



ISSN 2587-9006

Воронежский государственный
технический университет

Химия, физика и механика
материалов

НАУЧНЫЙ ЖУРНАЛ

ISSN 2587-9006

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

**ХИМИЯ, ФИЗИКА И МЕХАНИКА
МАТЕРИАЛОВ**

НАУЧНЫЙ ЖУРНАЛ

- ЮБИЛЕИ
- ЭЛЕКТРОХИМИЯ
- МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ. СТРОИТЕЛЬНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ
- БИОНЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
- БИБЛИОГРАФИЯ. РЕЦЕНЗИИ. ХРОНИКА
- ПЕРСОНАЛИИ

Выпуск № 3 (30), 2021

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
Ответственный секретарь – канд. техн. наук, доц. О.Б. Кукина

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 профессора Н.Е. Жуковского и Ю.А. Гагарина»); д-р техн. наук, проф. В.В. Белов (г. Тверь, ТвГТУ); д-р техн. наук, проф. С.С. Глазков (г. Воронеж, ВГТУ); д-р физ.-мат. наук, проф. П.А. Головинский (г. Воронеж, ВГТУ); д-р хим. наук, проф. А.В. Калач (г. Воронеж, ВИ ФСИН); д-р техн. наук, проф. В.Я. Манохин (г. Воронеж, ВГТУ); д-р техн. наук, проф. В.Я. Мищенко (г. Воронеж, ВГТУ); д-р техн. наук, проф. Л.В. Моргун (г. Ростов-на-Дону, ДГТУ); д-р техн. наук, проф. Г.В. Несветаев (г. Ростов-на-Дону, ДГТУ); д-р техн. наук, проф. К.К. Полянский (г. Воронеж, Воронежский филиал РЭУ им. Г.В. Плеханова); д-р техн. наук, проф. Ю.В. Пухаренко (г. Санкт-Петербург, СПбГАСУ); д-р техн. наук, проф. Ш.М. Рахимбаев (г. Белгород, БГТУ им. В.Г. Шухова); д-р хим. наук, проф. Г.В. Славинская (г. Воронеж, ВГТУ); д-р физ.-мат. наук, проф. О.В. Стогней (г. Воронеж, ВГТУ); д-р техн. наук, проф. А.А. Трещев (г. Тула, ТулГУ); д-р физ.-мат. наук, проф. М.В. Шитикова (г. Воронеж, ВГТУ); д-р техн. наук, проф. В.П. Ярцев (г. Тамбов, ТГТУ).

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. 6419
тел.: (473) 2369350, (473)2717617
E-mail: chemistry@vgasu.vrn.ru, lgkkn@rambler.ru

© ФГБОУ ВО «Воронежский государственный технический университет», 2021

СОДЕРЖАНИЕ

ЮБИЛЕИ

Рудаков О.Б., Золотухин С.Н., Небольсин В.А., Панфилов Д.В.
Юбилей Кукиной Ольги Борисовны..... 4

ЭЛЕКТРОХИМИЯ

Славинская Г.В., Куренкова О.В.
Оценка влияния слабых электролитов на удельное электрическое сопротивление воды.... 6

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ. СТРОИТЕЛЬНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ

Барабаш А.Д., Перцев В.Т., Барабаш Д.Е.
Теплофизические характеристики радиационно-стойких композитов..... 23

Корабельников М.В., Баранов Е.В.
Анализ влияния способов формования (уплотнения) на структуру и свойства арболита.... 33

Шабловский Я.О.
Сонохимия водно-цементных систем 43

Фиговский О.Л., Штейнбок А.З., Кукина О.Б.
Технология 3D-печати в строительстве..... 58

БИОНЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Отченашенко А.И., Корнеева В.В., Букиша М.С.
Восстановление зубной эмали за счет биомиметической минерализации..... 73

БИБЛИОГРАФИЯ. РЕЦЕНЗИИ. ХРОНИКА

Рудаков О.Б.
О монографии О. Фиговского и О. Пенского «Люди и роботы» 97

ПЕРСОНАЛИИ

Рудаков О.Б., Козлов В.А., Небольсин В.А., Панфилов Д.В.
Памяти профессора Глазкова Сергея Сергеевича..... 99

Артамонова О.В., Мищенко В.Я., Проскурин Д.К., Рудаков О.Б., Славчева Г.С.
Чернышов Евгений Михайлович: выдающийся учёный и талантливый руководитель..... 103

ЮБИЛЕИ

Юбилей Кукиной Ольги Борисовны



Ведущему доценту кафедры химии и химической технологии материалов ВГТУ, ответственному секретарю нашего журнала, кандидату технических наук Ольге Борисовне Кукиной 27 сентября 2021 г. исполнилось 50 лет.

В 1994 году О.Б. Кукина закончила Воронежский госуниверситет, получив диплом по специальности химик направления «Аналитическая химия».

В 2002 г. защитила диссертацию на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.23.05 – Строительные материалы и изделия в Воронежском государственном архитектурно-строительном университете. В Воронежском государственном архитектурно-строительном университете работала с 1 сентября 1997 г. в должности ассистента, старшего преподавателя, доцента. В настоящее время занимает должность доцента кафедры химии и химической технологии материалов ВГТУ.

За время многолетнего добросовестного труда Кукина О.Б. проявила высокое профессиональное мастерство, достигла успехов в науке. Кукина О.Б. является соавтором около 100 научных работ, в том числе 3 патентов РФ и 1 монографии. За активную изобретательскую деятельность Кукина О.Б. награждена в 2018 и 2019 годах грамотами Департамента экономического развития Воронежской области, в 2020 году – грамотой Департамента строительной политики.

С 2017 года она принимает активное участие в создании инновационных проектов ВГТУ, конкурсах РФФИ, хоздоговорной деятельности. Входит в состав творческого коллектива, занимающегося продвижением стратегических проектов ВГТУ: «Новые отраслевые решения сухих строительных смесей и фасадных модулей», «Рециклинг фосфогипсовых отходов по безобжиговой технологии с одновременным получением стеновых строительных материалов и выделением концентрата редкоземельных металлов», «Улучшение экологии территории вблизи озера Байкал», «Повторное использование строительных материалов после реновации».

Кукина О.Б. ведет активную педагогическую деятельность. Под ее руководством в ВГТУ в 2021 году состоялся первый выпуск магистров образовательной программы по направлению подготовки магистратуры 08.04.01 Строительство «Перспективные технологии материалов для индустриального строительства». Ею были подготовлены и внедрены в учебный процесс видеоматериалы и лекции для дистанционной формы обучения. Ольга Борисовна проявила себя умелым высококвалифицированным специалистом, профессиональным ученым, превосходным воспитателем и яркой личностью. Коллеги по работе, преподаватели и сотрудники кафедры ХХТМ Строительного факультета, редколлегия журнала желают Ольге Борисовне здоровья, семейного благополучия и успешной реализации научных и инвестиционных проектов.

Рудаков О.Б., Золотухин С.Н., Небольсин В.А., Панфилов Д.В.

ЭЛЕКТРОХИМИЯ

УДК 541.287

ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ СЛАБЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ НА УДЕЛЬНОЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЕ СОПРОТИВЛЕНИЕ ВОДЫ

Г.В. Славинская^{1}, О.В. Куренкова²*

*¹Воронежский государственный технический университет,
Российская Федерация, 394006, г. Воронеж, ул. 20-летия Октября, 84*

²Кадетский корпус (инженерная школа), Военный учебно-научный центр

Военно-воздушных сил «Военно-воздушная академия им.

профессора Н.Е. Жуковского и Ю.А. Гагарина»,

Российская Федерация, 394064, г. Воронеж, ул. Ст. Большевиков, 54а

**Адрес для переписки: Славинская Галина Владимировна, E-mail:slavgv@mail.ru*

Прецизионные производства предъявляют жесткие требования к качеству обессоленной воды. Любая технология обессоливания завершается использованием фильтров смешанного действия (ФСД), в которых происходит ионообменная сорбция оставшихся компонентов, не задержанных на первых ступенях деминерализации. Поэлементный анализ такой воды в системе в динамическом режиме невозможен, поэтому с помощью проточных электродов измеряется аддитивный показатель, характеризующий наличие ионов в воде: удельное электрическое сопротивление, которое должно быть не ниже 10...18 Мом·см. Однако определенный вклад в его величину вносят слабые электролиты, который мы попытались оценить в данной работе.

Ключевые слова: обессоленная вода, удельное электрическое сопротивление, фульвоугольная, кремниевая кислоты

**ASSESSMENT OF THE INFLUENCE OF WEAK ELECTROLYTES
ON SPECIFIC ELECTRIC RESISTANCE OF WATER**

G.V. Slavinskaya^{1}, O.V. Kurenkova²*

¹Voronezh State Technical University,

Russian Federation, 394006, Voronezh, ul. 20-letiya Oktyabrya, 84

²Cadet School (Engineering School) Military Training and Research

Center of the Air Force «Air Force Academy Professor

N.E. Zhukovsky and Y.A. Gagarin» (Voronezh),

Russian Federation, 394064, Voronezh, ul. St. Bol'shevnikov, 54a

**Corresponding author: G.V. Slavinskaya, E-mail: slavgv@mail.ru*

Precision production places strict demands on the quality of demineralized water. Any desalination technology ends with the use of mixed-bed filters (FDM), in which ion-exchange sorption of the remaining components, not retained in the first stages of demineralization, occurs. The element-by-element analysis of such water in the system in a dynamic mode is impossible, therefore, using flow electrodes, an additive indicator characterizing the presence of ions in the water is measured: specific electrical resistance, which must be at least 10 ... 18 Mohm·cm. However, a certain contribution to its value is made by weak electrolytes, which we tried to estimate in this work.

Keywords: demineralized water, electrical resistivity, fulvic, carbonic, silicic acids

Введение. В настоящее время в промышленном производстве используется огромное количество глубоко обессоленной высокоомной воды, которую получают обработкой природных вод разными методами[1-5]. Самый крупномасштабный ее потребитель - атомная и теплоэнергетика. Вторая отрасль по объему потребления такой воды - микроэлектроника, затем химическая, фармацевтическая промышленность и т. д. Деминерализацию воды, то есть удаление примесей, осложняет присутствие слабых неорганических электролитов -угольной

и кремниевой кислот, а также веществ органической природы, например гуминовых и фульвокислот.

В данной работе проведен теоретический расчет зависимости удельного электрического сопротивления воды от содержания перечисленных электролитов. Эти вещества выбраны в качестве объектов исследования на том основании, что они, несмотря на эффективные сорбционные и мембранные методы, остаются в небольшом количестве в обессоленной воде [1,3,5-7].

Все расчеты проведены, основываясь на эквивалентной электропроводности (λ) растворов, которая представляет собой электропроводность объема электролита, содержащего 1 моль-экв растворенного вещества, заключенного между параллельными инертными электродами, расположенными на расстоянии 1 см друг от друга ($\text{См} \cdot \text{м}^2/\text{моль}$ или $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{г-экв}^{-1} \cdot \text{см}^2$) [8, 9], которая выражается формулой:

$$\lambda = (\kappa/c) \cdot 1000, \quad (1)$$

где λ – эквивалентная электропроводность, $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{моль-экв}^{-1} \cdot \text{см}^2$; c – концентрация раствора, моль-экв/дм³; κ – удельная электропроводность, $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$; 1000 – объем раствора, см³.

Эквивалентная электропроводность (как сильных, так и слабых электролитов) возрастает с увеличением разведения, то есть с уменьшением концентрации раствора, и достигает предельного значения, которое называется предельной электропроводностью при бесконечном разведении [8].

Она складывается из электропроводности, обусловленной движением катионов (λ^+_0) и анионов (λ^-_0), то есть эквивалентная электропроводность электролита при бесконечно малой концентрации равна сумме ионных электропроводностей (закон Кольрауша [8]):

$$\lambda_0 = \lambda^+_0 + \lambda^-_0, \quad (2)$$

где $\lambda^+_0 + \lambda^-_0$ - подвижность ионов.

Чтобы найти удельную электропроводность раствора по формуле [8]:

$$\kappa = \sum \lambda_i c_i / 1000, \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}, \quad (3)$$

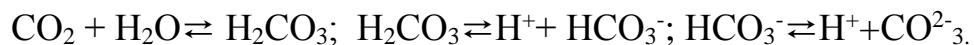
нужно знать эквивалентные концентрации всех присутствующих в воде ионов и их подвижности при бесконечном разведении (λ_0).

Это уравнение справедливо для растворов низких концентраций (меньше 10^{-4} моль-эquiv/дм³), когда взаимодействие между ионами практически отсутствует, что и имеет место в обессоленной воде высоких параметров. В связи с этим следует иметь в виду, что электропроводность столь разбавленных растворов невелика и соизмерима с электропроводностью самой воды. С учетом сказанного, удельная электропроводность будет складываться из двух величин: удельной электропроводности за счет ионов самой воды и таковой за счет присутствующих в воде ионов:

$$\kappa = \kappa_{\text{воды}} + \kappa_{\text{эл-та}}. \quad (4)$$

На практике измеряют не удельную электропроводность воды, а удельное электрическое сопротивление: $\rho = 1/\kappa$, Ом·см. В прецизионных производствах рекомендуется его значение не ниже 10...18 МОм·см [10].

Влияние угольной кислоты на удельное электрическое сопротивление обессоленной воды. Такая вода легко поглощает углекислоту из атмосферного воздуха. Ее растворение в воде протекает в соответствии с рядом уравнений:



Приняли, что диссоциация протекает только по первой ступени. Тогда:

$$K_{\text{уст}} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]}. \quad (5)$$

Здесь «истинная» константа диссоциации, которая учитывает, что не весь растворенный CO_2 находится в растворе в виде H_2CO_3 .

Однако при расчете «кажущейся» константы диссоциации включается и CO_2 , растворенный в воде, но не превратившийся в кислоту.

Поэтому уравнение для расчета «кажущейся» константы диссоциации принимает вид:

$$K_{каж} = \frac{[H^+] \cdot [HCO_3^-]}{[CO_2 + H_2CO_3]} = \frac{[H^+] \cdot [HCO_3^-]}{[CO_2]_{общ}}. \quad (6)$$

Согласно [11], $K_{ист.} = 1,32 \cdot 10^{-4}$, $K_{каж.} = 4,45 \cdot 10^{-7}$.

