра с длиной волокон 10-12 мм, толщина 12 мкм. Применение фибры позволяет в формуемых безопалубочным способом изделиях полностью заменить металлическую арматуру без снижения прочности изделия, предотвратить появление усадочных трещин.

Затворитель. Для исследований применялась техническая вода, удовлетворяющая требованиям ГОСТ 23732. Водородный показатель воды $\text{pH}=7,14$, окисляемость не более 15 мг/л . Вода не содержит химических соединений и примесей, солей, сульфатов, хлоридов и взвешенных и других частиц, которые могут повлиять на сроки схватывания, скорость твердения, прочность, морозостойкость и другие свойства бетонной смеси и бетона.

Результаты исследования реологических свойств модельных систем.

Сначала исследовались модельные двухкомпонентные системы «цемент-вода» и «наполнитель-вода». Установлено, что классические закономерности течения упруго-вязко-пластичных тел наблюдается и в исследуемых обводненных системах (рис. 1). На исследуемых реологических кривых отмечается наличие участков с максимальной величиной «эффективной» вязкости, её снижения при дальнейшем увеличении напряжения сдвига и достижения минимальной величины «эффективной» вязкости при разрыве сплошности систем.

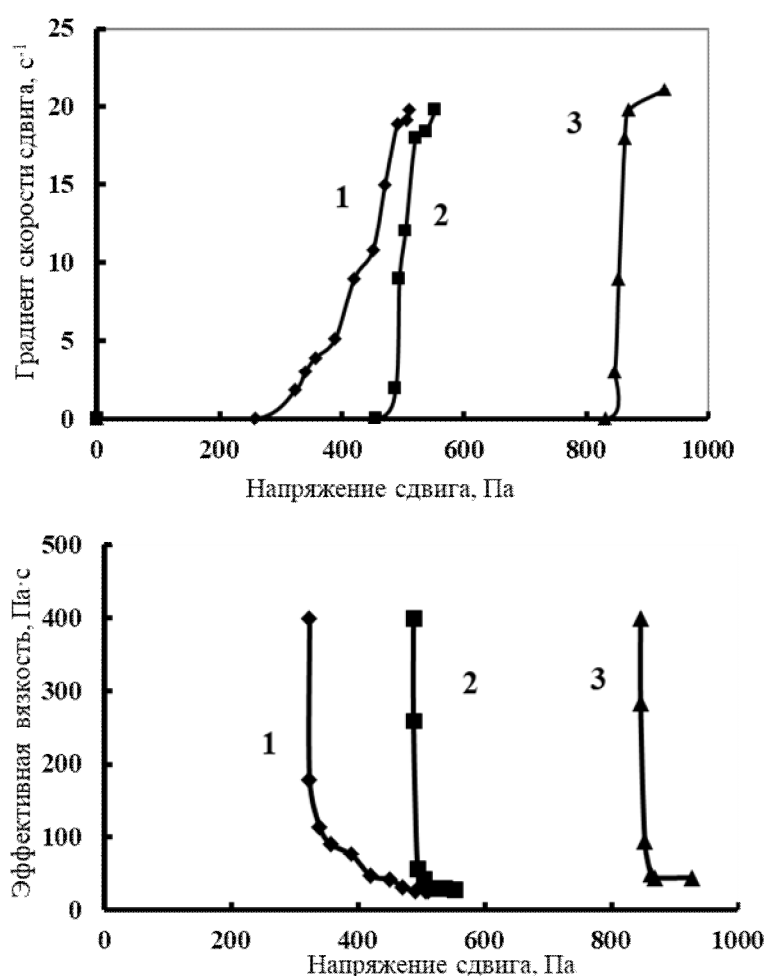


Рис. 1. Влияние вида твердой фазы на реологические свойства обводненной системы: 1 - «цемент - вода», $S_{уд}=300 \text{ м}^2/\text{кг}$, $B/T=0,28$; 2 - «молотый шлак - вода», $S_{уд} = 450 \text{ м}^2/\text{кг}$, $B/T=0,28$; 3 - «зола - вода», $S_{уд} = 380 \text{ м}^2/\text{кг}$, $B/T=0,30$

Установлено, что при применении цемента и наполнителей, представленных молотым шлаком и золой-уноса, основные реологические характеристики обводненных дисперсных систем меняются в широких диапазонах. Например, предельное напряжение сдвига τ_0 увеличивается с 261 Па для системы «цемент-вода» до 830 Па для системы «зола-вода». «Эффективная» вязкость $\eta_{n \min}$ для данных систем изменяется от 25,9 Па·с до 47,9 Па·с.

Данные исследования были выполнены при В/Т-отношении, равным 0,28-0,3, которое является близким к значениям нормальной густоты цементного теста. Но система «зола-вода» при такой степени обводнения является практически несвязанной и трудно укладываемой, из-за того, что частицы золы имеют более развитую и шероховатую поверхность твердой фазы. Для системы «зола-вода» с удельной поверхностью частиц золы $S_{уд} = 380 \text{ м}^2/\text{кг}$ рекомендованы большие значения водотвердого отношения $V/T = 0,36-0,4$.

Далее определялись реологические свойства обводненных трехкомпонентных систем «цемент-наполнитель-вода» и «цемент-микронаполнитель-вода». В качестве наполнителей исследовались: молотый шлак с удельной поверхностью частиц $S_{уд}=450 \text{ м}^2/\text{кг}$, содержанием 10, 15 и 20 % в составе вяжущего и зола-уноса $S_{уд}=380 \text{ м}^2/\text{кг}$, содержанием 10, 20 и 30 % в составе вяжущего. Микронаполнитель в исследованиях был представлен микрокремнеземом $S_{уд}=9000 \text{ м}^2/\text{кг}$ и метакаолином $S_{уд}=30\,000 \text{ м}^2/\text{кг}$. Дозировки микронаполнителей в составе вяжущего были рекомендованы с учетом ранее выполненных наших исследований и ряда других работ и составляли 5, 10 и 15 % для микрокремнезема и 2, 5 и 8 % для метакаолина, соответственно [3, 10, 11].

Полученные экспериментальные реологические кривые для исследуемых систем представлены на рис. 2-5.

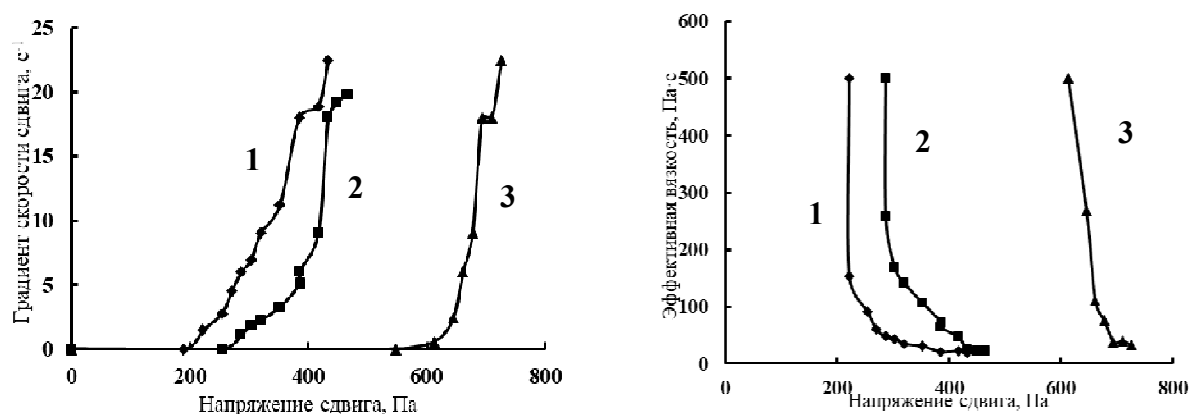


Рис. 2. Влияние вида и количества наполнителя на реологические свойства системы «цемент - молотый шлак - вода» при $V/T=0,28$ с содержанием шлака в составе вяжущего: 1 - 10 %; 2 - 15 %; 3 - 20 %

Результаты исследования, представленные на рис. 2-5, для систем «цемент-наполнитель-вода» и «цемент-микронаполнитель-вода» хорошо коррелируются с классическими механизмами течения обводненных дисперсных систем. Но, следует отметить, что не смотря на общую схожесть проявления реологических свойств, структура и структурные перестройки, происходящие при сдвиге в данных системах, существенно отличаются. Введение в систему наполнителей и микронаполнителей значительно увеличивает предельное напряжение сдвига и вязкость обводненных наполненных цементных паст и приводит к росту их водопотребности, но носит нелинейный характер.