Концентрация CO_2 в воде является функцией температуры и его парциального давления в воздухе. Растворимость CO_2 (мг/кг) при температуре $20^\circ C$ и парциальном давлении $p_{CO_2} = 0,0003 \text{ атм}$ равна 0,62 мг/кг, в том числе в форме $CO_2 + H_2CO_3$ - 0,52 мг/кг [12]. Отношение

$$\frac{K_{каж}}{K_{ист}} = \frac{[H_2CO_3]}{[CO_2]_{общ}},$$

представляет собой долю молекул H_2CO_3 в общем углекислотном содержании раствора.

$$[H_2CO_3] = [CO_2]_{общ} \cdot \frac{K_{каж}}{K_{ист}} = a \cdot \gamma,$$

где a – концентрация CO_2 в растворе, моль/кг (~моль/дм³).

$$\gamma = \frac{K_{каж}}{K_{ист}} = \frac{4,45 \times 10^{-7}}{1,32 \times 10^{-4}} = 3,37 \times 10^{-3}$$

$$[H_2CO_3] = \frac{0,62 \cdot 10^{-3} \cdot 3,37 \cdot 10^{-3}}{44,0} = 0,047 \cdot 10^{-6} = 4,7 \cdot 10^{-8} \text{ моль/дм}^3.$$

Для расчета концентрации ионов водорода в растворах слабых кислот используется уравнение [13]:

$$[H^+] = \sqrt{K_{\text{кисл}} \cdot c_{\text{кисл}}},$$

где $K_{\text{кисл}}$ - константа диссоциации слабой кислоты; $c_{\text{кисл}}$ – концентрация кислоты, моль/дм³.

$$[H^+] = \sqrt{K_{\text{уст}} \cdot [H_2CO_3]} = \sqrt{1,32 \cdot 10^{-4} \cdot 4,7 \cdot 10^{-8}} = 2,49 \cdot 10^{-6} \text{ моль/дм}^3.$$

Из ионного произведения воды ($K_w = [H^+] \cdot [OH^-]$), равного $0,68 \cdot 10^{-14}$ при 20 °С [11], определяем концентрацию OH^- - ионов в растворе, с учетом содержания H^+ -ионов самой воды. Тогда $[H^+]_{\text{воды}} = 0,82 \cdot 10^{-7}$ моль/дм³.

$$[OH^-] = \frac{K_w}{[H^+]_{\text{общ}}} = \frac{0,68 \cdot 10^{-14}}{2,49 \cdot 10^{-6} + 0,82 \cdot 10^{-7}} = 2,67 \cdot 10^{-9} \text{ моль/дм}^3.$$

Удельная электропроводность воды, находящейся в равновесии с атмосферной углекислотой, рассчитывается по уравнению (3):

$$\kappa = \kappa^{H^+} + \kappa^{OH^-} + \kappa^{HCO_3^-}. \quad (7)$$

Концентрация OH^- - ионов определена равной $2,67 \cdot 10^{-9}$ моль/дм³, что на семь порядков меньше концентрации других ионов в воде. Поэтому данный член (κ^{OH^-}) в выражении (7) можно при расчете величины κ не учитывать.

Значения предельной ионной электропроводности ионов в растворах при бесконечном разбавлении равны [11]:

$$\lambda_0^{H^+} = 349,8 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}; \lambda_0^{HCO_3^-} = 44,5 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1};$$

Согласно уравнению (3):

$$\kappa = 10^{-3}(2,49 \cdot 10^{-6} \cdot (349,8 + 44,5) + 198,3 \cdot 2,67 \cdot 10^{-9}) = 981 \cdot 10^{-9} (\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}).$$

Тогда $\rho = 1/\kappa = 1/981 \cdot 10^{-9} = 1/0,981 \cdot 10^{-6} = 1,015 \cdot 10^6 \text{ Ом} \cdot \text{см} = 1,015 \text{ МОм} \cdot \text{см}$.

По этой схеме проведен теоретический расчет удельного электрического сопротивления обессоленной воды в присутствии разных количеств растворенной углекислоты при допущении отсутствия других ионов.

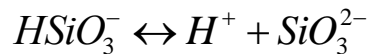
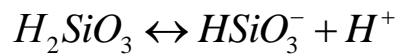
Таблица 1

Удельное электрическое сопротивление воды в зависимости от содержания углекислоты

| Общая концентрация CO_2 в воде, мг/дм ³ | Удельное электрическое сопротивление воды, МОм·см |
|---|---|
| 0,005 | 11,1 |
| 0,01 | 8,0 |
| 0,05 | 3,6 |
| 0,1 | 2,5 |
| 0,3 | 1,45 |
| 0,62 | 1,01 |
| 1,0 | 0,82 |

Из данных таблицы следует, что при обессоливании воды, находящейся в равновесии с атмосферным воздухом, в случае недостаточно глубокой ее декарбонизации, получить воду можно с удельным электрическим сопротивлением не выше 1 МОм·см, что при высоких требованиях прецизионных производств [10] ($\rho = 10 \dots 18 \text{ МОм} \cdot \text{см}$) недопустимо.

Влияние кремниевых кислот на электропроводность обессоленной воды. В водных растворах мета-кремниевой кислоты существуют равновесия:



Они характеризуются следующими константами равновесия:

$$K_1 = \frac{[HSiO_3^-] \cdot [H^+]}{[H_2SiO_3]} = 1,58 \cdot 10^{-10}$$

$$K_2 = \frac{[SiO_3^{2-}] \cdot [H^+]}{[HSiO_3^-]} = 0,69 \cdot 10^{-12}$$

Так как константа диссоциации по второй ступени на два порядка меньше, чем таковая для первой ступени диссоциации, проведен расчет с учетом только диссоциации кислоты по первой ступени.

Пусть концентрация кислоты равна 0,1 мг/дм³.

$$C = 1 \cdot 10^{-4} \text{ г/дм}^3 : 78 \text{ г/моль} = 0,0128 \cdot 10^{-4} = 1,28 \cdot 10^{-6} \text{ моль/дм}^3.$$

Концентрации ионов водорода и однозарядных анионов ($HSiO_3^-$) в растворе кислоты равны:

$$[H^+] = \sqrt{K_{\text{кисл}} \cdot c_{\text{кисл}}} = \sqrt{1,58 \cdot 10^{-10} \cdot 1,28 \cdot 10^{-6}} = 1,42 \cdot 10^{-8} \text{ моль/дм}^3.$$

Тогда концентрация OH^- -ионов при температуре 20 °С равна:

$$[OH^-] = \frac{K_w}{[H^+]} = \frac{0,68 \cdot 10^{-14}}{1,42 \cdot 10^{-8}} = 0,47 \cdot 10^{-6} = 4,7 \cdot 10^{-7} \text{ моль/дм}^3.$$

Согласно[12], предельная ионная электропроводность HSiO_3^- -иона:

$$\lambda_0 = 70,5 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Уравнение для расчета удельной электропроводности имеет вид:

$$\kappa = \left(\lambda_0^{H^+} \cdot c^{H^+} + \lambda_0^{OH^-} \cdot c^{OH^-} + \lambda_0^{HSiO_3^-} \cdot c^{HSiO_3^-} \right) \cdot 10^{-3}, \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}.$$

$$\begin{aligned} \kappa &= (349,8 \cdot 1,42 \cdot 10^{-8} + 198,3 \cdot 4,7 \cdot 10^{-7} + 70,5 \cdot 1,42 \cdot 10^{-8}) \cdot 10^{-3} = \\ &= 991,6 \cdot 10^{-10} = 0,0991 \cdot 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}, \end{aligned}$$

Тогда $\rho = 1/\kappa = 0,0991 \cdot 10^{-6} = 10,09 \cdot 10^6 \text{ Ом} \cdot \text{см} = 10,09 \text{ МОм} \cdot \text{см}.$

Влияние фульвокислот на удельное электрическое сопротивление обессоленной воды. Все природные воды содержат органические вещества. Нами за многие годы исследовательской работы проанализирована вода более пятидесяти источников во многих регионах страны [14-15]. В табл. 2 приведены сведения для некоторых из них.

Таблица 2

Содержание органических веществ в природных водах

| Город | ПО, мг O ₂ /л | ГК, мг/л | ФК, мг/л | Амины, мкг N/л | Аминокис- лоты, мкг-эquiv N/л | Сахара, мкг/л | Карбон. кислоты, мкг-эquiv/л |
|-----------|-----------------------------|-------------|-------------|-------------------|-------------------------------------|------------------|------------------------------------|
| Запорожье | 9,3 | 0,45 | 13,5 | 12 | 4 | 320 | 16 |
| Москва | 9,0 | 0,44 | 13,4 | 16 | 5-6 | 180 | 17 |
| Таллин | 4,8 | 0,26 | 5,7 | 20 | 10 | 200 | 21 |
| Петербург | 6-12 | 0,54 | 10,2 | 6 | 6-11 | 560 | 20 |
| Рязань | 0,9 | 0,01 | 1,07 | 10 | 5-8 | 60 | 13 |

*ПО – перманганатная окисляемость

Из данных табл. 2 следует, что независимо от региона в природных водах доминируют гуминовые (ГК) и фульвокислоты (ФК) – высокомолекулярные вещества сложной структуры. Их основой являются конденсированные бензольные ядра с периферическими цепочками, содержащими аминогруппы, OH^- и COOH^- - группы. Эти кислоты придают водам открытых водоемов желтоватый оттенок, интенсивность которого зависит от концентрации ГК и ФК [1, 2]. Оказалось, что фульвокислот в 10-30 раз больше, чем гуминовых. Поэтому присутствием именно ФК осложняется процесс обессоливания воды. Величина перманганатной окисляемости (ПО), как показывает сопоставление данных, коррелирует с содержанием ГК и ФК.

В работе [6] показано, что именно ФК остаются в обессоленной воде, несмотря на использование селективных к органическим веществам пористых сорбентов. Удаление ФК решает важную задачу обессоливания: изоляцию тяжелых металлов из деионата. В молекулах фульвокислот имеются функциональные группы, которые образуют комплексные соединения с тяжелыми металлами.

Как оказалось, при наличии гумусовых кислот в деионате даже при высоком удельном сопротивлении обнаруживаются ионы различных металлов. Выявлены такие соединения с ионами меди [16], кадмия, кобальта, хрома, никеля, свинца [17], марганца [18-20], цинка [21], алюминия [16], железа [22] и др. Установлено, что в речной воде 90, 50, 75 и 90 % содержащихся в ней соответственно Pb, Cu, Zn и Cd входят в состав комплексов с ГК и ФК.

Следовательно, в присутствии ГК и ФК невозможно обеспечить выполнение требований, предъявляемых к обессоленной воде.

Наблюдение за работой обессоливающих ионообменных установок показало: практически при полном отсутствии минеральных ионов ($c < 10^{-7}$ моль/дм³) удельное электрическое сопротивление обессоленной (ρ) воды падает. Причиной является появление в воде фульвокислот. Представлялось полезным определить концентрацию ФК, по достижении которой становится невозможным получение воды нужного качества [10].

Для таких расчетов нужно знать константу диссоциации кислоты, ее концентрацию и предельную эквивалентную электропроводность. Такие данные в литературных источниках отсутствуют.

Для нахождения константы диссоциации ФК проведено водное и неводное потенциометрическое титрование образцов кислоты, выделенных из воды оз. Юлемисте (Таллин), невской воды и реки Усманки (Воронеж).

Установлено присутствие в молекулах ФК трех кислотных групп с pK_a 4,3; 8,0 и 9,5. Очевидно, имеют значение только наиболее диссоциированные функциональные (карбоксильные) группы. В разных исследованиях получены близкие значения pK_a наиболее сильной кислотной группы: 4,1...4,4 [14, 15, 23-25]. Кроме того, определена масса эквивалента, равная 240 г/моль-экв [24].

Для расчета была принята величина $\lambda_o = 32,2 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{моль-экв}^{-1} \cdot \text{см}^2$ для бензойной кислоты [11], так как она имеет близкое значение $pK_a = 4,18$.

Использовано среднее значение $K_{\text{дисс.ФК}} = 3,5 \cdot 10^{-5}$, полученное в разных экспериментах титрования разных образцов ФК.

Пусть в воде содержится 0,1 мг/дм³ фульвокислоты, то есть $4,17 \cdot 10^{-7}$ моль-экв/дм³. Тогда концентрация диссоциированных молекул ФК и ионов водорода в них:

$$[H^+] = \frac{-3,5 \cdot 10^{-5} + \sqrt{(3,5 \cdot 10^{-5})^2 + 4 \cdot 3,5 \cdot 10^{-5} \cdot 4,17 \cdot 10^{-7}}}{2} = 3,95 \cdot 10^{-7} \text{ моль} / \text{дм}^3.$$

$$[OH^-] = \frac{K_w}{[H^+]} = \frac{0,68 \cdot 10^{-14}}{3,95 \cdot 10^{-7} + 0,82 \cdot 10^{-7}} = 1,40 \cdot 10^{-8} \text{ моль} / \text{дм}^3.$$

$$\kappa = (349,8 \cdot 3,95 \cdot 10^{-7} + 198,3 \cdot 1,40 \cdot 10^{-8} + 32,2 \cdot 3,95 \cdot 10^{-7}) \cdot 10^{-3} = 0,153 \cdot 10^{-10} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}.$$

$$\rho = 1/0,153 \cdot 10^{-10} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1} = 6,54 \cdot 10^6 \text{ Ом} \cdot \text{см} = 6,54 \text{ МОм} \cdot \text{см}.$$

По такой методике можно рассчитывать удельное электрическое сопротивление обессоленной воды при любой концентрации фульвокислоты.

Следует отметить, что даже при незначительном содержании ФК электропроводность воды значительно увеличивается, так как кислота эта довольно сильная: ее константа диссоциации мало отличается от таковой для уксусной кислоты ($3,5 \cdot 10^{-5}$ и $1,75 \cdot 10^{-5}$).

Заключение. Для достижения высоких параметров обессоливания следует, как показали проведенные расчеты, контролировать содержание слабых электролитов в обессоленной воде. При снижении ее удельного электрического сопротивления (ρ) по вине угольной кислоты, следует изолировать воду от контакта с атмосферой, например заполнением хранилища инертным газом. Безусловно, нужна высокоэффективная декарбонизация воды после ее Н-катионирования.

Большой «проскок» кремниевых кислот в фильтрат должен насторожить операторов ионообменной установки: возможна потеря обменной емкости в связи с загрязнением высокоосновного анионита продуктами разрушения катионообменника и «отравлением» его органическими веществами [26]. Бывают ситуации, когда обессоливающие фильтры останавливали для регенерации, основываясь на снижении величины ρ , предполагая исчерпание обменной емкости обессоливающих ионитов. Но причиной бывает рост концентрации фульвокислот, а не анионов неорганических веществ. Поэтому необходим контроль оптической плотности воды (спектрофотометрический, при длине волны 200 нм и оптической длине кюветы 100 мм). Это предотвратит преждевременное отключение из системы катионитовых и анионитовых фильтров и расход реагентов на восстановление их обменной емкости.

Список литературы

1. Гребенюк В.Д., Мазо А.А. Обессоливание воды ионитами. М.: Химия, 1980. 256 с.
2. Кульский Л.А., Строкач П.П. Технология очистки природных вод. Киев: Вища школа. 1986. 352 с.
3. Водоподготовка / Под ред. О.И. Мартыновой. М.: Атомиздат, 1977. 352 с.
4. Гребенюк В.Д. Электродиализ. Киев: Техніка, 1976. 159 с.
5. Дытнерский Ю.И. Обратный осмос и ультрафильтрация. М.: Химия, 1978. 350 с.
6. Славинская Г.В., Зеленева Л.А., Кузнецова Н.С. Анализ работы установок ионообменного обессоливания природных вод // Межвуз. сб. науч. трудов: Теория и практика сорбционных процессов. Воронеж: Изд-во Воронеж. ун-та. 1983. Вып. 16. С. 101-105.
7. Эксплуатационная надежность оборудования электростанций в зависимости от органических примесей в технологических водных средах / В.В. Гончарук, Б.Э. Страхов, А.М. Волошинова и др. // Химия и технология воды. 1996. Т. 18, № 2. С. 162.
8. Измайлов Н.А. Электрохимия растворов. М.: Химия, 1976. 488 с.
9. Практикум по физической химии / под. ред. Буданова В.В., Воробьева Н.К. М.: Высш. шк., 1986. 351 с.
10. ОСТ 11 029.003-80. Изделия электронной техники. Вода, применяемая в производстве. 1981. 68 с.
11. Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник. Л.: Химия. 1977. 376 с.
12. Краткий справочник физико-химических величин. Пятое издание. Л.: Химия. 1967.
13. Крешков А.П., Ярославцев А.А. Курс аналитической химии. Т. 1. Л.: Химия. 1964. 430 с.
14. Славинская Г.В. Физико-химическое обоснование и реализация процессов удаления гумусовых кислот из водных растворов методом препаративной хроматографии. Дисс.. д.х.н. 2003. 350 с.

15. Славинская Г.В. Фульвокислоты природных вод. 2001, 165 с.

16. Swiderska Maria. Interaczia związków humusowych z wybranymi metalami ciężkimi oraz jej wpływ na usumanie badanych metali z wody / Pr. nauk.Inst. inż. ochr. Środow. Pwocł. 1985. № 54. P. 144-149.

17. Klenke T. Sedimente, Humin- und Fulvosäuren - Indikatoren zur Schwermetallbelastung von Fluß system // GWF. Wasser-Abwasser. 1986. Bd. 127, № 12. P. 650-657.

18. Giannissis Demosthene. Role of humic substances on the elimination of a trace metal cation // Heavy Metals Environ. Int.Conf., Athens, Sept., 1985. № 1. Edinburgh, 1985. P. 283-285.

19. Valentini M.T. Metal-humic and fulvic acid interactions in fresh water ultrafiltrate fractions // Chem. Ecol. 1983. Vol. 1, № 4. P. 279-291.

20. Jan John. Effect of pH, humus concentration and molecular Weight conditionalis stabiliti constans of cadmium // Water Res. 1988. Vol. 22, № 11. P. 1381-1388.

21. Schnitzer M. Reactions of fulvic acid with metal ions / Water, Air and Soil Pollut. 1981. Vol. 15, № 1. P. 27-108.

22. Левашкевич Г.А. Взаимодействие гумусовых кислот с гидроокисями железа // Почвоведение. 1966. № 4. С. 58-66.

23. Славинская Г.В. Константы ионизации фульвокислот // Почвоведение. 2004. № 1. С. 68-70.

24. Славинская Г.В. Влияние озона на фульвокислоты природных вод // Прикладная химия. 2003. Т. 76. Вып. 9. С. 1511-1514.

25. Славинская Г.В. Очистка природной и обессоленной воды от органических веществ // Вестник Воронеж. гос. архитектур.-строит. ун-та. Строительство и архитектура. 2010, № 1(17). С. 81-91.

26. Славинская Г.В., Куренкова О.В. Органические вещества как фактор, ухудшающий качество воды // Чистая вода 2009. Международная научно-практическая конференция «Чистая вода -2009» («CW-2009»). Сборник трудов. С. 429-433. 20-21 октября 2009. Кемерово-2009.

27. Slavinskaya G.V Starenie obessolivayuschih ionitov // Saarbrücken, Deutschland: Palmarium Academic Publishing. 2014. 104 p.

References

1. Grebenyuk V.D., Mazo A.A. Water demineralization with ion exchangers. Moscow: Chemistry, 1980. 256 p.
2. Kulsky L.A., Strokach P.P. Technology of natural water purification Kiev: Vishcha school. 1986. 352 p.
3. Water treatment / Ed. O.I. Martynova. M: Atomizdat, 1977. 352 p.
4. Grebenyuk V.D. Electrodialysis. Kiev: Technika, 1976.159 p.
5. Dytnersky Yu.I. Reverse osmosis and ultrafiltration. M: Chemistry, 1978. 350 p.
6. Slavinskaya G.V., Zeleneva L.A., Kuznecova N.S. Analiz raboti ustanovok ionoobmennogo obessolivaniya prirodnihi vod // Mezhvuz. Sb. nauch. Trudov. Teoriya i praktika sorbcionnih processov. Voronej. Izd-vo Voronej. un-ta. 1983. Vip. 16. P. 101-105.
7. Ekspluatacionnaya nadejnost oborudovaniya elektrostancii v zavisimosti ot organicheskikh primesei v tehnologicheskikh vodnih sredah / V.V. Goncharuk, B.E. Strahov, A.M. Voloshinova i dr. // Himiya i tehnologiya vodi. 1996. T. 18. № 2. P. 162.
8. Izmailov N.A. Elektrohimiya rastvorov. M.: Himiya, 1976. 488 p.
9. Praktikum po fizicheskoi himii / pod. red. Budanova V.V., Vorobeva N K. M.: Vissh. shk., 1986. 351 p.
10. OST 11 029.003.80. Izdeliya elektronnoi tehniki. Voda primenyaemaya v proizvodstve. 1981. 68 p.
11. Rabinovich V.A., Havin Z.Я. Kratkii himicheskii spravochnik. L.: Himiya. 1977. 376 p.

12. Kratkii spravochnik fiziko-himicheskikh velichin. Pяtоe izdanie. L.: Himiya. 1967.
13. Kreřkov A.P., Яroslavsev A.A. Kurs analiticheskoi himii. T. 1. L.: Himiya. 1964. 430 p.
14. Slavinskaya G.V. Fiziko himicheskoe obosnovanie i realizaciya processov udaleniya gumusovih kislot iz vodnih rastvorov metodom preparativnoi hromatografii. Diss.....d.h.n. 2003. 350 p.
15. Slavinskaya G.V. Fulvokisloti prirodnih vod. 2001.c. 165 p.
16. Swiderska Maria. Interaczia związków humusowych z wybranymi metalami ciężkimi oraz jej wpływ na usumanie badanych metali z wody / Pr. nauk.Inst. inż. ochr. Środow. Pwoć. 1985. № 54. P. 144-149.
17. Klenke T. Sedimente, Humin- und Fulvosäuren-Indikatoren zur Schwermetallbelastung von Flu ß system // GWF. Wasser-Abwasser. 1986. Bd. 127, № 12. P. 650-657.
18. Giannissis Demosthene. Role of humic substances on the elimination of a trace metal cation // Heavy Metals Environ. Int.Conf., Athens, Sept., 1985. № 1. Edinburgh, 1985. P. 283-285.
19. Valentini M.T. Metal-humic and fulvic acid interactions in fresh water ultrafiltrate fractions // Chem. Ekol. 1983. Vol. 1, № 4. P. 279-291.
20. Jan John. Effect of pH, humus concentration and molecular Weight conditionalis stabiliti constans of cadmium // Water Res. 1988. Vol. 22, № 11. P. 1381-1388.
21. Schnitzer M. Reactions of fulvic acid with metal ions / Water, Air and Soil Pollut. 1981. Vol. 15, № 1. P. 27-108.
22. Levashkevich G.A. Vzaimodeistvie gumusovih kislot s gidrookisyami jeleza // Pochvovedenie. 1966. № 4. P. 58-66.
23. Slavinskaya G.V. Konstanti ionizacii fulvokislot // Pochvovedenie. 2004. № 1. P. 68-70.
24. Slavinskaya G.V. Vliyanie ozona na fulvokisloti prirodnih vod // Prikladnaya himiya. 2003. T. 76. Vip. 9. P. 1511-1514.

25. Slavinskaya G.V. Ochistka prirodnoi i obessolennoi vodi ot organicheskikh veschestv // Vestnik Voronej. gos. arhitekt. stroit. un-ta. Stroitelstvo i arhitektura. 2010. № 1(17). P. 81-91.

26. Slavinskaya G.V. Kurenkova O.V. Organicheskie veschestva kak faktor uhdshayuschii kachestvo vodi // Chistaya voda 2009. Mejdunarodnaya nauchno prakticheskaya konferenciya «Chistaya voda,2009» - «CW-2009», Sbornik trudov. P. 429-433. 20-21 oktyabrya 2009. Kemerovo-2009.

27. Slavinskaya G.V Starenie obessolivayuschih ionitov // Saarbrücken, Deutschland: PalmariumAcademicPublishing. 2014. 104 p.

Славинская Галина Владимировна – д-р хим. наук, профессор Воронежского государственного технического университета

Куренкова Ольга Валерьевна – канд. хим. наук, преподаватель химии кадетского корпуса (инженерная школа) Военного учебно-научного центра Военно-воздушных сил «Военно-воздушная академия имени профессора Н.Е. Жуковского и Ю.А. Гагарина»

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ. СТРОИТЕЛЬНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ

УДК 629.3.078

**ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ
РАДИАЦИОННО-СТОЙКИХ КОМПОЗИТОВ**

*А.Д. Барабаш, В.Т. Перцев, Д.Е. Барабаш**

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

**Адрес для переписки: Барабаш Дмитрий Евгеньевич,*

E-mail: barabash60170@yandex.ru

Представлены результаты исследований теплофизических характеристик радиационно-стойких композитов на основе неизоцианатного полиуретана. При ступенчатом температурно-силовом воздействии получены константы, обеспечившие расчет долговечности изучаемых композитов по модифицированному уравнению Журкова. Приведены результаты расчета деградации сечения композитного материала при прогреве. Показана важность установления теплофизических параметров полимерных композитов, использующихся в сложных условиях эксплуатации, в том числе при радиационном воздействии.

Ключевые слова: неизоцианатный полиуретан, наполнитель, долговечность, радиация

**HEATPHYSICAL CHARACTERISTICS OF RADIATION AND
RESISTANT COMPOSITES**

© Барабаш А.Д., Перцев В.Т., Барабаш Д.Е., 2021

*Voronezh state technical university,
Russian Federation, 394006, Voronezh, 20-letiya Oktyabrya St., 84*

** Corresponding author: Barabash Dmitry Evgenyevich,*

E-mail: barabash60170@yandex.ru

Results of researches of heat physical characteristics of radiation resistant composites on the basis of non-isocyanate polyurethane are presented. At step temperature and power influence the constants which provided calculation of durability of the studied composites for the modified Zhurkov's equation are received. Results of calculation of degradation of section of composite material at warming up are given. Importance of establishment of heat physical parameters of the polymeric composites which are used in difficult service conditions is shown including at radioactive effects.

Keywords: non-isocyanate polyurethane, filler, durability, radiation

Введение. Радиационно-стойкие композиты являются достаточно специфичным материалом, к которому предъявляется ряд взаимоисключающих требований. Несмотря на то, что целевой функцией при подборе рецептуры таких композитов является исключительно радиационная стойкость, то есть способность полимеров противостоять воздействию ионизирующих излучений, стоит обратить внимание и на другие характеристики материала. Тем более что сама по себе радиационная стойкость подразумевает сохранение определенного свойства материала. Ее «...характеризуют пороговыми значениями дозы или ее мощности, при которых материал становится непригодным в конкретных условиях применения» [1].

При этом «...пороговые значения определяются изменениями в результате облучения тех физических свойств, которые являются критическими для дан-

ного материала, например, механических свойств для конструкционных материалов, электрических – для радиотехнических, газопроницаемости – для герметизирующих и т.д.» [1].

В связи с этим при подборе рецептур указанных композитов необходимо учитывать область их применения и условия эксплуатации, поскольку ионизирующее излучение в большинстве случаев усиливает эффект деструктивных воздействий.

Свойства полимерных композитов во многом определяются объемом вводимого наполнителя и соотношением фракций в его составе. Для конструкционных материалов, где требуется максимальная прочность и жесткость, объем наполнителя в композите может достигать 80%, при этом вопрос соотношения фракций при регулировании физико-механических свойств является определяющим. Широко используемый непрерывный фракционный состав заполнителей [2] имеет ряд технико-экономических преимуществ, тем не менее, опыт использования таких смесей показывает, что при таком подходе растет пористость и увеличивается расход связующего. Кроме того, в ряде работ [3,4] показано преимущество прерывистой гранулометрии перед непрерывным гранулометрическим составом.

Например, суть рекомендаций П.И. Боженова [5] состоит в компоновке многофракционных смесей таким образом, чтобы соотношение диаметров зёрен смежных фракций было в пределах 1:4-1:5. При таком соотношении фракций максимально возможный объём пустот, образуемый более крупной фракцией, заполняется более мелкой фракцией практически без последующей раздвижки зёрен.

Для радиационно-стойких материалов такой подход, по крайней мере, нерационален. Это обусловлено тем, что полимерная матрица является в таких материалах носителем базовых характеристик, и, в первую очередь, радиационной стойкости, и снижение ее содержания в составе композита неизбежно ухудшит главное свойство материала. Тем не менее, наполнители вводить необходимо,

поскольку они являются структурообразующим элементом и способствуют снижению напряжений, возникающих вследствие радиационного разогрева.

Экспериментальная часть

Для получения радиационно-стойкого композита (РСК) использовали двухкомпонентное связующее: компонент А – олигоэфир с концевыми циклокарбонатными группами – аддукт лапролата-803 по ТУ 2226-034-10488057-2003, компонент Б – аминный отвердитель – диэтилентриамин (ДЭТА) со стехиометрическим соотношением связующее: отвердитель / 100:9 (возможно применение изофорондиамин, триэтилентриамин со стехиометрическими соотношениями связующее:отвердитель / 100:11 и 100:7 соответственно).

Компонент В – эпоксидная смола диановая ЭД-20 (ЭД-22) по ГОСТ 10587. Указанные компоненты взаимодействуют по реакции «циклокарбонат-амин» с получением неизоцианатного полиуретана.

Стехиометрическое соотношение указанных компонентов, при котором полностью задействованы реакционно-способные группы, обеспечивало получение материала с базовой прочностью не менее 18 МПа. При этом содержание водорода, рассчитанное по молекулярно-массовому распределению, находилось в пределах 11...15%, что обеспечивало ослабление нейтронного потока средних энергий [6].

Наполнение осуществляли смесью тонкомолотого порошка лимонита ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) с удельной поверхностью 310...340 м²/г истеклосфердиаметром 15...20 мкм состава $\text{Na}_2\text{O} \approx 7,5\%$, $\text{B}_2\text{O}_3 \approx 12\%$, $\text{SiO}_2 \approx 80,5\%$, в соотношении 10:1. Достаточно большое содержание водорода в лимоните обеспечивало дополнительный захват и торможение нейтронов средних энергий, а стеклосферы, помимо благоприятного химического состава, выступали в роли пластификаторов механического типа. Указанное соотношение было установлено ранее в наших работах [7]. Для сохранения способности композита ослаблять нейтронный поток и обеспечения приемлемой прочности при сжатии доля наполняющей группы в составе композита не превышала 20% [7]. Кроме того,

указанная степень наполнения обеспечивала вязкость не выше 80 Па·с, что позволяло применять литьевую технологию при изготовлении изделий.