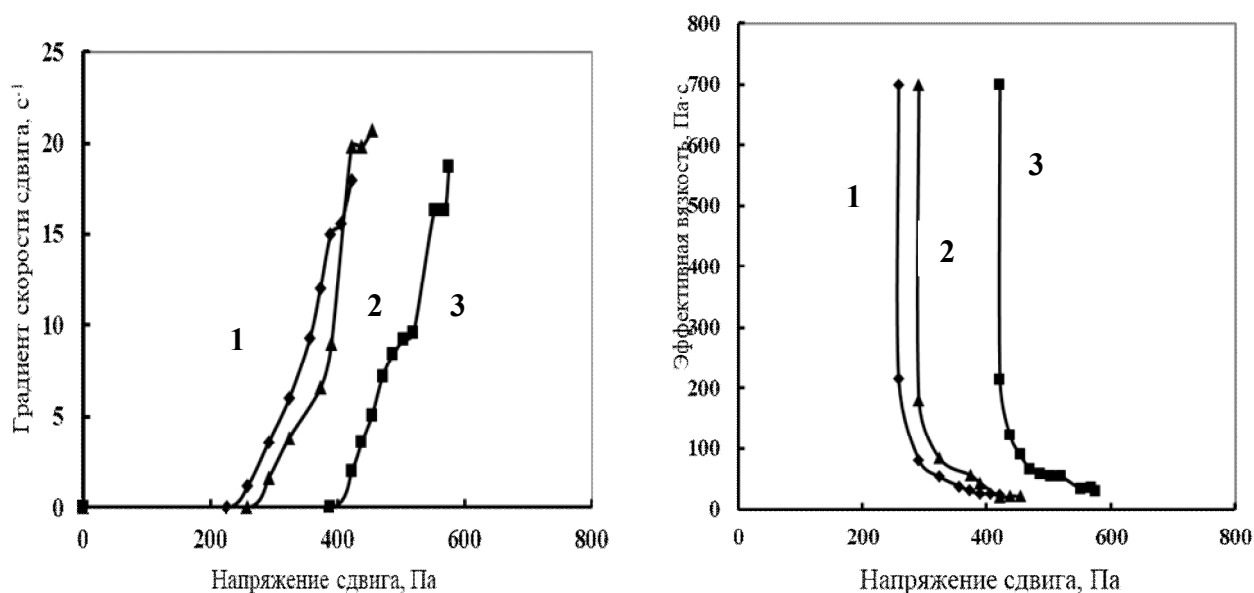


Рис. 3. Влияние вида и количества наполнителя на реологические свойства системы «цемент - зола - вода» при $V/T=0,36$ с содержанием золы в составе вяжущего: 1 - 10 %; 2 - 20 %; 3 - 30 %

Так, величина предельного напряжения сдвига для цементной системы с микрокремнеземом при 5 % содержании составляет 383 Па, при 10 % - 551 Па, а при 15 % - 2120 Па. С увеличением концентрации кремнезема также возрастает и величина «эффективной» вязкости с 7,3 до 19,1 Па·с (рис. 4). Данные изменения объясняются тем, что в системах с более тонкодисперсными частицами твердой фазы значительно возрастают силы внутреннего сцепления за счет действия межмолекулярных и адгезионных сил, сил капиллярного стяжения, что приводит к образованию достаточно прочных связей, устойчивых к деформации сдвига. Цементные системы с содержанием золы-уноса и микрокремнезема трудно перемешиваются и требуют увеличения водосодержания до $V/T=0,36-0,4$ для получения равноподвижных систем.

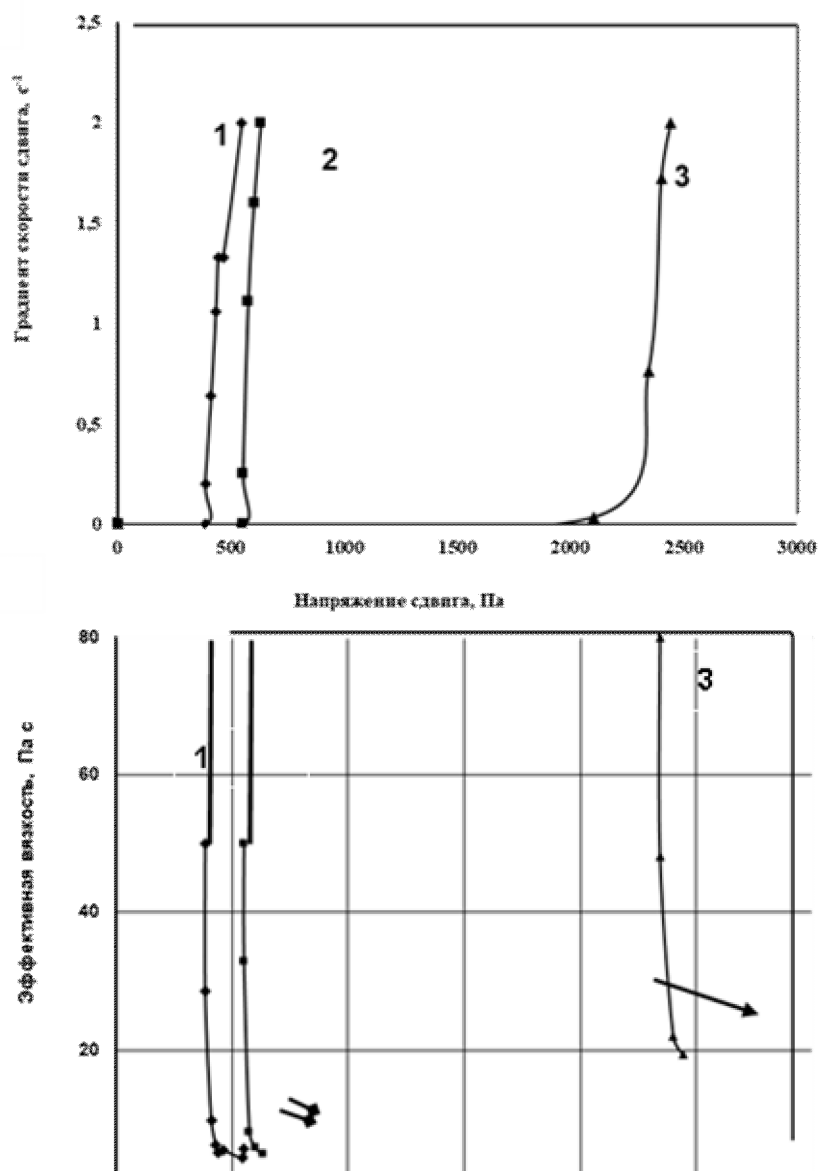


Рис. 4. Влияние вида и количества микронаполнителя на реологические свойства системы «цемент – микрокремнезем – вода» при $V/T=0,4$ с содержанием микрокремнезема в составе вяжущего: 1 - 5 %; 2 - 10 %; 3 - 15 %

Введение метакеолина дозировкой 2 % в составе вяжущего незначительно увеличивает вязкость систем, а при дальнейшем повышении концентрации до 5 и 8 % оказывает разжижающий эффект. Это объясняется строением частиц метакеолина, которые имея пластинчатую форму, играют роль центров скольжения и уменьшают внутренне трение между частицами в обводненной цементной системе.

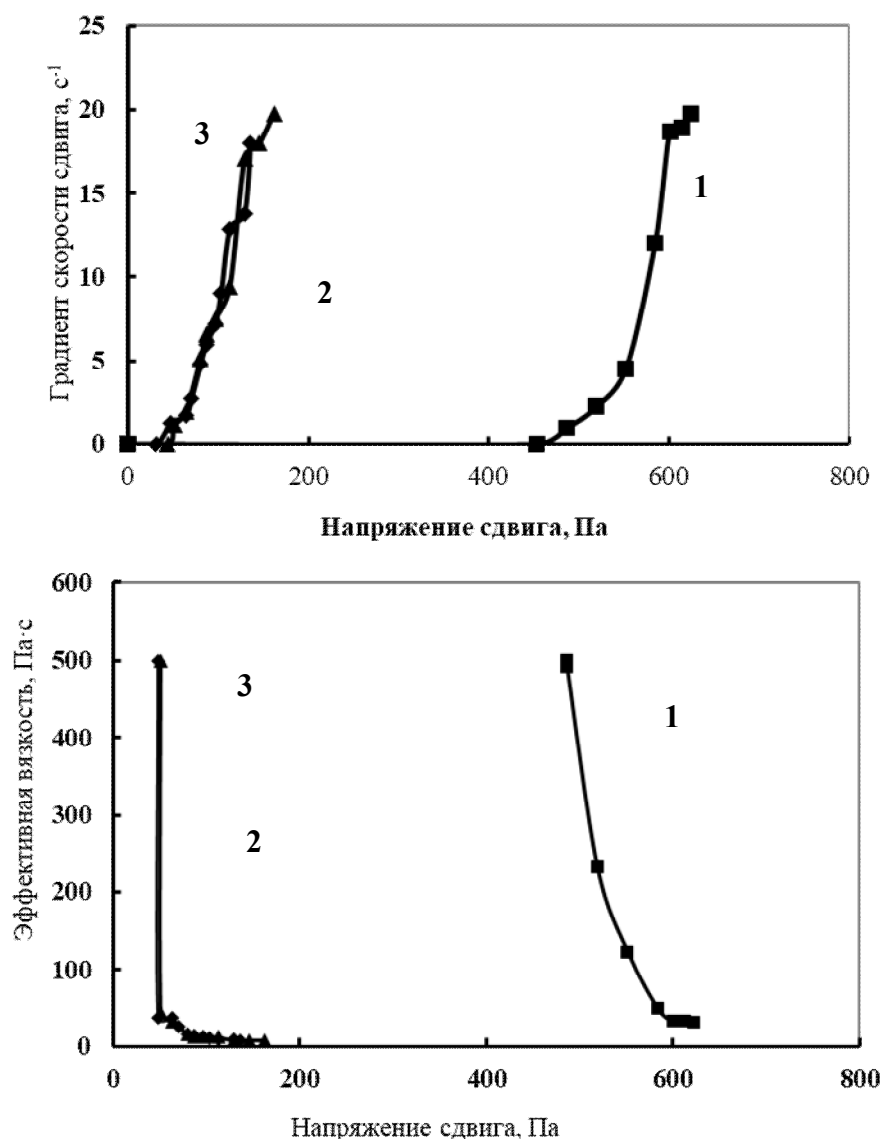


Рис. 5. Влияние вида и количества микронаполнителя на реологические свойства системы «цемент – метакраин – вода» при $V/T=0,35$ с содержанием метакраина в составе вяжущего: 1 - 2 %; 2 - 5 %; 3 - 8 %

Увеличение концентрации молотого шлака, золы-уноса и микрокремнезема в цементных системах выше исследуемых дозировок, приводит к резкому снижению связанности систем, затрудняет их перемешивание, транспортирование и формование, и требует значительного повышения V/T -отношения. Изученные составы с повышенным содержанием наполнителей и микронаполнителей имеют высокие значения предельного напряжения сдвига (τ_0 более 500 Па)

и «эффективной» вязкости ($\eta_{n \min}$ более 100 Па·с). Из данных «жестких» смесей невозможно изготовить изделия методом безопалубочного формования. При малом содержании наполнителей и микронаполнителей смеси теряют форму-устойчивость, становятся текучими и расплываются даже при малом водосо-держании и незначительном внешнем воздействии. Предельное напряжения сдвига τ_0 таких систем 5-20 Па, а «эффективная» вязкость η_n находится в диа-пазоне 2-18 Па·с. Такие «подвижные» цементные смеси также невозможно формовать методом экструзии при безопалубочном формовании.

Для регулирования значений предельного напряжения сдвига и «эффе-ктивной» вязкости и получения удобоформуемых наполненных цементных си-стем в них вводилась комплексная химическая добавка «Полипласт Таргет» с пластифицирующим и воздухововлекающим эффектами. Применение ком-плексной добавки позволило существенно оптимизировать отмеченные значе-ния показателей реологических свойств наполненных цементных систем. Так, в цементной системе с содержанием 5 % микрокремнезема предельное напряже-ние сдвига за счет введения добавки (2,0 % от массы цемента) снизилось в 5 раз. Снижение «эффективной» вязкости с введением комплексной добавки ме-нее значительно. Для наполненной цементной системы с содержанием микро-кремнезема 5 и 10 % происходит снижение «эффективной» вязкости примерно в 1,5 раза (рис. 6).

Положительное влияние комплексной добавки подтверждаются результа-тами изменения реологических характеристик и для других наполненных це-ментных систем. Особенно это важно для многокомпонентных систем «цемент-наполнитель-микронаполнитель-вода» (рис. 6). Установлено, что для системы «цемент-шлак-зола-микрокремнезем-метакаолин-добавка-вода» наилучшие ре-зультаты по влиянию на реологические параметры τ_0 и $\eta_{эфф \min}$ достигнуты при использовании добавки «Полипласт Таргет» дозировкой 1,5 и 2,0 % от массы цемента. Для данной системы предельное напряжение сдвига снижается с 466 до 107 Па, минимальная «эффективная» вязкость с 38,1 до 14,5 Па·с.

Введение комплексной добавки «Полипласт Таргет» дозировкой 2,0 % от

массы цемента должно давать положительный эффект и в процессе непрерывного безопалубочного формования бетонной смеси. В этом случае за счет пластифицирующего эффекта обеспечивается улучшение процесса экструзии, а воздухововлекающее действие добавки способствует сохранению формоустойчивости изделий после формования.

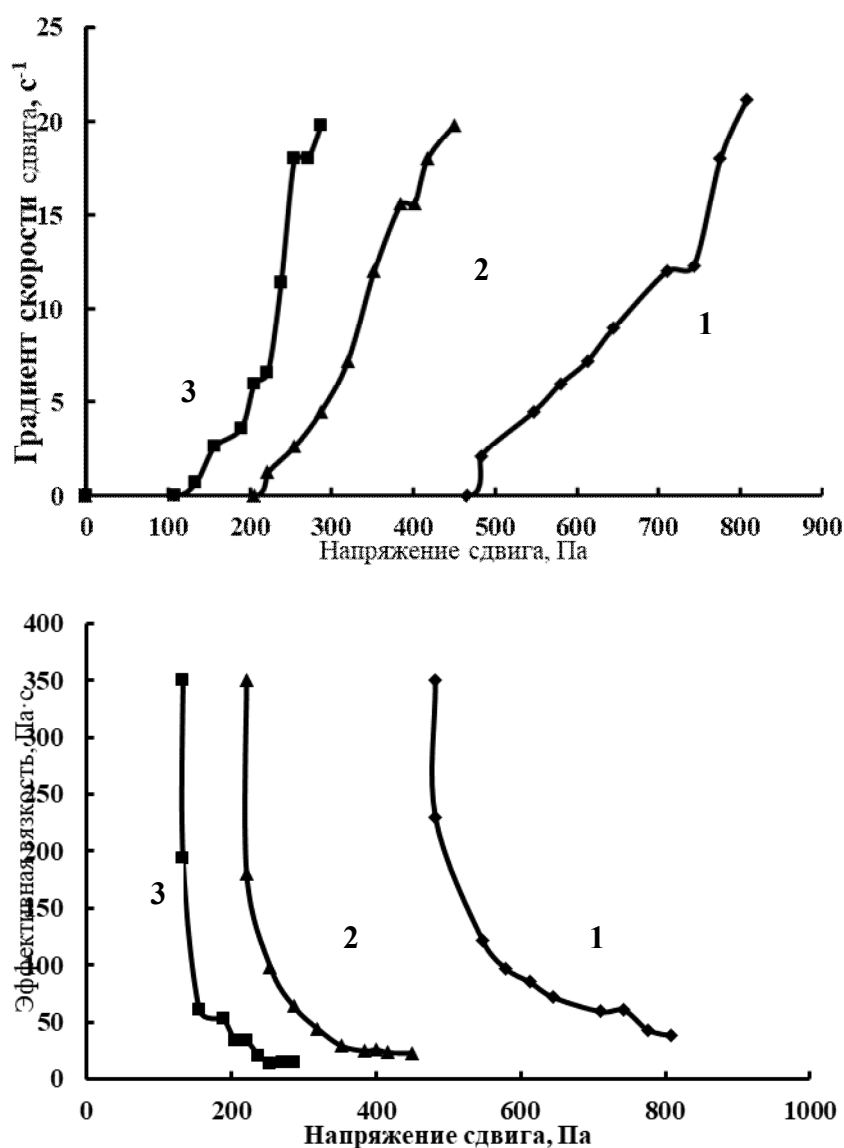


Рис. 6. Влияние добавки «Полипласт Таргет» на реологические свойства системы «цемент - молотый шлак - зола - микрокремнезем - метакраин - вода» при В/Т=0,32: 1 - без добавки; 2 - с добавкой 1,5 %; 3 - с добавкой 2,0 %

На следующем шаге исследования выявлялись зависимости реологических свойств системы «цемент-наполнитель-микронаполнитель-вода-добавка-фибра» с содержанием фибры от 0,5 до 10,0 % в составе смеси. Исследования

позволили оценить влияние армирующего компонента в составе цементного теста, содержащего наполнители, микронаполнители и добавку, на реологические свойства наполненной многокомпонентной системы (рис. 7).