При таком наполнении удалось достичь прочности при сжатии образцов 26,6 МПа, с линейным коэффициентом ослабления 0,665 см⁻¹.

Наполнители способствуют снижению температурных напряжений, возникающих вследствие ионизирующих излучений. Это обуславливает необходимость исследования влияния температуры на характеристики композита. Таким образом, задача состоит в установлении динамики изменения напряженно-деформированного состояния (НДС) образцов композита при последовательном повышении температуры.

Влияние температуры на НДС образцов композита при кратковременном осевом сжатии оценивали на авторской установке, конструктивные части которой представлены на рис. 1.

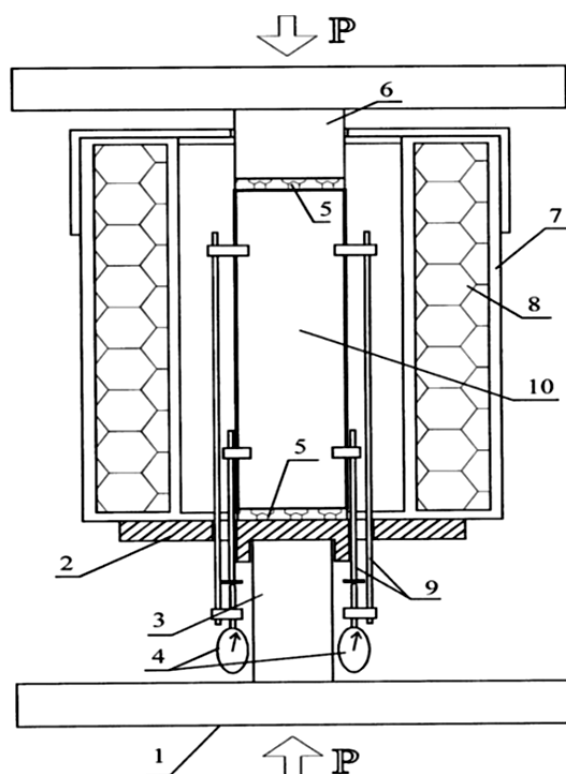


Рис. 1. Испытательная установка

- 1 – опорная плита, 2 – нижний оголовок; 3 – съемная опорная плита; 4 – индикаторы часового типа; 5, 8 – теплоизоляция; 6 – верхний оголовок; 7 – термос-контейнер, 9 – выносные удлинители, 10 – образец

Предварительно прогретый до заданной температуры образец материала помещали в термос-контейнер, затем устанавливали верхний и нижний оголовки, передающие усилие от пресса на образец. Выносные удлинители, закрепленные на поверхности образца, передавали усилие на индикаторы часового типа, фиксировавшие перемещения. Испытания проводили при температуре 60, 80, 100, 120°C, измеряли усилие, прикладываемое к образцу и перемещения. Модуль упругости и напряжения вычисляли по результатам эксперимента.

Результаты и их обсуждение

Обобщенные результаты испытаний представлены в таблице.

Характеристики образцов РСК

| Характеристики | Температура T, °C | | | |
|---|-------------------|------|------|------|
| | 60 | 80 | 100 | 120 |
| \bar{R}_{npT} , МПа | 26,6 | 26,2 | 21,5 | 18,6 |
| $m_{\sigma T}$ | 1,00 | 0,98 | 0,81 | 0,69 |
| $\bar{E}_T \cdot 10^3$, МПа | 21,9 | 21,6 | 16,6 | 11,7 |
| β | 1,00 | 0,98 | 0,75 | 0,53 |
| $\bar{\varepsilon}_{npT} \cdot 10^{-3}$, % | 8,6 | 8,9 | 10,4 | 18,9 |
| α | 1,00 | 1,09 | 1,2 | 2,2 |
| \bar{R}_{npT} - средняя призмная прочность; $m_{\sigma T}$, β , α - температурные коэффициенты изменения призмной прочности, снижения модуля упругости, предельных деформаций соответственно; \bar{E}_T - средний модуль упругости; $\bar{\varepsilon}_{npT}$ - средняя предельная деформация | | | | |

Экспериментальными измерениями относительной деформации, прочности при сжатии и модуля упругости образцов РСК установлено следующее:

- в диапазоне температуры от 60 до 80°C характеристики материала изменялись незначительно;

- при росте температуры от 80 до 100°C предельная деформативность выросла в 1,2 раза, прочность при сжатии и модуль упругости снизились на 18 и 22%, соответственно;

- при достижении температуры 1200C, деформативность возросла в 2,2 раза, прочность при сжатии и модуль упругости снизились на 30 и 50%.

Полученные данные позволяют провести прогноз долговечности композита в различных условиях. Согласно классическим представлениям Журкова-Бисси, долговечность определяется временем полного разрушения [8].

При этом определяющими являются температура и напряжения.

В этой связи нами выполнен анализ применимости динамического нагружения для расчета долговечности по формуле Журкова:

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{U_0 - \gamma\sigma}{RT}\right). \quad (1)$$

Для нахождения неизвестных γ , U_0 , τ_0 в выражении (1) нами рассмотрено уравнение включающее критерий Бэйли с учетом временной зависимости ступенчатого нагружения:

$$\sum_{i=1}^{N_j} \frac{t_s/\tau_0}{\exp\left(\frac{U_0 - \gamma \cdot \sigma_{pj} \left(1 - \frac{T_j}{T_0}\right)}{RT_j}\right)} + \frac{\tau_p - t_s/\tau_0}{\exp\left(\frac{U_0 - \gamma \cdot \sigma_{pj} \left(1 - \frac{T_j}{T_0}\right)}{RT_j}\right)} = 1, \quad (2)$$

где t_s - длительность одной ступени нагружения; T_j - температура проведения j -го эксперимента; τ_p - время до разрушения образца при T_j ; σ_{pj} - предельное напряжение разрушения при температуре T_j .

Полученные таким образом значения констант позволяют прогнозировать работоспособность РСК при различной температуре и величинах напряжения.

Графические интерпретации полученных результатов при уровнях напряжений 30, 45 и 70 % от базовой прочности представлены на рис. 2.

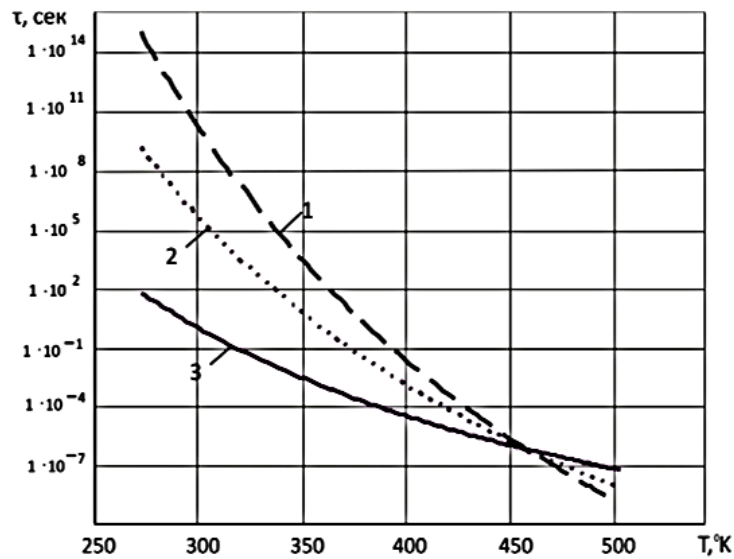
Вместе с тем при радиационном разогреве динамика изменения измеряемых характеристик может иметь несколько другой характер.

Однако для качественной оценки работоспособности разработанных составов РСК полученных данных вполне достаточно.

Для прикладного применения в предположении, что предел прочности материала изменяется соответственно температуре, использована модель деградации сечения элемента при прогреве по заданному режиму [9, 10]:

$$\Phi[N(\tau)] = 2 \int_0^{h(T,\tau)} \bar{R}_{npT}[T(x,\tau)] dx / h \cdot \bar{R}_{npt}(T)[T_0], \quad (3)$$

где $h(T, \tau)$ - решение дифференциального уравнения теплопроводности относительно высоты сечения x для заданных значений температуры T и времени τ ; h - высота сечения; $\bar{R}_{npt}(T)$ - средняя призматическая прочность.



Уровни напряжений, МПа: 8 (1), 12 (2), 19 (3)

Рис. 2. Границы работоспособности РСК

Схематично решение уравнения (3) для диапазона температуры 100...1200С представлено на рис.3. Практический интерес представляет набор указных кривых для составов РСК включающих наполнители различного химического состава. Помимо радиационной стойкости набор теплофизических характеристик обеспечит рациональное проектирование конструкций из предложенных материалов.

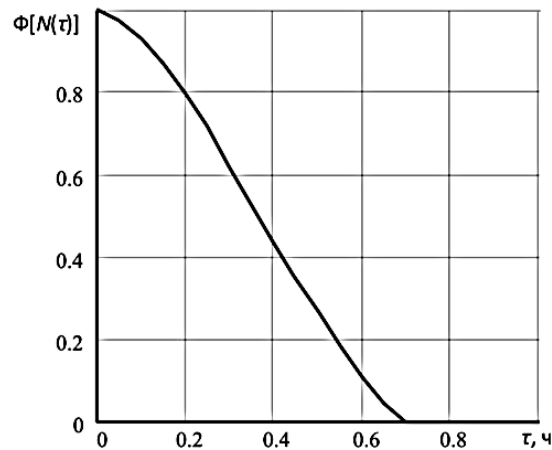


Рис. 3. Изменение несущей способности образца РСК при двустороннем прогреве

Заключение. Изучение теплофизических характеристик радиационно-стойких материалов содержащих различные по своему составу, структуре и granulometрии наполнители дополнит представления о поведении композитов специального назначения в особых условиях. Учитывая широкий круг материалов, используемых для наполнения полимерных матриц, в том числе и отходов химических производств, возможно направленное регулирование свойств готовых изделий, сообразуясь с предполагаемыми условиями эксплуатации.

Список литературы

1. Энциклопедия полимеров. Ред. Коллегия: В.А. Кабанов и др. Т.3. М.: Изд-во «Советская энциклопедия». 1977. Стб. 253-255.
2. Ежов В.Б. Технология бетона, строительных изделий и конструкций. Уральский Федеральный университет. Екатеринбург 2014. 206 с.
3. Богданов Р.Р., Ибрагимов Р.А, Королев Е.В. Оптимизация фракционного состава смеси заполнителей для самоуплотняющегося бетона // Известия Казанского ГАСУ, 2019.
4. Баженов Ю.М., Демьянова В.С., Калашников В.И. Модифицированные высококачественные бетоны. М.: АСВ, 2006. 368 с.
5. Боженков П.И. Комплексное использование минерального сырья для производства строительных материалов. М.: Госстройиздат, 1963. 160 с.

6. Бекурц К., Виртц К. Нейтронная физика. Пер. с англ. М. Атомиздат. 1968. 456 с.
7. Barabash A., Varabash D., Pertsev V., Panfilov D. Polymer-composite materials for radiation protection // *Advances Intelligent Systems and Computing*. 2019. Т. 983. С. 352-360.
8. Энциклопедия полимеров. Ред. Коллегия: В.А. Кабанов и др. Т.1. М.: Изд-во «Советская энциклопедия». 1977. Стб. 754-764.
9. Пюкке Г.А. К вопросу о моделях деградации многокомпонентных систем различной физической природы // *Вестник Камчатского ГТУ*. 2018.
10. Гошев С. А., Борисов Ю.М., Барабаш Д.Е. Термическая стойкость олигодиеновых каутонов // *Строительные материалы*. 2007. № 12 (636). С. 43-45.

References

1. Encyclopedia of polymers. Edition. Board: V.A. Kabanov, etc. Т.3. М.: «The Soviet encyclopedia». 1977. Clm. 253-255.
2. Ezhov V.B. Technology of concrete, construction products and designs. Ural Federal university. Yekaterinburg 2014. 206 p.
3. Bogdanov R.R., Ibragimov R.A. Korolev E.V. Optimization of fractional composition of mix of fillers for the self-condensed concrete//*News of the Kazan GASU*, 2019.
4. Bazhenov YU.M., Demyanova V.S., Kalashnikov B.I. The modified high-quality concrete. М.: ASV, 2006. 368 p.
5. Bozhenov P.I. Complex use of mineral raw materials for production of construction materials. М.: Gosstroyizdat. 1963. 160 p.
6. Bekurts K., Virtts T. Neutron physics. The lane with English. М. Atomizdat. 1968. 456 p.
7. Barabash A., Varabash D., Pertsev V., Panfilov D. Polymer-composite materials for radiation protection // *Advances Intelligent Systems and Computing*. 2019. Т. 983. P. 352-360.

8. Encyclopedia of polymers. Edition. Board: V.A. Kabanov, etc. T.1. M.: «The Soviet encyclopedia». 1977. Clm. 754-764.

9. Pyukke G.A. To a question of models of degradation of multicomponent systems of various physical nature // the Messenger of the Kamchatka GTU. 2018.

10. Goshev S.A., Borisov Yu.M., Barabash D.E. Thermal firmness of oligodiyenkauton // Construction materials. 2007. № 12 (636). P. 43-45.

Барабаш Андрей Дмитриевич – аспирант кафедры технологии строительных материалов, изделий и конструкций Воронежского государственного технического университета

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

Барабаш Дмитрий Евгеньевич – д-р техн. наук, профессор кафедры технологии строительных материалов, изделий и конструкций Воронежского государственного технического университета

УДК 674.816.2

**АНАЛИЗ ВЛИЯНИЯ СПОСОБОВ ФОРМОВАНИЯ (УПЛОТНЕНИЯ)
НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА АРБОЛИТА**

*М.В. Корабельников, Е.В. Баранов**

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

**Адрес для переписки: Баранов Евгений Владимирович,*

E-mail: baranov.evg@mail.ru

В лесном комплексе при лесозаготовках, при лесных пожарах, а также на деревообрабатывающих заводах образуется большое количество древесных отходов. Одним из эффективных способов их утилизации является измельчение в щепу с последующим использованием в производстве арболита. В работе представлены результаты анализа влияния различных способов формования (уплотнения) на структуру, физико-механические свойства и коэффициент конструктивного качества арболита.

Ключевые слова: *древесная щепа, арболит, способы уплотнения формовочной смеси, физико-механические свойства арболита, коэффициент конструктивного качества*

**ANALYSIS OF THE INFLUENCE OF THE FORMATION (COMPACTION)
METHODS ON THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF ARBOLITE**

*M.V. Korabelnikov, E.V. Baranov**

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

**Corresponding author: E.V. Baranov, E-mail: baranov.evg@mail.ru*

In the forestry complex during logging, forest fires, as well as in woodworking factories, a large amount of wood waste is generated. One of the most effective ways of their disposal is grinding into chips with subsequent use in the production of wood concrete. The paper presents the results of the analysis of the influence of various methods of molding (compaction) on the structure, physical and mechanical properties and the coefficient of structural quality of wood concrete.