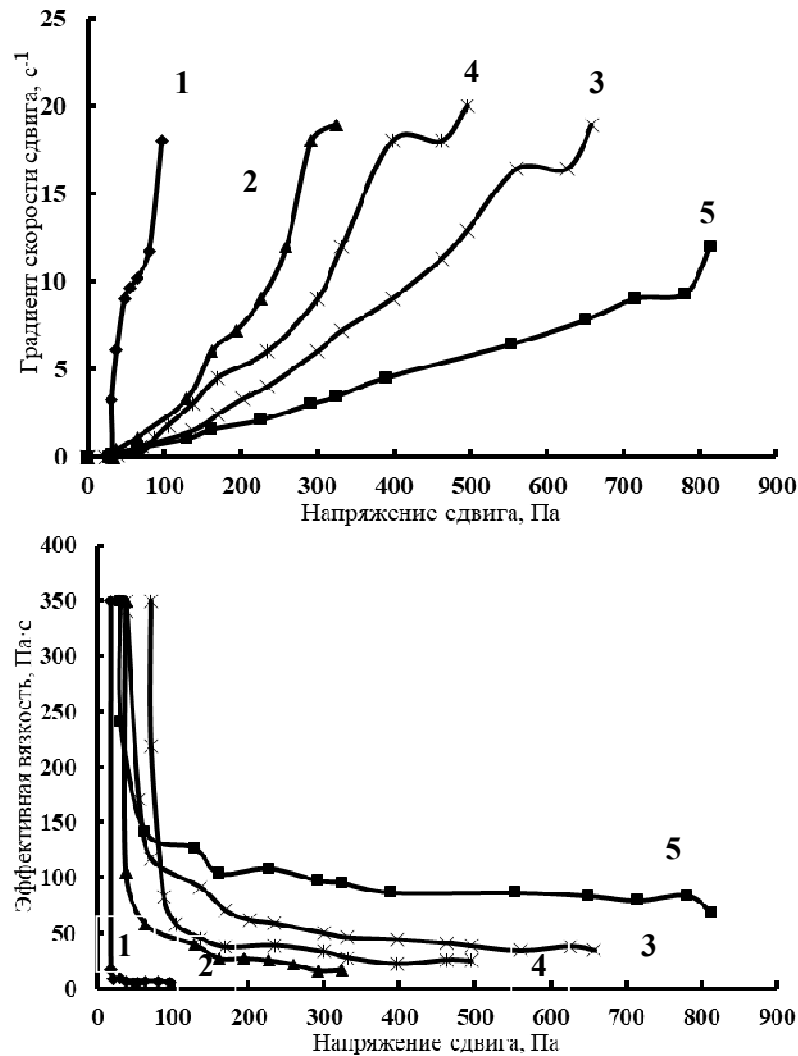


Рис. 7. Влияние дозировки фибры на реологические свойства системы «цемент - молотый шлак - зола - микрокремнезем - метакраин - добавка - вода» при $B/T=0,32$: 1 - фибры 0,5 % в составе смеси; 2 - тоже 1 %; 3 - 2,5 %; 4 - 5 %; 5 - 10 %

По результатам данных исследований, отмечаем, что введение фибры снижает предельное напряжение сдвига в 1,5-3,5 раза, с 107 Па для наполненной цементной системы без фибры до 30-72 Па для систем с разным содержанием армирующего компонента. При этом наблюдаются незначительные изменения τ_0 в зависимости от дозировки фибры (0,5 или 10 %). Можно утверждать, что фибра в

цементной системе при сдвиге играет роль центров скольжения и сдвиговые деформации происходят при меньших значениях предельного напряжения сдвига (рис. 7). Вместе с тем, полипропиленовое волокно повышает пластичность и связанность систем, что проявляется в значительном росте «эффективной» вязкости. Так, например, для наполненной многокомпонентной цементной системы без фибры значение минимальной «эффективной» вязкости составляет 14,5 Па·с; при добавлении в смесь фибры 0,5 % $\eta_{эфф\ min}$ снижается до 8,9 Па·с, а при дальнейшем увеличении дозировки армирующего компонента до 1,0 % и более «эффективная» вязкость постепенно возрастает с 21,6 до 86,6 Па·с.

Таким образом, дисперсное армирование совместно с комплексной добавкой для исследуемых систем «цемент-наполнитель-микронаполнитель-добавка-фибра-вода» позволяет регулировать реологические показатели в широком пределе.

Обобщенные данные по исследованию основных реологических свойств обводненных систем представлены в таблице 6.

Таблица 6

Основные реологические характеристики исследуемых систем

Вид системы	В/Т-отношение	Напряжение сдвига, Па			«Эффективная» вязкость, Па·с	
		предельное напряжение сдвига, τ_0	соответствующее началу разрушения структуры, τ_1	соответствующее предельному разрушению структуры, τ_2	$\eta_{эфф\ max}$	$\eta_{эфф\ min}$
двухкомпонентные системы						
«цемент-вода»	0,28	261	265	506	~ 400	26,0
«молотый шлак-вода»	0,28	460	487	552	~ 400	28,0
«зола-вода»	0.30	830	846	927	~ 400	48.0

Вид системы		В/Т-отношение	Напряжение сдвига, Па			«Эффективная» вязкость, Па·с	
			предельное напряжение сдвига, τ_0	соответствующее началу разрушения структуры, τ_1	соответствующее предельному разрушению структуры, τ_2	$\eta_{эфф\ max}$	$\eta_{эфф\ min}$
цементные системы с наполнителем							
«цемент-шлак-вода» со шлаком в составе вяжущего	10 %	0,28	189	193	417	~ 500	21,4
	15 %	0,28	254	286	466	~ 500	23,4
	20 %	0,28	548	612	726	~ 500	39,5
«цемент-зола-вода» с золой в составе вяжущего	10 %	0,36	225	234	421	~ 700	22,1
	20 %	0,36	261	291	454	~ 700	43,3
	30 %	0,36	388	411	574	~ 700	54,1
цементные системы с микронаполнителем							
«цемент-микрокремнезем-вода» с микрокремнеземом в составе вяжущего	5 %	0,4	383	390	540	>1000	7,3
	10 %	0,4	551	560	615	>1000	7,4
	15 %	0,4	2120	2340	2430	>1000	19,1
«цемент-метакаолин-вода» с метакаолином в составе вяжущего	2 %	0,35	454	487	623	~ 500	31,5
	5 %	0,35	61	64	162	~ 500	15,6
	8 %	0,35	51	54	146	~ 500	11,9
системы с комплексной добавкой «Полипласт Таргет»							
«цемент-вода-добавка» с добавкой от массы цемента	0 %	0,32	156	164	417	~ 150	22,1
	1,5 %	0,32	29	42	222	~ 150	18,5
	2,0 %	0,32	8	10	235	~ 150	10,9
«цемент-микрокремнезем-вода-добавка» микрокремнезема 5 % в составе вяжущего с добавкой от массы цемента	0 %	0,4	383	390	540	>1000	7,3
	1,5 %	0,4	360	-	462	~ 500	5,1
	2,0 %	0,4	76	-	237	~ 500	4,2

Вид системы		В/Т-отношение	Напряжение сдвига, Па			«Эффективная» вязкость, Па·с	
			предельное напряжение сдвига, τ_0	соответствующее началу разрушения структуры, τ_1	соответствующее предельному разрушению структуры, τ_2	$\eta_{эфф\ max}$	$\eta_{эфф\ min}$
«цемент-шлак-зола-вода-добавка» золы 20 %, шлака 15 % в составе вяжущего с добавкой от массы цемента	0 %	0,32	59	75	238	~ 120	15,7
	1,5 %	0,32	16	-	205	~ 120	9,6
	2,0 %	0,32	3	-	140	~ 120	8,3
«цемент-шлак-зола-микрокремнезем-метакаолин-вода-добавка» золы 20 %, шлака 15 %, микрокремнезема 5 %, метакаолина 5 % в составе вяжущего с добавкой от массы цемента	0 %	0,32	466	-	808	~ 350	38,1
	1,5 %	0,32	205	218	449	~ 350	23,2
	2,0 %	0,32	107	133	287	~ 350	14,5
системы с комплексной добавкой «Полипласт Таргет» и фиброй							
«цемент-шлак-зола-микрокремнезем-метакаолин-вода-добавка-фибра» золы 20 %, шлака 15 %, микрокремнезема 5 %, метакаолина 5 % в составе вяжущего, добавки 2 % от массы цемента с фиброй в составе смеси	0,5 %	0,32	31	-	97	~ 350	8,9
	1,0 %	0,32	39	44	325	~ 350	21,6
	2,5 %	0,32	40	50	658	~ 350	22,1
	5,0 %	0,32	72	80	462	~ 350	38,4
	10 %	0,32	30	-	780	~ 350	86,6

Заключение

В ходе исследований реологических свойств наполненных цементных систем, установлено, что варьирование видами и количественным содержанием наполнителя и микронаполнителя (отличающихся природой происхождения и дисперсностью), дозировкой химической добавки и армирующего волокна дает возможность регулировать реологические параметры смесей в широком диапазоне. Так, предельное напряжение сдвига τ_0 в исследуемых системах может изменяться от 3,0 до 2120 Па, «эффективная» вязкость $\eta_{эфф\ min}$ - от 4,2 до 54,1 Па·с. Если говорить о других реологических характеристиках, то отмечаем, что напряжение сдвига, соответствующее началу разрушения структуры τ_1 , напряжение сдвига, соответствующее предельному разрушению структуры τ_2 и максимальная «эффективная» вязкость $\eta_{эфф\ max}$ тоже изменяются в широком диапазоне. Так, например, τ_1 имеет значения от 10 до 2340 Па, τ_2 – от 97 до 2430 Па, и $\eta_{эфф\ max}$ – от 150 до более 1000 Па·с (см. таблицу 6).

При этом следует отметить, что многокомпонентные цементные системы с химической добавкой и фиброй, которые удовлетворяют критериям оптимизации для технологии безопалубочного формования содержат золы-уноса не более 20 %, молотого шлака до 15 %, микрокремнезема 5 % и метаксаолина 5 % в составе вяжущего, химической добавки «Полипласт Таргет» 2,0 % от массы цемента и полипропиленовой фибры от 1,0 до 5,0 % в составе смеси. При таком составе наполненной цементной системы в ней сохраняется связанность и отсутствуют трещины, показатели минимальной «эффективной» вязкости находятся в пределах 40-50 Па·с, предельное напряжения сдвига лежит в диапазоне 50-200 Па.

Полученные в работе экспериментальные данные о влиянии состава многокомпонентных наполненных цементных систем на их реологические характеристики являются определяющими факторами для получения бетонных смесей с требуемыми реологическими показателями, исходя из условий их формирования безопалубочным методом.

Список литературы

1. Ахвердов И.Н. Теоретические основы бетоноведения. Минск: Вышэйшая школа, 1991. 187 с.
2. Савинов О.А., Лавринович Е.В. Вибрационная техника уплотнения и формования бетонных изделий. Ленинград: Стройиздат, 1986. 280 с.
3. Чернышов Е.М., Славчева Г.С., Артамонова О.В. Управление реологическими и конструкционными свойствами цементного камня при наномодифицировании // Нанотехнологии в строительстве. 2016. Т.8. №6. С. 87-101.
4. Thomas J.J., Jennings H.M. A colloidal interpretation of chemical aging of the C-S-H gel and its effects on the properties of cement paste // Cement and Concrete Research. 2006. № 36(1). P. 30-38.
5. Roussel N. Steady and transient flow behaviour of fresh cement pastes // Cement and Concrete Research. 2005. V. 35 (9). P. 1656-1664.
6. Разработка строительной смеси для 3D-печати / А.О. Торшин [и др.] // Успехи в химии и химической технологии. 2018. Т. 32. № 2 (198). С. 164-166.
7. Швецов Н.В. Бетоны для железобетонных ограждений, сооружаемых методом скользящей опалубки: автореф. дис. канд. техн. наук: 05.23.05. М., 2012. 25 с.
8. Гуляева Е.В. Реотехнологические характеристики пластифицированных цементно-минеральных дисперсных суспензий и бетонных смесей для производства эффективных бетонов: автореф. дис. канд. техн. наук: 05.23.05. Пенза. 2012. 24 с.
9. Состав и реологические свойства формовочных смесей на композиционном гипсовом вяжущем / Н.В. Чернышева [и др.] // Строительные материалы. 2021. № 8. С. 45-52.
10. Славчева Г.С., Артамонова О.В. Реологическое поведение дисперсных систем для строительной 3D-печати: проблема управления и возможности арсенала «нано» // Нанотехнологии в строительстве: научный интернет-журнал. 2018. Т. 10. № 3. С. 107-122.
11. Мещеряков А.А., Гончарова М.А. Выбор оптимального компонентно-

го состава бетона для технологии безопалубочного формования // Сборник научных трудов V Международной научно-практической конференции «Современные проблемы материаловедения». Липецк, 2024. С. 467-472.

12. Разработка составов строительных смесей для аддитивных технологий / Б.А. Бондарев [и др.] // Известия вузов. Строительство. 2021. № 11. С. 55-63.

13. Зиганшина Л.В. Мелкозернистые бетоны в технологии аддитивного производства (3D-печати): автореф. дисс. канд. техн. наук: 2.1.5. Казань. 2022. 20 с.

14. Денисова Ю.В. Аддитивные технологии в строительстве // Строительные материалы и изделия. 2018. Т. 1. №3. С. 33-42.

15. Рейнер М. Реология: М.: Наука, 1965. 224 с.

16. Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии. Л.: Химия, 1974. 352 с.

References

1. Ahverdov I.N. Theoretical foundations of concrete science. Minsk: Visheishya school, 1991. P. 187.

2. Savinov O.A., Lavrinovich E.V. Vibration technology of compaction and molding of concrete products. Leningrad: Stroyizdat, 1986. P. 280.

3. Chernishov E.M., Slavcheva G.S., Artamonova O.V. Management of rheological and structural properties of cement stone during nanomodification // Nanotechnology in construction. 2016. T.8. N.6. Pp. 87-101.

4. Thomas J.J., Jennings H.M. A colloidal interpretation of chemical aging of the C-S-H gel and its effects on the properties of cement paste // Cement and Concrete Research. 2006. N.36(1). Pp. 30-38.

5. Roussel N. Steady and transient flow behaviour of fresh cement pastes // Cement and Concrete Research. 2005. N. 35 (9). P. 1656-1664.

6. Development of a building mix for 3D printing / A.O. Torshin [et al.] // Successes in chemistry and chemical technology. 2018. T. 32. N.2 (198). Pp. 164-166.

7. Shvedov N.V. Concretes for reinforced concrete fences constructed by the sliding formwork method: abstract of the thesis of the cand. of techn. scien.: 05.23.05. M., 2012. P. 25.

8. Gulyaeva E.V. Rheotechnological characteristics of plasticized cement-mineral dispersed suspensions and concrete mixtures for the production of effective concretes: abstract of the thesis of the cand. of techn. scien.: 05.23.05. Penza. 2012. P. 24.
9. Composition and rheological properties of molding mixtures on a composite gypsum binder / N.V. Chernysheva [et al.] // Building materials. 2021. № 8. Pp. 45-52.
10. Slavcheva G.S., Artamonova O.V. Rheological behavior of dispersed systems for construction 3D printing: the problem of management and capabilities of the arsenal of «nano» // Nanotechnology in construction: scientific online journal. 2018. T. 10. N.3. Pp. 107-122.
11. Meshcheryakov A.A., Goncharova M.A. Choosing the optimal component composition of concrete for the technology of formwork molding // Collection of scientific papers of the V International Scientific and practical Conference «Modern problems of materials science». Lipetsk, 2024. Pp. 467-472.
12. Development of compositions of building mixes for additive technologies / B.A. Bondarev [et al.] // Izvestiya vuzov. Construction. 2021. N. 11. Pp. 55-63.
13. Ziganshina L.V. Fine-grained concretes in additive manufacturing technology (3D-printing): abstract of the thesis of the cand. of techn. scien.: 2.1.5. Kazan. 2022. P. 20.
14. Denisova Yu.V. Additive technologies in construction // Building materials and products. 2018. T. 1. N. 3. Pp. 33-42.
15. Rayner M. Rheology: M.: Nauka, 1965. P. 224.
16. Friedrichsberg D.A. Course of colloidal chemistry. Leningrad: Chemistry, 1974. P. 352.