Keywords: wood chips, wood concrete, methods of compaction of molding sand, physical and mechanical properties of wood concrete, coefficient of constructive quality

Введение. На предприятиях лесного комплекса, при существующей практике сплошных рубок леса, а также при пожарах образуется значительное количество древесных отходов. Объем отходов, образуемых на лесосеке, может достигать 30-40 % объема заготовленной древесины. Оставшаяся низкокачественная древесина на делянках подвержена гниению и засоряет леса, приводит к пожароопасной обстановке. В связи с этим правилами лесопользования предусмотрено обеспечивать очистку делянок, запрещается оставлять поваленный лес на делянках. Большое количество отходов скапливается также на деревообрабатывающих предприятиях. Наиболее эффективным способом утилизации древесных отходов является переработка их в древесную щепу с последующим использованием ее в различных отраслях народного хозяйства: для целлюлозно-бумажной промышленности, для производства ДСП, ДВП, строительных композитов (таких как арболит, ксилолит и др.), а также для изготовления топливных гранул или брикетов, использование как мульчи в садоводстве [1-5].

Одним из перспективных способов утилизации древесных отходов в виде древесной щепы является использование ее в производстве арболита. Арболит является одним из видов легкого бетона на органическом заполнителе и имеет крупнопористую структуру, формирование которой происходит за счет контактного омоноличивания древесной щепы связующим.

Композит на основе органического заполнителя (арболит) может выпускаться в виде блоков, панелей и др. [3, 5-7]. Авторами [6] была предложена перспективная технология получения стеновых панелей на основе композита из древесной щепы (арболита) для быстровозводимых сборных малоэтажных зданий. В предложенной технологии [6] каркасы панелей в здании воспринимают все виды силовых нагрузок, а на этапе изготовления, выполняют роль несъемной опалубки для заполнения арболитовой смесью.

Существенное влияние на формирование структуры и физико-механические свойства арболита оказывает состав и способ формования (уплотнения) смеси. При этом формовочная смесь на основе органического заполнителя обладает значительной упругостью при уплотнении. Формование арболита может осуществляться следующими способами: трамбованием, формованием в закрытых формах, вибропрокатом, виброформованием с пригрузом и др. Из перечисленных способов формования наибольший интерес, с экономической точки зрения, представляет:

- трамбование;
- виброформование с пригрузом.

В связи с этим в дальнейшем рассматривались и сравнивались два этих способа формования (уплотнения) при получении арболита.

Экспериментальная часть

В качестве органического заполнителя использовалась хвойная древесная щепа, гранулометрический состав которой представлен на рис. 1. Насыпная плотность щепы в высушенном состоянии составила 132 кг/м^3 .

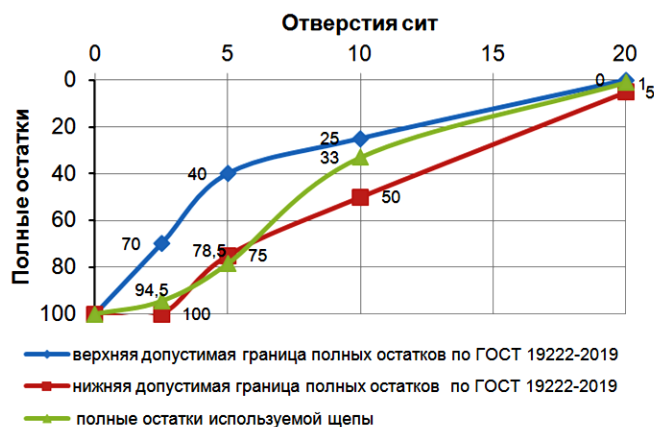


Рис. 1. График гранулометрического состава используемой щепы

В качестве вяжущего для изготовления арболита использовался портландцемент ЦЕМ I 42,5 Н производства АО «ЕВРОЦЕМЕНТ ГРУП». В качестве минерализатора, для нейтрализации «цементных ядов» (различных видов сахаров) применяли натриевое жидкое стекло силикатным модулем 2,95.

Выбор данного минерализатора обоснован тем, что в отличие от других минерализаторов, растворимое жидкое стекло можно применять как для свежесрубленной древесины, так и для предварительно вылежавшийся.

Оценка способов уплотнения формовочной смеси производилась на образцах кубах с ребром 10 см. Для изготовления образцов применялся следующий состав на 1 м³ арболита:

- древесная щепа в сухом состоянии 180 кг;
- минерализатор (жидкое стекло) 6 кг;
- портландцемент (ЦЕМ I 42,5Н) 275 кг;
- расход воды определяется исходя из В/Ц=1,2.

Необходимое количество минерализатора, в данном случае растворимое жидкое стекло, разбавляли водой до объема 1/2 части необходимого количества затворителя, определенное исходя из принятого В/Ц. Полученным раствором затворяли древесную щепу с последующим ее перемешиванием. Подвижность формовочной смеси, определенная по стандартной методике, составила 1,5 см по осадке конуса.

К обработанной щепе добавляли портландцемент, смесь перемешивали, добавляли оставшееся количество воды затворения и перемешивали до получения однородной массы. Из полученной формовочной массы изготавливали образцы кубы способом трамбования и виброформования с пригрузом.

Для уплотнения смеси способом трамбования полученную формовочную смесь укладывали в два приема в форму с последующим уплотнением каждого слоя трамбовкой (10-12 раз). При уплотнении смеси способом виброформования с пригрузом, формовочную смесь укладывали в форму с избытком, устанавливался пригруз из расчета 0,005 МПа и осуществлялось виброуплотнение с пригрузом на виброплощадке.

Результаты и их обсуждение

При уплотнении формовочной смеси виброформованием с пригрузом в течение 10 с и более происходило расслоение смеси с образованием наплывов из цементного теста в нижней части формы (рис. 2), что объясняется упругопластическими свойствами щепы. При виброформовании с пригрузом менее 10 с (5-7 с) наплывов из цементного теста в нижней части формы не образуется (рис. 2), а цементное тесто равномерно распределено по поверхности щепы. Таким образом, при уплотнении способом виброформования с пригрузом необходимо строгое соблюдение времени вибрирования на виброплощадке.



а)

б)

Рис. 2. Формирование макроструктуры арболита в зависимости от длительности виброформования с пригрузом а) виброформование с пригрузом в течение 10 с и более; б) виброформование с пригрузом менее 10 с (5-7 с)

Изготовленные разными способами формирования образцы хранились в течение 28 суток при температуре $20\pm 2^\circ\text{C}$ и относительной влажности воздуха $(70\pm 10)\%$. Первые 3 суток образцы хранились в формах укрытые полиэтиленовой пленкой. Физико-механические показатели определяли в возрасте 3, 7, 28 суток. Результаты исследования влияния способов уплотнения на физико-механические свойства арболита представлены на рис. 3 и в табл. 1.

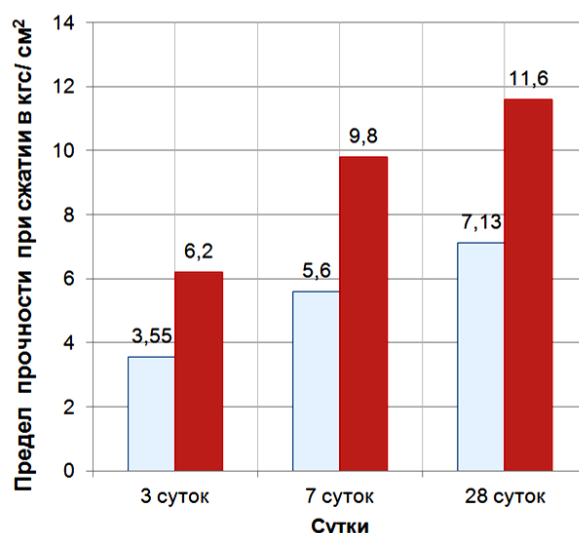


Рис. 3. Гистограмма показателей прочности арболита при различных способах формирования (уплотнения)

Таблица 1

Физико-механические свойства арболита при различных способах уплотнения формовочной смеси

| Способ формирования (уплотнения) | Средняя плотность в сухом состоянии (в возрасте 28 суток твердения), кг/м ³ | Предел прочности при сжатии (в возрасте 28 суток твердения), кгс/см ² | Коэффициент уплотнения | ККК при средней плотности в сухом состоянии (в возрасте 28 суток твердения) | Остаточная влажность (в возрасте 28 суток твердения) |
|----------------------------------|--|--|------------------------|---|--|
| Виброформование с пригрузом | 430-450 | 7,13 | 1,3-1,32 | 0,0162 | 12,25 |
| Трамбование | 500 | 11,6 | 1,43-1,45 | 0,0232 | |

Полученные результаты показывают, что прочностные показатели при обоих способах уплотнения с течением времени возрастают, что обусловлено процессами гидратации цемента. При этом выявлено, что предел прочности при сжатии арболита при использовании уплотнения формовочной смеси способом трамбования увеличивается с $6,2 \text{ кгс/см}^2$ (в возрасте 3 суток) до $11,6 \text{ кгс/см}^2$ (в возрасте 28 суток). При использовании уплотнения формовочной смеси способом виброформования с пригрузом предел прочности при сжатии арболита увеличивается с $3,55 \text{ кгс/см}^2$ (в возрасте 3 суток) до $7,13 \text{ кгс/см}^2$ (в возрасте 28 суток). Анализируя полученные данные установлено, что в возрасте 3, 7, 28 суток прочностные показатели арболита, полученного способом виброформования с пригрузом, ниже, чем у образцов, полученных способом трамбования. Однако и средняя плотность образцов, полученных способом виброформованием с пригрузом, меньше (среднее значение средней плотности образцов в высушенном состоянии $430\text{-}450 \text{ кг/м}^3$) по сравнению с образцами полученными способом трамбования (среднее значение средней плотности образцов в высушенном состоянии 500 кг/м^3), что является важным показателем для теплоизоляционных и конструктивно-теплоизоляционных материалов.

Получение более низкой плотности при виброформовании с пригрузом объясняется в большей степени меньшим уплотнением смеси при формировании с образованием менее плотной структуры композита. Это подтверждается данными по коэффициенту уплотнения. Коэффициент уплотнения арболита, полученного способом виброформования с пригрузом, составил $1,3\text{-}1,32$, а при использовании способа трамбования коэффициент уплотнения составил $1,43\text{-}1,45$.

Так как снижение средней плотности в большинстве случаев ведет одновременно и к снижению прочностных показателей, то для комплексной оценки способов уплотнения смеси для арболита, учитывающей как среднюю плотность, так и прочностные показатели, в дальнейшем рассматривался такой показатель как коэффициент конструктивного качества (ККК). Изменения ККК на различных этапах твердения в зависимости от способов уплотнения формовочной смеси представлены на рис. 4.

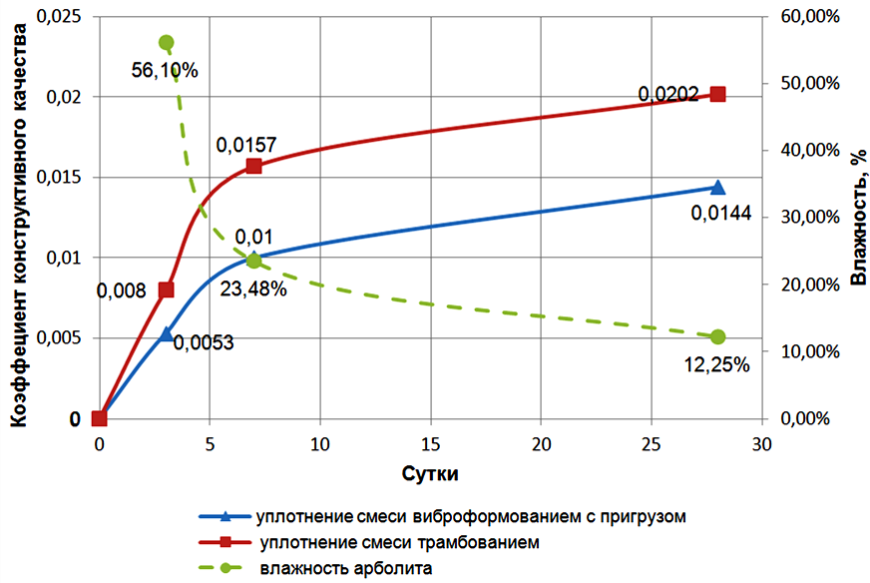


Рис. 4. Коэффициент конструктивного качества композита в зависимости от способа уплотнения смеси

На основании полученных результатов установлено, что на всех этапах твердения ККК больше у образцов полученных с использованием уплотнения смеси способом трамбования. Остаточная влажность арболитак 28 суткам составила 12,25 %, что не противоречит требованиям ГОСТ, позволяющим отпускать продукцию с влажностью не более 20%.

Заключение. Анализируя способы уплотнения формовочной смеси (виброформование с пригрузом и трамбование) для арболита установлено, что при виброформовании с пригрузом формируется менее плотная структура, с более низкой средней плотностью и прочностью при сжатии, чем при уплотнении трамбованием. Однако при комплексной оценке способов уплотнения формовочной смеси арболита по коэффициенту конструктивного качества выявлено, что наиболее эффективным способом уплотнения из рассмотренных, является трамбование.

Список литературы

1. Андреев А.А. Ресурсосбережение и использование отходов заготовки и переработки древесного сырья // *Фундаментальные и прикладные исследования: проблемы и результаты*. 2014. №10. С.148-155.
2. Крысов А.В., Петренева О.В. Анализ использования химических добавок в древесно-цементной смеси с целью улучшения прочностных характеристик // *Современные технологии в строительстве. Теория и практика*. 2020. Т.2. С. 259-265.
3. Белов В.В., Петропавловская В.Б. *Использование вторичных ресурсов в производстве строительных материалов: учебное пособие*. Тверь: Тверской государственный технический университет, 2017. 120 с.
4. Белов В.В. Опилкобетон на модифицированном цементном вяжущем // *Вестник Тверского государственного технического университета. Серия: Строительство. Электротехника и химические технологии*. 2020. №4 (8). С. 14-25.

5. Наназашвили И.Х. Строительные материалы из древесно-цементной композиции. 2-е изд., перераб. и доп. Л.: Стройиздат, 1990. 415 с.

6. Баранов Е.В., Незнамова О.М., Чернышов Е.М., Пустовгар А.П. Исследование рациональных составов композита из древесной щепы на основе силикатного и цементного связующего для стеновых панелей быстровозводимых малоэтажных зданий // Вестник МГСУ. 2012. № 11. С. 131-139.

7. Колесников Г.Н. Влияние добавок хлорида кальция, сульфата алюминия и аморфного диоксида кремния на структуру и прочность древесно-цементного материала // Фундаментальные исследования. 2016. №11-1. С. 42-46.

References

1. Andreev A.A. [Resource saving and use of waste from harvesting and processing of wood raw materials]. *Fundamental'nye i prikladnye issledovaniya: problem i rezul'taty*, 2014, no. 10. P. 148-155. (in Russian).

2. Krysov A.V., Petreneva O.V. [Analysis of the use of chemical additives in wood-cement mixture in order to improve the strength characteristics]. *Sovremennye tekhnologii v stroitel'stve. Teoriya i praktika*, 2020, vol. 2. P. 259-265. (in Russian).

3. Belov V.V., Petropavlovskaya V.B. *Ispol'zovanie vtorichnykh resursov v proizvodstve stroitel'nykh materialov* [Use of secondary resources in the production of building materials]. Tver, Tver State Technical University, 2017. 120 p. (in Russian).

4. Belov V.V. [Sawdust concrete on modified cement binder]. *Tverskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta. Seriya: Stroitel'stvo. Elektrotekhnika i himicheskie tekhnologii*, 2020, no. 4 (8). P. 14-25. (in Russian).

5. Nanazashvili I.Kh. *Stroitel'nye materialy iz drevesno- cementnoy kompozicii*. 2-e izd., pererab. idop. [Building materials made of wood-cement composition. 2nd ed., Rev. and additional]. Leningrad, Stroyizdat, 1990. 415 p. (in Russian).

6. Baranov E.V., Neznamova O.M., Chernyshov E.M., Pustovgar A.P. [Investigation of rational compositions of wood chips composite based on silicate and cement binder for wall panels of prefabricated lowrise buildings]. *Vestnik MGSU*, 2012, no. 11. P. 131-139. (in Russian).

7. Kolesnikov G.N. [Influence of calcium chloride, aluminum sulfate and amorphous silicon dioxide additives on the structure and strength of wood-cement material]. Basic research, 2016, no. 11-1. P. 42-46. (in Russian).

Корабельников Михаил Владимирович – магистрант кафедры технологии строительных материалов, изделий и конструкций Воронежского государственного технического университета

Баранов Евгений Владимирович – канд. техн. наук, доцент кафедры технологии строительных материалов, изделий и конструкций Воронежского государственного технического университета

СОНОХИМИЯ ВОДНО-ЦЕМЕНТНЫХ СИСТЕМ

Я.О. Шабловский

*Гомельский государственный технический университет им. П.О. Сухого,
Белоруссия, 246746, г. Гомель, просп. Октября, 48*

*Адрес для переписки: Шабловский Ярослав Олегович,
E-mail: ya.shablowsky@yandex.ru*

Ультразвуковая обработка водно-цементных смесей – хорошо известный, но недооценённый метод улучшения свойств бетонов. Низкоэнергетический характер ультразвукового воздействия отнюдь не означает столь же низкую эффективность этого воздействия. Разнообразные и притом весьма нетривиальные сонохимические эффекты обусловлены тем, что ультразвуковое воздействие изменяет не энергию, а химическую эксергию реакционной смеси. Ультразвуковая обработка природной воды изменяет её карбонатное равновесие. Вследствие этого кристаллизация солей жёсткости в воде приобретает бифуркационный характер, поскольку результат обработки непосредственно определяется условиями газообмена между обрабатываемой водой и атмосферным воздухом (обработка в открытом либо в закрытом объёме). Положительный технический результат ультразвуковой обработки водно-цементных смесей обеспечивается за счёт фундаментальных сонохимических эффектов, улучшающих гидратацию клинкерных минералов в обработанной воде затворения. Важное практическое значение имеет то обстоятельство, что смена условий газообмена воды затворения и/или водно-цементных смесей при осуществлении ультразвуковой обработки позволяет предсказуемо изменять эксплуатационные характеристики цементного камня. Особое внимание уделено применению ультразвуковой обработки для предотвращения коррозии арматурной стали и для осуществления возможности создания инновационных самовосстанавливающихся бетонов.

Ключевые слова: цемент, вода затворения, сонохимическая реакция, сонохимическая эксергия, ультразвуковая обработка

Ya.O. Shablovsky

*Gomel State Technical University,
Belorussia, 246746, Gomel, prosp. Oktiabria, 48*

Corresponding author: Shablovsky Yaroslav Olegovich,

E-mail: ya.shablowsky@yandex.ru

Mechanical comminution is widely utilized to enhance the pozzolanic activity of cementitious materials by grinding them into ultrafine powders. As a result of such practice being customary ultrasonic processing for water-cement systems is usually perceived as an advanced technology to deagglomerate and disperse materials. On the contrary, the real effects of ultrasonic treatment of water-cement systems are quite nontrivial and even bifurcative. First of all, ultrasonic treatment of water can suppress scale formation by making the scale being formed to stay loosely suspended in the water rather than tightly adhere to the surfaces of pipes and tanks. Correspondingly, ultrasonic control of carbonate balance strongly affects the properties of tempering water. Secondly, processing the water-cement mixture with ultrasound enables to control the structure-forming processes in it, namely, to increase the dissolution rate of pozzolans, to accelerate the pozzolanic reaction rate and to amplify the strength of concrete in the end. Effects of ultrasonic frequency, acoustic intensity and treating time have been evaluated.

Keywords: cement, tempering water, sonochemical reaction, sonochemical exergy, ultrasound treatment

Введение. Объёмы потребления строительных материалов столь велики, что при выборе сырья и технологий для их производства главным показателем является дешевизна [1, 2]. На современном этапе достигнуты значительные успехи в совершенствовании технологий цементных систем путём химического модифицирования [3], однако производство эффективных инновационных добавок далеко не всегда низкочестно. Между тем, во многих случаях требуемые

эксплуатационные характеристики цементного камня могут быть обеспечены за счёт управления формированием его структуры [4, 5]. Предмет настоящего исследования – управление первичными и вторичными процессами структурообразования в водно-цементных системах путём их ультразвуковой обработки.

Исследования соноиндуцированных процессов в воде затворения и в водно-цементных системах в целом занимают в современной физической химии весьма специфическое положение. Лабораторные испытания различных методик ультразвуковой обработки проводятся уже несколько десятилетий [6, 7], но выводы разных исследователей, положительно оценивающих результаты такой обработки, плохо согласуются между собой, а иногда являются взаимоисключающими. Более того, при переходе от лабораторных испытаний сонохимических технологий к их практическому внедрению очень часто обнаруживается нестабильность технического результата, а в отдельных случаях – даже его отсутствие. По этой причине существуют сомнения в целесообразности ультразвуковой обработки [8], а некоторые авторы считают её неэффективной [9]. Между тем, испытания ультразвуковых устройств – как успешные, так и неудачные – проводились по наитию, т.к. теоретическая сонохимия в настоящее время ограничена рамками кавитационной теории [10], непригодной для технологических расчётов. Далее мы проанализируем качественные и количественные закономерности сонохимических процессов в водно-цементных системах, используя общую теорию звука [11].

Сонохимия водных систем

Распространяющаяся в веществе акустическая волна с интенсивностью I и частотой f вызывает упругие объёмные деформации этого вещества, эквивалентные воздействию периодически изменяющегося давления \tilde{p} с амплитудой

$$\tilde{p}_m = \sqrt{2I\mathcal{R}}, \quad (1)$$

где \mathcal{R} – акустическое сопротивление вещества. В общем случае энергия упругих деформаций выражается равенством

$$W_y = \frac{\beta \tilde{p}^2}{2}, \quad (2)$$

где β – объёмная сжимаемость вещества. Энергия W_y циклично обратимо перераспределяется между регулярно чередующимися областями разрежения и сжатия, поэтому при анализе сонохимических процессов должна оцениваться не энергия, а эксергия реакционной смеси – часть её энергии, доступная для преобразования в другие виды энергии.

В отсутствие статических внешних полей эксергия Ξ имеет термическую и химическую составляющие [12]. При умеренных частотах поглощение акустических волн незначительно, и в ультразвуковом поле изменяется преимущественно химическая эксергия Ξ_{ch} – энергетическая обеспеченность протекания химической реакции в данной системе. Скорость изменения химической эксергии

$$\dot{\Xi}_{\text{ch}} = \dot{W}_y = \beta \tilde{p} \dot{\tilde{p}}. \quad (3)$$

Акустическое давление \tilde{p} определяется равенством

$$\tilde{p} = \mathcal{R} \tilde{v},$$

где \tilde{v} – колебательная скорость деформаций. Следовательно, вместо (3) можно записать:

$$\dot{\Xi}_{\text{ch}} = \beta \tilde{p} \tilde{b}, \quad (4)$$

где \tilde{b} – колебательное ускорение. Воспользовавшись равенством

$$b_m = 4\pi f \sqrt{\frac{I}{2\mathcal{R}}},$$

в итоге из (3) получаем:

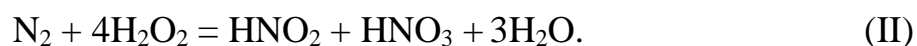
$$\Xi_{\text{ch}} = (\Xi_{\text{ch}})_0 + 4\pi\beta\mathcal{R}If t, \quad 0 \leq t \leq \frac{1}{f}, \quad (5)$$

где $(\Xi_{\text{ch}})_0$ – химическая эксергия реакционной смеси в отсутствие ультразвукового воздействия.

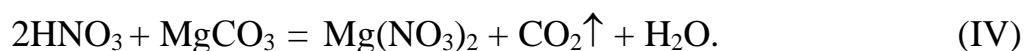
При $\Xi_{\text{ch}} \geq 232,8 \text{ кДж/моль}$ преодолевается термодинамический порог протекания реакции



Образование пероксида водорода приводит к связыванию растворённого в воде азота:

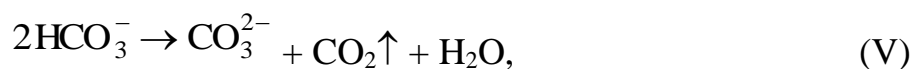


Общеизвестно, что если реакция (II) протекает при комнатной температуре, то азотистая кислота HNO_2 образуется в химически неактивной таутомерной форме N(H)O_2 . В свою очередь, азотная кислота взаимодействует с кальцием CaCO_3 и магнезитом MgCO_3 :



При проведении ультразвуковой обработки водной системы в закрытом объёме вода насыщается углекислым газом, образующимся в результате реакций

(III) и (IV). Это тормозит их протекание и одновременно замедляет разложение гидрокарбонат-ионов



являющееся первой ступенью кристаллизации карбонатов кальция и магния – солей карбонатной жёсткости. Если же ультразвуковая обработка проводится в открытом объёме, то удаление растворённого углекислого газа волнами акустического давления интенсифицирует процесс (V) и тем самым ускоряет кристаллизацию CaCO_3 и MgCO_3 в объёме раствора. Вместо поликристаллических отложений на поверхностях карбонаты кальция и магния образуют высокодисперсный шлам, легко растворимый в азотной кислоте [реакции (III) и (IV)]. Благодаря тому, что равновесия (III) и (IV) в данном случае также смещены вправо, вслед за карбонатным шламом растворяются карбонатные отложения на поверхностях.

Ультразвуковая обработка цементных систем

Из (5) следует, что технический результат ультразвуковой обработки водно-цементной смеси в общем случае зависит от величины \dot{E}_{ch} , а для смеси определённого состава – от величины произведения If .

При допороговых значениях If будет проявляться только вибромеханический эффект – разрушение «преждевременной» коагуляционной структуры, повышающее текучесть смеси и облегчающее заполнение смесью форм. При значениях If , обеспечивающих превышение эксергетического порога, определяющим фактором становится сонохимическое изменение кислотности воды [реакции (I), (II), (V)], приводящее к изменению карбонатного равновесия.

Наглядным проявлением этого служит подавление осаждения карбонатных солей жёсткости при ультразвуковой обработке природной воды (см. рис. 1).

Вместе с тем, высокая карбонатная жёсткость способна оказаться не недостатком, а достоинством воды, если речь идёт о воде для затворения цементных смесей.

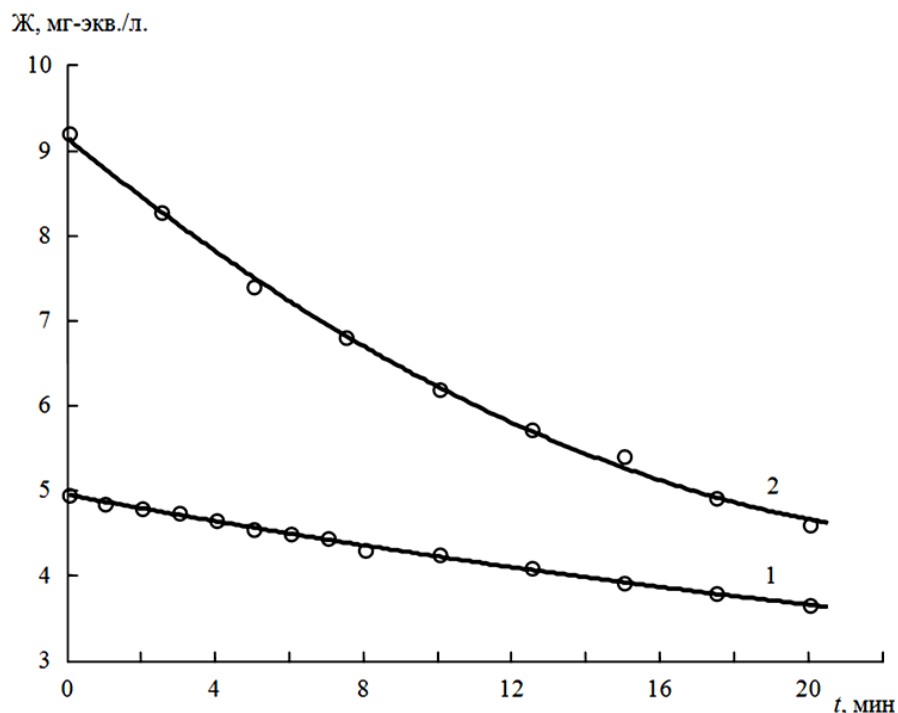


Рис. 1. Зависимость жёсткости природной воды от времени её обработки ультразвуком ($f = 22$ кГц): 1 – вода артезианского водозабора (г. Гомель, Белоруссия); 2 – вода с выраженной гидрокарбонатной кальциевой минерализацией из подземного источника в долине слияния р. Птичь с Припятью (Полесье, Белоруссия)

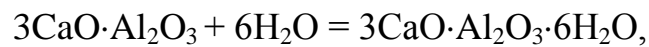
В открытом объёме ультразвуковая обработка водно-цементной смеси интенсифицирует кристаллизацию CaCO_3 , обеспечивая формирование микровключений карбоната кальция. Хорошо известно, что известняк и цементный камень весьма близки по деформативности. Благодаря этому использование известняка в качестве заполнителя превращает бетон в однородный по структуре материал, лишённый зон концентрации напряжений, но для достижения такого эффекта необходимы высокая дисперсность и чистота карбонатной фракции. При ультразвуковой обработке водно-цементной смеси обеспечивается «автоматическое» выполнение этих требований.