Мещеряков Алексей Андреевич – аспирант кафедры строительного материаловедения и дорожных технологий Липецкого государственного технического университета

Гончарова Маргарита Александровна – советник РААСН, д-р техн. наук, профессор, зав. кафедрой строительного материаловедения и дорожных технологий Липецкого государственного технического университета

УДК 004.85:606:57.089.3

**ОПТИМИЗАЦИЯ 3D-БИОПЕЧАТИ С ПРИМЕНЕНИЕМ
МАШИННОГО ОБУЧЕНИЯ: АНАЛИЗ ИЗОБРАЖЕНИЙ
ДЛЯ ПРОЕКТИРОВАНИЯ СКАФФОЛДОВ И ВЫБОРА
МАТЕРИАЛОВ**

***А.И. Отченашенко^{1*}, В.В. Корнеева², И.С. Чернышев³,
У.В. Алексеенко⁴***

¹ *Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ» (Московский инженерно-физический институт),*

Российская Федерация, 115409, г. Москва, Каширское ш., д. 31

² *Воронежский государственный технический университет,*

Российская Федерация, 394006, г. Воронеж, ул. 20-летия Октября, д. 84

³ *Воронежский государственный университет, Российская Федерация,
394018, г. Воронеж, Университетская площадь, д. 1*

⁴ *Московский государственный технический университет им Н.Э. Баумана,
Российская Федерация, 105005, г. Москва, ул. 2-я Бауманская, д. 5*

**Адрес для переписки: Отченашенко Александр Иванович, e-mail: alot.zte@gmail.com*

3D-биопечать представляет собой перспективную технологию в области тканевой инженерии, позволяющую создавать сложные биологические структуры для применения в медицине. В данной работе представлен комплексный подход к оптимизации процесса 3D-биопечати, направленный на совершенствование проектирования тканевых каркасов и выбора материалов. Исследование основано на анализе наборов изображений с помощью алгоритмов машинного обучения для прогнозирования оптимальных условий печати. Разрабо-

танная модель валидирована компьютерным моделированием для двух типов тканей - хрящевой и кожной. Результаты показывают достаточную эффективность предложенного подхода в предсказании параметров биопечати, обеспечивающих механическую прочность и структурную целостность создаваемых конструкций. Особое внимание уделено применению методов кластерного анализа и метода главных компонент для обработки изображений биопечатных конструкций. Разработанный подход демонстрирует потенциал для минимизации количества физических экспериментов и оптимизации процесса биопечати, что открывает новые перспективы в области тканевой инженерии и регенеративной медицины.

Ключевые слова: 3D-биопечать, машинное обучение, компьютерное моделирование, тканевая инженерия, анализ изображений, тканевые каркасы.

OPTIMIZING 3D BIOPRINTING USING MACHINE LEARNING: IMAGE ANALYSIS FOR SCAFFOLD DESIGN AND MATERIAL SELECTION

A.I. Otchenashenko^{1*}, V.V. Korneeva², I.S. Chernyshev³, U.V. Alekseenko⁴

¹*National Research Nuclear University "MEPhI" (Moscow Engineering Physics Institute), Russian Federation, 115409, Moscow, Kashirskoe sh., 31*

²*Voronezh State Technical University, Russian Federation, 394006, Voronezh, 20-letiiia Oktiabria st., 84*

³*Voronezh State University, Russian Federation, 394018, Voronezh, Universitetskaya Square, 1*

⁴*Bauman Moscow State Technical University, Russian Federation, 105005, Moscow, 2nd Baumanskaya str., 5*

**Corresponding author: Alexander I. Otchenashenko, e-mail: alot.zte@gmail.com*

3D bioprinting is a promising technology in the field of tissue engineering, allowing the creation of complex biological structures for use in medicine. This paper presents a comprehensive approach to optimizing the 3D bioprinting process, aimed at improving the design of fabric frames and the choice of materials. The research is based on the analysis of image sets using machine learning algorithms to predict optimal printing conditions. The developed model is validated by computer modeling for two types of tissues - cartilage and skin. The results show that the proposed approach is sufficiently effective in predicting the parameters of bioprinting, ensuring the mechanical strength and structural integrity of the structures being created. Special attention is paid to the

application of cluster analysis methods and the principal component method for image processing of bioprinted structures. The developed approach demonstrates the potential to minimize the number of physical experiments and optimize the bioprinting process, which opens up new perspectives in the field of tissue engineering and regenerative medicine.

Key words: 3D bioprinting, machine learning, computational modelling, tissue engineering, image analysis, tissue scaffolds.

Введение

Тканевая инженерия за последнее десятилетие достигла значительного прогресса в разработке методов создания искусственных тканей и органов [1, 2]. Одним из наиболее перспективных направлений в этой области является технология 3D-биопечати, которая позволяет создавать сложные биологические структуры с высокой точностью и возможностью индивидуализации под конкретные медицинские задачи [3, 4].

Несмотря на значительный потенциал, процесс 3D-биопечати сталкивается с рядом проблем, связанных с выбором и учетом множества параметров. Ключевыми факторами, определяющими успех процесса, являются проектирование тканевого каркаса, выбор материалов и настройка параметров печати. Каждый из этих факторов может критически влиять на структурную целостность и функциональность создаваемой ткани.

В последние годы машинное обучение показало себя как мощный инструмент для решения сложных оптимизационных задач в различных областях науки и техники [5, 6]. Применение методов машинного обучения в области 3D-биопечати открывает определенные возможности в анализе больших наборов данных и выявлении оптимальных параметров печати [7, 8]. В то время как существующие подходы к оптимизации биопечати часто основываются на трудоемких экспериментальных методах проб и ошибок, наше исследование предлагает автоматизированный подход на основе анализа изображений и кластеризации данных, что существенно отличает его от предыдущих работ в данной области.

Использование накопленных экспериментальных данных и результатов компьютерного моделирования позволяет обучать алгоритмы и прогнозировать наиболее эффективные условия биопечати конкретного типа ткани. Научная новизна данного исследования заключается в разработке комплексного подхода, интегрирующего методы кластерного анализа и метод главных компонент для эффективной обработки изображений биопечатных конструкций, что не было в достаточной мере исследовано в предыдущих работах.

Материалы и методы

Исследование было структурировано в виде последовательных этапов, включающих сбор и предварительную обработку данных, разработку и обучение модели машинного обучения, настройку среды моделирования с последующим проведением симуляций и валидацию полученных результатов.

В качестве исходных данных использовались наборы изображений биопечатных конструкций, полученных с различными параметрами печати. База данных содержала 1000 изображений биопечатных конструкций, сопровождаемых сопутствующей информацией о параметрах печати и информацией о механических свойствах и структурной целостности образцов. Предварительная обработка данных включала масштабирование изображений до единого размера 256x256 пикселей, удаление шумов и артефактов, стандартизацию яркости и контраста, а также кодирование категориальных переменных и нормализацию числовых параметров [9, 10].

В рамках исследования были применены различные методы машинного обучения. Для определения оптимального числа кластеров при группировке схожих образцов использовался метод локтя, результаты которого представлены на рисунке 1. Как видно из графика, оптимальное число кластеров составило 3. Метод главных компонент (РСА) применялся для снижения размерности данных, выделения наиболее значимых характеристик изображений и визуализации распределения данных в пространстве признаков.

Результаты применения PCA в трехмерном пространстве показаны на рисунке 2, что позволило наглядно визуализировать группировку данных и выявить основные тенденции в наборе изображений.

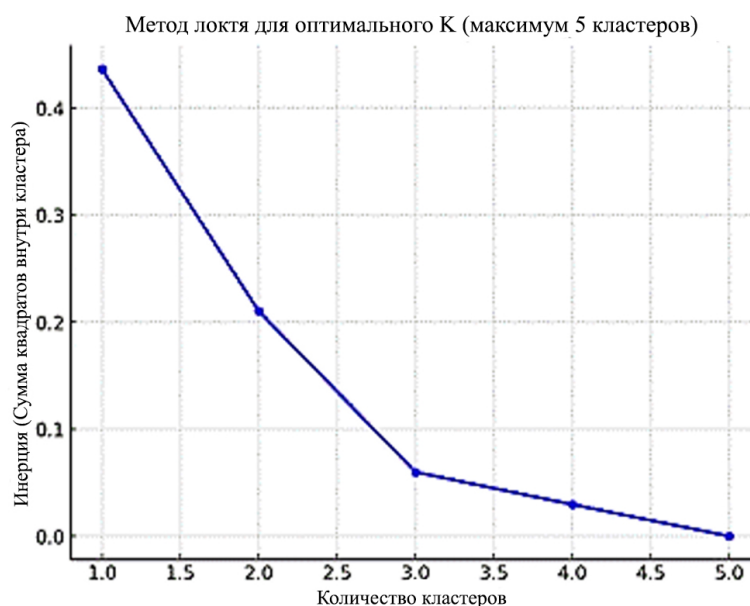


Рис. 1. Определение оптимального количества кластеров методом локтя для анализа биопечатных конструкций

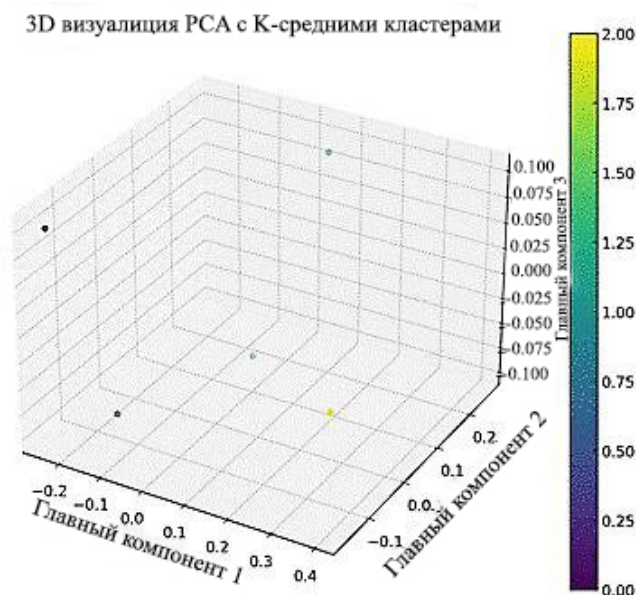


Рис. 2. Трехмерная визуализация распределения данных биопечатных образцов в пространстве главных компонент с K-средними кластерами

Для количественной оценки степени сходства между различными биопечатными конструкциями был проведен анализ попарной корреляции между изображениями, представленный на рисунке 3.

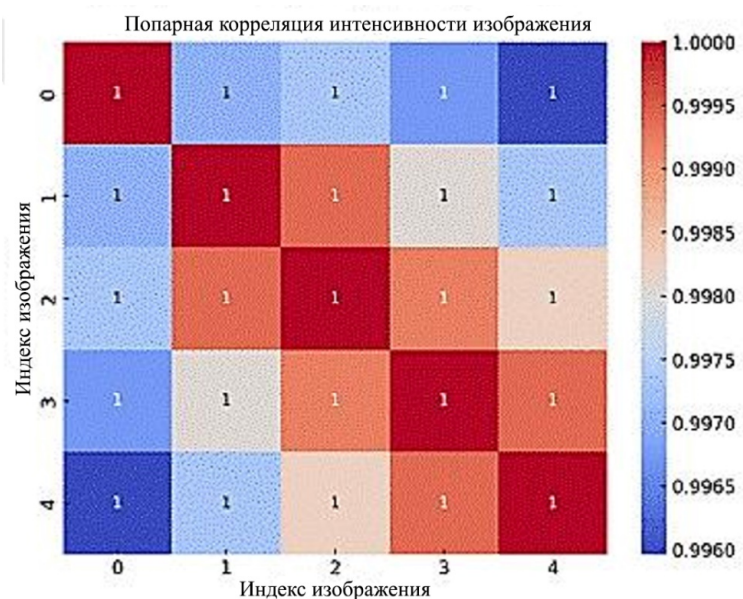


Рис. 3. Матрица попарной корреляции интенсивности изображений биопечатных конструкций

Кластерный анализ, реализованный методом K-means с использованием трех кластеров, подтвержденных методом локтя, представлен на рисунке 4, что наглядно демонстрирует распределение образцов и положение центров кластеров.

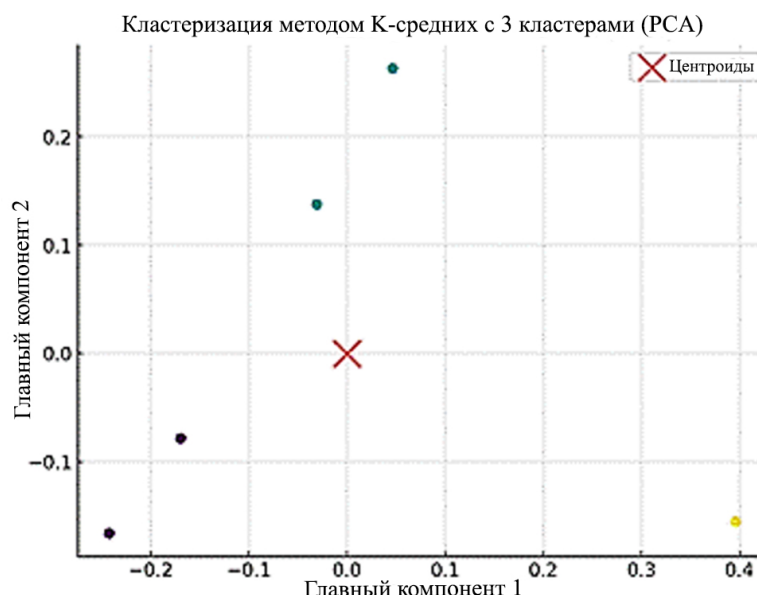


Рис. 4. Двумерная проекция результатов кластеризации методом

К-средних с тремя кластерами в пространстве первых двух главных компонент

Для обоснования результатов было использовано компьютерное моделирование с применением специализированного программного обеспечения [11, 12]. COMSOL Multiphysics применялся для моделирования механических свойств, ANSYS - для симуляции процесса биопечати, а Python с библиотеками TensorFlow и Scikit-learn - для реализации алгоритмов машинного обучения. Параметры моделирования охватывали механические характеристики материалов, условия печати, геометрические параметры тканевых каркасов и характеристики клеточной среды.

Эффективность модели оценивалась с помощью комплекса метрик (MAE, RMSE, R^2 , коэффициент корреляции Пирсона), показавших высокую точность прогнозирования. Средняя абсолютная ошибка (MAE) при предсказании механических свойств составила 0.087 МПа для модуля Юнга и 0.093 МПа для предела прочности конструкций. Среднеквадратичная ошибка (RMSE) находилась в пределах 0.112 МПа, что свидетельствует о высокой точности прогнозирования. Коэффициент детерминации (R^2) достиг значения 0.923, указывая на сильную корреляцию между предсказанными и фактическими значениями параметров.

При оценке структурной целостности напечатанных конструкций модель продемонстрировала способность предсказывать пористость с точностью до 94.2% и равномерность распределения материала с погрешностью не более 3.8%. Проверка результатов проводилась путем сравнения прогнозов модели с результатами компьютерных симуляций в COMSOL Multiphysics. Коэффициент корреляции Пирсона между предсказанными и симулированными параметрами составил 0.891 с уровнем статистической значимости $p < 0.001$, что подтверждает высокую достоверность прогнозов и крайне малую вероятность случайного характера выявленной корреляции.

Устойчивость модели к вариациям входных параметров проверялась путем внесения случайных отклонений в диапазоне $\pm 15\%$ от номинальных значений. При этом точность прогнозирования снижалась не более чем на 7.3%, что свидетельствует о хорошей устойчивости модели. Анализ результатов проводился с использованием специализированного программного обеспечения ParaView 5.10 для трехмерного отображения и Origin Pro 2024 для статистического анализа. Примененный комплексный подход позволил подтвердить высокую надежность и достоверность полученных результатов, что особенно важно для последующего практического применения разработанной модели в области тканевой инженерии.

Анализ результатов на независимой тестовой выборке, составляющей 20% от общего объема данных, показал сохранение достаточно высокой точности прогнозирования: $MAE = 0.092$ МПа, $RMSE = 0.118$ МПа, $R^2 = 0.918$, что подтверждает отсутствие переобучения модели и её способность к обобщению на новых данных.

Заключение

В результате проведенного исследования была разработана и успешно протестирована система оптимизации 3D-биопечати на основе методов машинного обучения. Применение комплексного подхода, сочетающего анализ изображений, кластеризацию данных и компьютерное моделирование,

позволило создать эффективный инструмент для прогнозирования оптимальных параметров медицинской биопечати.

Основные результаты исследования демонстрируют высокую эффективность разработанной методологии [1, 10]. Анализ набора из 1000 изображений биопечатных конструкций с помощью метода главных компонент и кластерного анализа позволил выявить ключевые закономерности в структуре создаваемых тканевых каркасов. Полученные результаты показывают высокую корреляцию между предсказанными и фактическими параметрами печати, что подтверждается данными компьютерного моделирования.

Особенно важным достижением является возможность минимизации количества физических экспериментов при разработке новых протоколов биопечати [3, 11]. Использование методов машинного обучения в сочетании с компьютерным моделированием позволяет значительно сократить время и ресурсы, необходимые для оптимизации параметров печати, сохраняя при этом высокую точность прогнозирования результатов [2, 12].