В закрытом объёме ультразвуковая обработка водно-цементной смеси вызывает повышение давления углекислого газа в суспензии. Основным результатом

такого воздействия – снижение pH водного раствора [реакции (II) и (V)], ускоряющее гидратацию трёхкальцевого и двухкальцевого силикатов



Благодаря этому уменьшается «отставание» кристаллизации алитовой и белитовой фаз цементного камня от гидратации трехкальцевого алюмината



что существенно повышает однородность цементного камня, т.е. его прочность. Тот же фактор – соноиндуцированное снижение pH раствора – интенсифицирует гидратацию глинозёмистого цемента, ускоряя выделение аморфного гидроксида алюминия в различных основных формах и экстрагирование оксида кальция из гидратных алюминатов в воду затворения с образованием $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Насыщение кальциевой щёлочью даёт важный побочный эффект – позволяет создавать самовосстанавливающиеся бетоны [13], в которых трещины кольматируются карбонатом кальция, продуцируемым специфическими алкалофильными бактериями [14]. Испытания бетонов с бактериальными добавками обнадёживают [15], но для массового внедрения таких технологий необходимо исключить возможность перерождения положительного биохимического эффекта в биокоррозию. Обсудим эту проблему подробнее.

Эффективным средством управления размножением бактерий является воздействие слабых магнитных полей [16]. В идеальном случае магнитное поле повышает жизнестойкость «полезных» для бетона бактерий и одновременно подавляет бактерии, вызывающие биокоррозию. Тогда нужный результат даст обычное армирование бетона: остаточная намагниченность, приобретаемая горячекатаной сталью при её остывании в геомагнитном поле, весьма значительна и достаточна для обеспечения требуемого магнитобиохимического эффекта.

Рассмотренный случай квалифицирован как идеальный, т.к. он наиболее прост в осуществлении, но в то же время требует строгого соблюдения технологии армирования бетона. В реальности возможны некачественное инъецирование каналов, применение загрязненных хлоридами заполнителей, длительное пребывание напряжённой арматуры в каналах без защиты и т.п. В таких условиях намагниченность стальной арматуры, резко интенсифицирующая её коррозию (см. [17]), нежелательна. Остаточная намагниченность арматуры плохо поддаётся устранению размагничиванием, поэтому остывающую горячекатаную арматурную сталь целесообразно подвергать ультразвуковой обработке, препятствующей закреплению границ её магнитных доменов на структурных несовершенствах. При разработке составов самовосстанавливающихся бетонов предпочтение следует отдавать магнитофобным бактериальным добавкам. В таком случае при необходимости армирования бетона можно использовать дешёвую (нелегированную) арматурную сталь, ультразвуковое размагничивание которой не только повысит её коррозионную стойкость после горячей прокатки, но и обеспечит благоприятные условия для кольтматирующих бактерий.

При ультразвуковом воздействии на реакционную смесь неизбежно возникновение сонохимических резонансов и антирезонансов – максимумов и минимумов эффективности акустического воздействия. Формально частоты резонансов и антирезонансов можно определить, анализируя частотную зависимость сонохимической эксергии реакционной смеси. Однако поскольку характеристические частоты соответствуют определённому сочетанию компонентов при заданных термобарических условиях, любое изменение состава или режима вызовет изменение частоты сонохимического резонанса (антирезонанса). В связи с этим при технологическом осуществлении сонохимических процессов целесообразно использовать ультразвуковые биения.

Речь идёт об особых («псевдорезонансных») биениях, которые возникают при сложении косинусоидальных колебаний, имеющих частоты ω_1 и ω_2 , одинаковые амплитуды p_m и нулевые начальные фазы. В этом случае амплитуда результирующего колебания давления изменяется со временем по закону

$$\tilde{p}_{\Sigma}(t) = 2p_m \cos \frac{\omega_1 - \omega_2}{2} t, \quad (6)$$

а само результирующее колебание совершается по косинусоидальному закону с частотой $(\omega_1 + \omega_2)/2$ и нулевой начальной фазой, но обладает периодичностью только при

$$\frac{\omega_1}{\omega_2} = \frac{l+2}{l+1},$$

где l – натуральное число. Псевдорезонансный эффект обеспечивается при $l = 0$, т.е. при

$$\omega_2 = \omega, \quad \omega_1 = 2\omega. \quad (7)$$

При выполнении требования (6) акустическая волна будет содержать непрерывную последовательность частот, кратных основной частоте ω .

Генератором псевдорезонансных биений может служить устройство, принципиальная схема которого представлена на рис. 2. Основу генератора составляет пьезоэлектрический кристалл 1, в котором одна и та же упругая деформация может возбуждаться электрическими воздействиями в двух различных кристаллографических направлениях^{*)}. Электрические генераторы задающих одиночных косинусных колебаний с частотами ω_1 и ω_2 подключают к зажимам 2 и 3, соединённым соответственно с парными электродами 4 и 5. Высокоинтенсивные

^{*)} Этой способностью обладают пьезоэлектрические кристаллы классов 2, 3, 4, $\bar{4}$, 6 и $mm2$, у которых гармонические электрические возбуждения, совместно действующие вдоль X- и Y-направлений, порождают сдвиговые биения вдоль этих направлений. По совокупности эксплуатационных характеристик наиболее предпочтительно использование кристалла иодата лития LiIO₃.

биения давления легко получить, подавая первичные биения через преобразующее устройство 6 на вход 7 магнитострикционного генератора акустических колебаний.

Существенно, что вышеописанное «обогащение» акустического спектра также позволяет значительно повысить эффективность ультразвуковой обработки жидкофазных систем, проводимой в кавитационном режиме. Указанная возможность обеспечивается тем обстоятельством, что эрозионная и диспергирующая производительность кавитации определяются ультра- и субгармоническими составляющими акустической волны, а также её шумовой компонентой.

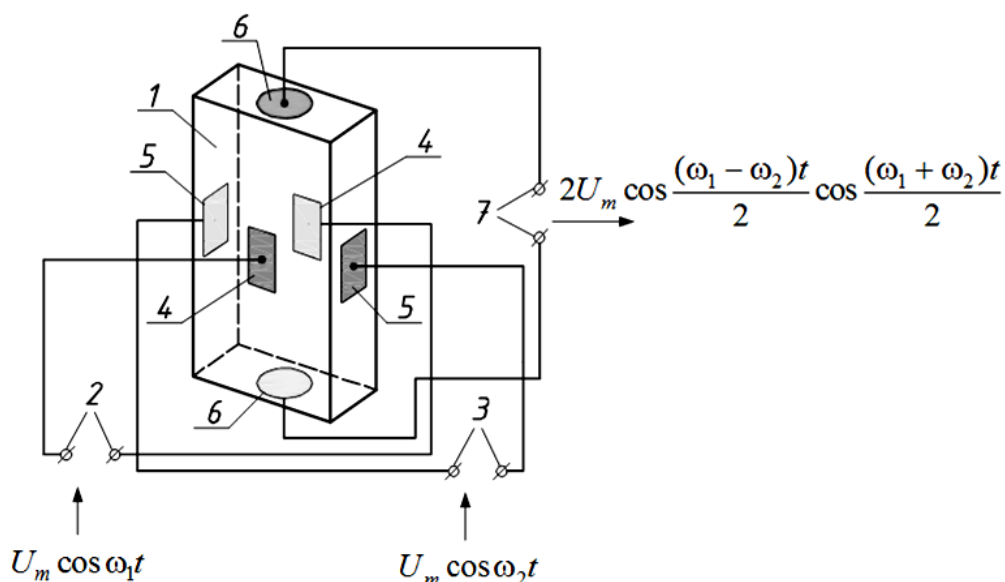


Рис. 2. Схема генератора электрических биений: 1 – пьезоэлектрический кристалл (для наглядности чертежа изображён прозрачным), 2 и 3 – зажимы электрических генераторов одиночных косинусных колебаний, 4 и 5 – электроды, 6 – пьезоэлектрический преобразователь, 7 – выходные зажимы

Заключение. Акустическое воздействие может не только инициировать химические реакции (положительный сонохимический эффект), но и подавлять их (отрицательный сонохимический эффект). Из-за необходимости накопления в реакционной смеси химической эксергии Ξch до её порогового значения, отвечающего инициированию либо подавлению реакции, сонохимический эффект возможен только при надпороговых значениях произведения I_f . Технический ре-

зультат ультразвуковой обработки водно-цементной смеси в общем случае зависит от величины $\dot{\Xi}_{ch}$, а для смеси определённого состава – от величины произведения I_f .

При допороговых значениях I_f будет проявляться только вибромеханический эффект – разрушение «преждевременной» коагуляционной структуры, повышающее текучесть смеси и облегчающее заполнение смесью форм. При значениях I_f , обеспечивающих превышение эксергетического порога, определяющим фактором становится сонохимическое изменение кислотности воды, приводящее к изменению карбонатного равновесия.

Зависимость $\dot{\Xi}_{ch}(f)$ полиэкстремальна, вследствие чего существуют частоты сонохимических резонансов и антирезонансов – максимумов и минимумов эффективности акустического воздействия. Существенно, что сонохимические резонансы и антирезонансы могут наблюдаться не только при изменении f , но и при варьировании качественного и количественного состава смеси.

Список литературы

1. Рудаков О.Б. Хроматографический анализ строительных материалов // Аналитика. 2017. № 6 (37). С. 64-73.
2. Хорохордин А.М., Рудаков Я.О., Перцев В.Т., Черепихина Р.Г., Рудаков О.Б. Применение гашёного известью шлам-лигнина в качестве добавки в бетон // Химия, физика и механика материалов. 2021. № 2 (29). С. 90-97.
3. Перцев В.Т., Козодаев С.П. Химизация и наномодифицирование – современный путь совершенствования технологии цементных систем // Химия, физика и механика материалов. 2020. № 1 (24). С. 121-130.
4. Перцев В.Т., Леденев А.А., Рудаков О.Б. Физико-химические подходы к разработке эффективных органоминеральных добавок для бетона // Конденсированные среды и межфазные границы. 2018. Т. 20. № 3. С. 432-442.
5. Шабловский Я.О. Магнитная обработка питьевой и технологической воды // Химия, физика и механика материалов. 2020. № 4 (27). С. 4-24.

6. Долгополов Н.Н. Звукохимические методы в технологии строительных материалов. М.: Госстройиздат, 1962. 140 с.
7. Ganjian E., Ehsani A., Mason T.J., Tyrer M. Application of power ultrasound to cementitious materials: Advances, issues and perspectives // *Materials & Design*. 2018. Vol. 160, № 1. P. 503-513.
8. Федюк Р.С., Мочалов А.В., Лесовик В.С. Современные способы активации вяжущего и бетонных смесей (обзор) // *Вестник Инженерной школы Дальневосточного федерального университета*. 2018. № 4(37). С. 85-99.
9. Василяк Л.М. Применение ультразвука в системах обработки воды // *Электронная обработка материалов*. 2010. № 5. С. 106-111.
10. Margulis, M.A. *Sonochemistry and cavitation*. London: Gordon and Breach, 1995. 546 p.
11. Мартынов Г. А. Общая теория распространения звуковых волн // *Теоретическая и математическая физика*. 2006. Т. 146. № 2. С. 340-352.
12. Шабловский Я.О. Особенности эксергетического анализа реакций с участием твёрдых фаз // *Теоретич. основы химич. технологии*. 2013. Т. 47. № 5. С. 558-565.
13. Vijay K, Murmu M., Deo S.V. Bacteria based self-healing concrete – A review // *Construction and Building Materials*. 2017. Vol. 15. № 1. P. 1008-1014.
14. Ерофеев В.Т., Смирнов В.Ф. Бактерии для получения самовосстанавливающихся бетонов // *Транспортные сооружения*. 2018. Т. 5. № 4. С. 7-1–7-13.
15. Ерофеев В.Т. Исследование изменений прочностных характеристик цементных композитов в зависимости от концентрации в них бактерий и возраста образцов // *Приволжский научный журнал*. 2018. № 3. С. 70-77.
16. Бурлакова Е.Б., Конрадов А.А., Мальцева Е.Л. Сверхслабые воздействия химических соединений и физических факторов на биологические системы // *Биофизика*. 2004. Т. 49. № 3. С. 551-564.
17. Шабловский Я.О. Магнитное управление химическими свойствами ферромагнитных материалов // *Химия, физика и механика материалов*. 2019. № 4 (23). С. 93-109.

References

1. Rudakov O.B. Chromatographic analysis of building materials. *Analytics*, 2017, no. 6 (37). P. 64-73. (in Russian).
2. Khorokhordin A.M., Rudakov Ya.O., Perzev V.T., Cherepakhina R.G., Rudakov O.B. [Application of slime-lignin with slaked lime as an organomineral additive in cement]. *Himiya, fizika i mekhanika materialov* [Chemistry, physics and mechanics of materials], 2021, no. 2 (29). P. 90-97. (in Russian).
3. Pertsev V.T., Kozodaev S.P. [Chemization and nanomodifying for the aims of developing cement technologies] *Himiya, fizika i mekhanika materialov* [Chemistry, physics and mechanics of materials], 2020, no. 1 (24). P. 121-130. (in Russian).
4. Pertsev V.T., Ledenev A.A., Rudakov O.B. [Physical and chemical approaches to the development of effective organomineral additives for concrete] *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy* [Condensed Matter and Interphases], 2018, vol. 20, no. 3. P. 432-442. (in Russian).
5. Shablovsky Ya.O. Magnetic treatment for freshwater supply and for technology // *Himiya, fizika i mekhanika materialov* [Chemistry, physics and mechanics of materials], 2020, no. 4 (27). P. 4-24. (in Russian).
6. Dolgopolov N.N. *Zvukohimicheskie metody v tehnologii stroitel'nyh materialov*. M.: Gosstrojizdat, 1962. (in Russian).
7. Ganjian E., Ehsani A., Mason T.J., Tyrer M. Application of power ultrasound to cementitious materials: Advances, issues and perspectives // *Materials & Design*. 2018. Vol. 160, no. 1. P. 503-513.
8. Fedjuk R.S., Mochalov A.V., Lesovik V.S. *Sovremennye sposoby aktivacii vjzhashhego i betonnyh smesej (obzor)* // *Vestnik Inzhenernoj shkoly Dal'nevostochnogo federal'nogo universiteta*, 2018, no. 4(37). P. 85-99. (in Russian).
9. Vasiljak L.M. *Primenenie ul'trazvuka v sistemah obrabotki vody* // *Elektronnaja obrabotka materialov*, 2010, no. 5. P. 106-111.

10. Margulis, M.A. Sonochemistry and cavitation. London: Gordon and Breach, 1995. 546 p.
11. Martynov G.A. The general theory of acoustic waves propagation // Theoretical and Mathematical Physics, 2006, vol. 146, no. 2. P. 285-294.
12. Shablovsky Ya.O. Exergetic analysis of solid-phase reactions // Theoretical Foundations of Chemical Engineering, 2013, vol. 47, no. 5. P. 558-565.
13. Vijay K, Murmu M., Deo S.V. Bacteria based self-healing concrete – A review // Construction and Building Materials, 2017, vol. 152, no. 1. P. 1008-1014.
14. Erofeev V.T., Smirnov V.F. [Bacteria for self-healing concretes]. Russian journal of transport engineering, 2018, vol. 5, no. 4. P. 7-1–7-13. (in Russian).
15. Erofeev V.T. [Study of changes in strength characteristics of cement composites, depending on the bacteria concentration in them and age of samples]. Privolzhskij nauchnyj zhurnal, 2018, no. 3. P. 70-77. (in Russian).
16. Burlakova E.B., Konradov A.A., Maltseva E.L. Effects of extremely weak chemical and physical stimuli on biological systems // Biophysics, 2004, vol. 49, no. 3. P. 522-534.
17. Shablovsky Ya.O. [Magnetic controlling chemical properties of non-ferromagnetic materials]. Himiya, fizika i mekhanika materialov [Chemistry, physics and mechanics of materials], 2019, no. 4 (23). P. 93-109. (in Russian).