Разработанный подход имеет широкие перспективы применения в области тканевой инженерии и регенеративной медицины [4, 7]. Возможность быстрой оптимизации параметров печати для различных типов тканей открывает новые возможности для создания персонализированных тканеинженерных конструкций с улучшенными механическими и биологическими свойствами [5, 6, 8].

Дальнейшие исследования в этом направлении могут включать расширение базы данных изображений, совершенствование алгоритмов машинного обучения и интеграцию дополнительных параметров в модель прогнозирования. Особый интерес представляет возможность адаптации разработанной методологии для оптимизации биопечати более сложных тканевых структур и органоидов.

Основной вклад данного исследования заключается в создании воспроизводимой методологии анализа изображений для оптимизации параметров 3D-биопечати, что существенно сокращает путь от разработки до

практического применения тканеинженерных конструкций в регенеративной медицине. Предложенный подход может стать фундаментом для развития персонализированных методов биопечати тканей и органов, что является одним из ключевых направлений современной медицины.

Список литературы

1. Sohier H. et al. Improving simulation specification with MBSE for better simulation validation and reuse //Systems Engineering. – 2021. – Т. 24. – №. 6. – С. 425-438.
2. You S. et al. High cell density and high-resolution 3D bioprinting for fabricating vascularized tissues //Science advances. – 2023. – Т. 9. – №. 8. – С. eade7923.
3. Murphy S. V., Atala A. 3D bioprinting of tissues and organs //Nature biotechnology. – 2014. – Т. 32. – №. 8. – С. 773-785.
4. Отченашенко А.И., Корнеева В.В., Кузьменко Р.В., Сукачев А.И., Данилова В.А. Перспективы и проблемы внедрения искусственного интеллекта в медицинские подразделения федеральной службы исполнения наказаний // Вестник Воронежского института ФСИН России. – 2024. – №. 2. – С. 97-102.
5. Lee A. et al. 3D bioprinting of collagen to rebuild components of the human heart //Science. – 2019. – Т. 365. – №. 6452. – С. 482-487.
6. Отченашенко А. И., Корнеева В. В., Букша М. С. Обзор современных методов лечения периимплантита с использованием имплантов, имеющих антимикробную модификацию поверхности // Химия, физика и механика материалов. – 2023. – №. 1. – С. 80-94.
7. Отченашенко А. И., Корнеева В. В., Букша М. С. Анализ воздействия электростимуляции на восстановление хрящевой ткани // Химия, физика и механика материалов. – 2023. – №. 2. – С. 121-134.
8. Отченашенко А. И., Корнеева В. В., Торосян М. С. Перспективы открытия новых материалов с помощью искусственного интеллекта // Химия, физика и механика материалов. – 2023. – №. 4. – С. 27-36.

9. Отченашенко А. И., Корнеева В. В., Букша М. С. Сосудистые сети в биосовместимых гидрогелях //Химия, физика и механика материалов. – 2021. – №. 4. – С. 106-123.
10. Mohammadrezaei D. et al. Cell viability prediction and optimization in extrusion-based bioprinting via neural network-based Bayesian optimization models //Biofabrication. – 2024. – Т. 16. – №. 2. – С. 025016.
11. Отченашенко А. И., Корнеева В. В., Букша М. С. Динамическая электростимуляция зрительной коры как способ вернуть зрение //Химия, физика и механика материалов. – 2020. – №. 4. – С. 94-111.
12. Freeman S. et al. Bioink formulation and machine learning-empowered bioprinting optimization //Frontiers in Bioengineering and Biotechnology. – 2022. – Т. 10. – С. 913579.
13. Отченашенко А. И., Корнеева В. В., Букша М. С. Обзор нейрокомпьютерного интерфейса, который считывает сигналы мозга напрямую //Химия, физика и механика материалов. – 2019. – №. 4. – С. 120-140.

References

1. Sohier H., Lamothe P., Guermazi S., Yagoubi M., Menegazzi P., Maddaloni A. Improving simulation specification with MBSE for better simulation validation and reuse // Systems Engineering. – 2021. – Vol. 24. – No. 6. – pp. 425-438.
2. You S., Xiang Y., Hwang H.H., Berry D., Kiratitanaporn W., Guan J., Yao E.J., Tang M., Zhong Z., Ma X., Wangpraseurt D., Sun Y., Lu T.-Y., Chen S. High cell density and high-resolution 3D bioprinting for fabricating vascularized tissues // Science Advances. – 2023. – Vol. 9. – No. 8. – p. eade7923.
3. Murphy S.V., Atala A. 3D bioprinting of tissues and organs // Nature Biotechnology. – 2014. – Vol. 32. – No. 8. – pp. 773-785.
4. Otchenashenko A.I., Korneeva V.V., Kuzmenko R.V., Sukachev A.I., Danilova V.A. Prospects and problems of implementing artificial intelligence in

medical units of the Federal Penitentiary Service // Bulletin of the Voronezh Institute of the Federal Penitentiary Service of Russia. – 2024. – No. 2. – pp. 97-102.

5. Lee A., Hudson A.R., Shiowski D.J., Tashman J.W., Hinton T.J., Yerneni S., Bliley J.M., Campbell P.G., Feinberg A.W. 3D bioprinting of collagen to rebuild components of the human heart // Science. – 2019. – Vol. 365. – No. 6452. – pp. 482-487.

6. Otchenashenko A.I., Korneeva V.V., Buksha M.S. Review of modern methods of treating peri-implantitis using implants with antimicrobial surface modification // Chemistry, Physics and Mechanics of Materials. – 2023. – No. 1. – pp. 80-94.

7. Otchenashenko A.I., Korneeva V.V., Buksha M.S. Analysis of the effect of electrical stimulation on cartilage tissue recovery // Chemistry, Physics and Mechanics of Materials. – 2023. – No. 2. – pp. 121-134.

8. Otchenashenko A.I., Korneeva V.V., Torosyan M.S. Prospects for discovering new materials using artificial intelligence // Chemistry, Physics and Mechanics of Materials. – 2023. – No. 4. – pp. 27-36.

9. Otchenashenko A.I., Korneeva V.V., Buksha M.S. Vascular networks in biocompatible hydrogels // Chemistry, Physics and Mechanics of Materials. – 2021. – No. 4. – pp. 106-123.

10. Mohammadrezaei D., Podina L., De Silva J., Kohandel M. Cell viability prediction and optimization in extrusion-based bioprinting via neural network-based Bayesian optimization models // Biofabrication. – 2024. – Vol. 16. – No. 2. – p. 025016.

11. Otchenashenko A.I., Korneeva V.V., Buksha M.S. Dynamic electrical stimulation of the visual cortex as a way to restore vision // Chemistry, Physics and Mechanics of Materials. – 2020. – No. 4. – pp. 94-111.

12. Freeman S.R., Calabrò S., Williams R.D., Jin S., Ye K. Bioink formulation and machine learning-empowered bioprinting optimization // Frontiers in Bioengineering and Biotechnology. – 2022. – Vol. 10. – p. 913579.

13. Otchenashenko A.I., Korneeva V.V., Buksha M.S. Review of a neurocomputer interface that reads brain signals directly // Chemistry, Physics and Mechanics of Materials. – 2019. – No. 4. – pp. 120-140.

Отченашенко Александр Иванович – аспирант кафедры компьютерных медицинских систем Национального исследовательского ядерного университета «МИФИ» (Московский инженерно-физический институт)

Корнеева Валерия Владиславовна – канд. техн. наук, доцент кафедры химии и химической технологии материалов Воронежского государственного технического университета

Чернышев Илья Сергеевич – магистр кафедры физики полупроводников и микроэлектроники Воронежского государственного университета

Алексеев Ульяна Викторовна – магистрант кафедры лазерных и оптико-электронных систем Московского государственного технического университета имени Н.Э. Баумана

Научное издание

ХИМИЯ, ФИЗИКА И МЕХАНИКА МАТЕРИАЛОВ

Выпуск № 1(44), 2025

Научный журнал

В авторской редакции

*Дата выхода в свет: 31.03.2025.
Формат 60×84 1/8. Бумага писчая.
Усл. печ. л. 16,7. Уч.-изд. л. 12,7.
Тираж 25 экз. Заказ № 58
Цена свободная*

ФГБОУ ВО «Воронежский государственный технический университет»
394006 Воронеж, ул. 20-летия Октября, 84

Отпечатано: отдел оперативной полиграфии издательства ВГТУ
394006 Воронеж, ул. 20-летия Октября, 84