Шабловский Ярослав Олегович – канд. физ.-мат. наук, доцент кафедры физики и электротехники Гомельского государственного технического университета им. П.О. Сухого

ТЕХНОЛОГИЯ 3D-ПЕЧАТИ В СТРОИТЕЛЬСТВЕ

О.Л. Фиговский^{1*}, А.З. Штейнбок¹, О.Б. Кукина²

¹*Международный научно-исследовательский центр нанотехнологий
«Полимаат», Израиль, 34750, Хайфа, ул. Шимкина, 3а*

²*Воронежский государственный технический университет,
Российская Федерация, 394006, г. Воронеж, ул. 20-летия Октября, 84*

**Адрес для переписки: Фиговский Олег Львович,*

E-mail: astepanova@vgasu.vrn.ru

3D-печать (3DP) считается инновацией, которая способствует автоматизации в гражданском строительстве и предлагает преимущества в дизайне, экологичности, эффективности и экономичности. Благодаря своему потенциалу для автоматизации, устранения опалубки, уменьшения количества строительных отходов и повышения геометрической точности 3DP имеет многообещающие возможности для применения в строительной отрасли. 3DP - это попытка реализовать цифровое производство на практике, даёт возможность прямого перехода от проектирования/моделирования зданий (BIM) к производству 3DP печати. В этой статье приводятся различные аспекты применения в строительстве, материалы и их композиции, а также примеры использования 3DP: здания, конструкции, полимерные шпалы и т.д.

Ключевые слова: 3DP технологии в строительстве, материалы для 3DP

3D PRINTING TECHNOLOGY IN CONSTRUCTION

O.L. Figovsky^{1*}, A.Z. Shteinbok¹, O.B. Kukina²

¹*International Nanotechnology Re-search Centre «Polymate»*

Israel, 34750, Haifa, Shimkin street, 3a

²Voronezh state technical university,

Russian Federation, 394006, Voronezh, 20-letiya Oktyabrya St., 84

**Corresponding author: Figovsky O.L., E-mail: figovsky@gmail.com*

3D printing (3DP) is considered an innovation that promotes automation in civil engineering and offers advantages in design, environmental friendliness, efficiency and economy. Due to its potential for automation, shuttering elimination, reduction of construction waste and improvement of geometric accuracy, 3DP has promising opportunities for application in the construction industry. 3DP is an attempt to implement digital production in practice, makes it possible to directly transition from building design/modeling (BIM) to 3DP printing production. This article presents various aspects of application in construction, materials and their compositions, as well as examples of the use of 3DP: buildings, constructions, polymer sleepers, etc. This article provides various aspects of application in construction, materials and their compositions, as well as examples of the use of 3DP: buildings, structures, polymer sleepers, etc.

Keywords: 3D technologies in civil engineering and construction, materials for 3DP

Введение: Технология 3D печатания. Для возведения малоэтажных домов довольно перспективной считается технология 3D печати. Технология, методика и организация отработаны в различных сферах, с использованием различных материалов, например, машиностроение, автомобилестроение, медицина, дизайн, рис. 1.



Рис. 1. Наружная стена в процессе 3D печати

Отметим, что такая технология позволяет использовать переработанный строительный материал и таким образом экономить 30-60% строительных материалов. В дополнение, значительно сокращается время строительства (до 70%).

На сегодня, главные недостатки: громоздкость и неудобство эксплуатации машин для 3D-печати зданий, проблема армирования, трудности в высотном строительстве, технические проблемы на холмистой местности, сложности с печатью горизонтальных элементов (перекрытия и кровли), отделочные работы.

Общий анализ^[2]

В 1986 году Чарльз Халл, американский ученый разработал первую коммерческую машину для 3D-печати (3DP). Экспериментальное применение 3DP в строительной отрасли началось в конце 1990-х годов на основе обычного бетона в сочетании с 3DP.

Использование 3DP включает в себя несколько аспектов: технических (материалы, оборудование, процессы и технологии печати) и не технические (экономические, экологические, нормативные и т.д.).

В работе Г.С. Славчевой «Строительная 3d-печать сегодня: потенциал, проблемы и перспективы практической реализации» показано, что «вероятность реализации данного потенциала связана с необходимостью новых методов расчета и проектирования, разработкой эффективных технологических комплексов, создания нового класса строительных композитов для печати. Технологические комплексы для 3D-печати должны отличаться мобильностью и универсальностью, обеспечивать роботизированную печать всех конструкций зданий. Материалы должны быть адаптированы к технологическим условиям печати и эксплуатации в тонких слоистых 3D-печатных конструкциях»^[1].

Основные аспекты использования 3DP

Материалы для 3D-печати и их свойства представляют собой значительный исследовательский интерес.

Строительные материалы, напечатанные на 3D-принтере, должны обеспечить лучшую пригодность для печати, в том числе способность перекачивания, экструдированность, возможность сборки.

Применительно к строительной отрасли обычно используется печать на бетоне. Но в последнее время разрабатываются и другие возможности.

Другими словами, 3DP – это попытка реализовать цифровое производство на практике, даёт возможность прямого перехода от проектирования / моделирования зданий (BIM) к производству 3DP печати. Техническая составляющая процесса перехода от BIM к печати уже в основном автоматизирована.

Материалы

В настоящее время большинство материалов, используемых для 3DP в строительстве, это бетон, гипс, сталь, полимерные материалы. А также новые материалы, такие как устойчивые композиты на основе цемента, устойчивые цементные пасты и различные композиты. А также, учитывая возможные нагрузки, часто комбинируют различные материалы, например, сталь и бетон.

Бетоны и нанодобавки

В ХТТМ СО РАН предложили заменить основу в цементных связующих на силикатную. Она повысит качества используемого материала: нагрев при более низкой температуре во время изготовления, более высокая прочность на сжатие, отсутствие вспучивания при разогреве.

Замена обычной арматуры на базальтопластиковую. Такая арматура по сравнению с обычной более легкая, радиопрозрачная и устойчива к коррозии. Ударопрочные характеристики у такой арматуры возрастают в 4,5 раза, а долговечность в 5 раз.

Различные наноструктурированные добавки к бетону. Например, 0,1 % Kemerit в общей цементной массе такой добавки позволит увеличить прочность сооружений на 25%.

Бетоны и дисперсное армирование

Разработка перспективных бетонных смесей, способных противостоять действию внешних нагрузок, - важная научная проблема современного строительства.

Разрабатываются и внедряются различные типы дисперсной арматуры. Эти разработки включают в себя методы математического планирования и экспериментальные испытания. Получено увеличение прочности на сжатие составило 35% в бетонах, армированных фиброй, изготовленных с использованием комбинации стали и базальтовой фибры с объемной концентрацией стальной фибры 2% и базальтовой фибры 2%; предел прочности при изгибе увеличился на 79%, предельные деформации при осевом сжатии уменьшились на 52%, предельные деформации при осевом растяжении уменьшились на 39%, модуль упругости увеличился на 33%. Аналогичные результаты были получены и для других комбинаций дисперсного армирования. Проведенные исследования позволили определить наиболее эффективные сочетания волокон различных типов волокон между собой и их оптимальную объемную концентрацию.

Самовосстанавливающиеся материалы для 3D-печати^[6]

Исследователи Имперского колледжа Лондона создали трехмерные строительные блоки, которые могут самовосстанавливаться после повреждений. Позже они нашли метод использования этой технологии в трехмерной печати.

Созданные живые материалы (ELM) используют способность растений к заживлению и восполнению материала и могут реагировать на повреждения в суровых условиях с помощью системы «чувство и реакция».

В журнале Nature Communications опубликовали, что это может привести к созданию новых материалов, обнаруживающих и заживляющих повреждения. Интегрировав строительные блоки в самовосстанавливающиеся строительные материалы, ученые хотят сократить объем технического обслуживания и продлить срок службы материала.

Тот же метод используется в архитектуре, например, модульные элементы, которые можно собрать в различные строительные конструкции.

Для создания ELM исследователи генетически модифицировали бактерии под названием *Comagataeibacter rhaeticus*, чтобы заставить их производить флуоресцентные трехмерные клеточные культуры в форме сферы, известные как сфероиды, и наделить их сенсорами, обнаруживающими повреждения. Они выстраивали сфероиды в различные формы и узоры, демонстрируя потенциал сфероидов как модульных строительных блоков.

Процессы

Первоначально 3DP была разработана для производства небольших, сложных изделий небольшого объема и была известна как быстрое моделирование.

За прошедшие годы было разработано несколько крупномасштабных технологий позволяющих 3DP конструкций и приложений. Например, использование мобильных роботов для крупномасштабных и параллельных 3DP на бетонных конструкциях.

В настоящее время существует множество примеров технологий 3DP, которые находятся в стадии разработки и апробирования. Так, например, конфигурация печатающей головки, кинематика принтера, стратегия печати.

Экономические аспекты и тенденции^[7]

Несомненно, что спрос на массовую стройку в строительстве создаст необходимость в 3DP, появятся новые и более экономичные технологические решения.

3DP обладает огромным дизайнерским потенциалом и может использоваться для строительства зданий сложной формы или находящихся в особых условиях. В будущем с популяризацией этой технологии частные потребители также смогут достраивать свои дома. 3DP также имеет большой потенциал развития в области индивидуального оформления интерьеров.

Отметим некоторые известные сегодня условия внедрения 3DP. Первое условие – временные затраты. Для получения лучшего качества поверхности требуется больше времени, что увеличивает временные затраты. Второе условие – это стоимость оптимизации. Любой процесс оптимизации увеличит стоимость из-за дополнительных проектных работ, и структура может стать излишне сложной.

Чтобы измерить, может ли 3DP снизить затраты, необходимо оценить финансовые показатели строительной продукции на протяжении всего жизненного цикла.

Для оценки стоимости жизненного цикла 3DP в сырье, системах печати, оптимизации процесса необходимы дальнейшие эмпирические исследования, чтобы определить, как выбрать теоретически эффективные и экономичные технологии.

Экологические проблемы и тенденции^[7]

Для оценки экологичности 3DP, выбираются такие показатели, как потребление энергии, выбросы углерода, использование и производство токсичных веществ. Одно из направлений будущих исследований – использование оценки жизненного цикла (LCA) для оценки воздействия 3DP на окружающую среду. LCA – один из наиболее широко используемых инструментов для оценки окружающей среды в зданиях.

В качестве метода оценки LCA включает сбор, обработку и анализ огромных объемов данных, что требует много времени и усилий. Следовательно, для поддержки LCA требуются информационные программные инструменты, такие как BIM. BIM – это метод управления строительством, основанный на жизненном цикле с широким спектром этапов, включая проектирование, планирование и эксплуатацию, потребление и выброс энергии и т.д. В настоящее время проводятся соответствующие исследования по методу оценки воздействия здания на окружающую среду, называемому BIM-LCA, и оценка воздействия 3DP на окружающую среду показала, что он может повысить эффективность и точность.

Законодательные проблемы и тенденции^[7]

Несмотря на свои потенциальные преимущества, 3DP еще не вышла на полную мощность в строительной отрасли и не является технологией, способной полностью заменить традиционные методы строительства, по крайней мере, на данный момент.

С точки зрения интеллектуальной собственности существуют законы и постановления, защищающие новые изобретения и изобретателей. Одним из направлений будущих исследований станет установление принципов защиты интеллектуальной собственности для 3D-моделей.

Строительные стандарты

Применение 3DP в строительстве требует создания стандартизированных строительных соответствующих норм, которых в настоящее время нет. Существует множество материалов, видов оборудования и процессов, но нет четких требований к материалам, процессам, калибровке, испытаниям и стандартам формата документов. В будущем, необходимо будет установить стандарты материалов, производственных процессов и конструкций.

А также, с развитием 3DP, совместимость и точность программного обеспечения BIM должны быть улучшены.

Несколько примеров использования 3D-печати в строительстве

Новые разработки

Компания Diamond Age создала технологию, которая ускоряет постройку жилых домов с 9 месяцев до 30 дней с помощью 3D-печати.

В Diamond Age считают, что у этой проблемы всего одно решение – автоматизация строительных проектов и отказ от большей части персонала.

Компания делает ставку на роботизированные установки и эффективную 3D-печать. Эти установки включают набор из 26 различных насадок для строительных роботов, которые помогают с транспортировкой стройматериалов и укладкой фундамента. А эффективная 3D-печать достигается за счет принтеров

на «портальной основе» – крупногабаритные агрегаты быстро печатают внутренние и внешние стены будущего здания.

1. Китай^[3]

В Китае с помощью технологии 3D-печати был построен перекидной мост



Рис. 2. Перекидной мост, созданный с 3DP в Китае

В последнее время Китай вышел на первое место в мире по инновациям. Так, например, в Заливе мудрости в Шанхае построен на месте бывшей текстильной фабрики по производству шерсти и является домом для более 300 международных компаний, которые занимаются 3D-печатью, интеллектуальным микропроизводством, виртуальной реальностью (VR), дополненной реальностью (AR) и искусственным интеллектом (AI) проекты робототехники. Предполагается, что здесь находится единственный в мире музей 3D-печати.

В последние годы в заливе было реализовано несколько инновационных проектов 3D-печати. Один из них – раздвижной мост, напечатанный на 3D-принтере.

Раздвижной мост весит всего 850 кг, имеет длину девять метров, ширину 1,5 метра и высоту 1,1 метра. Конструкция была установлена над небольшим

прудом в заливе Мудрость и, как сообщается, способна вместить до 20 человек одновременно.

Мост состоит из 36 треугольных панелей, напечатанных на 3D-принтере, каждая из которых имеет разный дизайн, напоминающий волны, распространяющиеся наружу. Отпечатанные в течение трех дней панели изготовлены из композитного карбонатного полиэфирного материала, который считается экологически чистым.

Мост разделен на девять сегментов. Втягивающийся элемент мостика управляется через Bluetooth, при этом конструкция разворачивается по воде в форме спирали менее чем за одну минуту. Мост также оборудован автоматической системой предупреждения о гравитации для предотвращения перегрузки.

2. Великобритания^[5]

Великобритания намерена ускорить строительство железнодорожной сети High Speed 2 (HS2) с помощью 3D-печати железобетонных конструкций на месте выполнения работ. Метод 3D-печати, при котором бетон армируется графеном (дисперсное армирование), также значительно сократит выбросы углерода при строительстве.

Причина такого решения – преимущества новой технологии.

Технология, получившая название «Printfrastructure», разработана лондонским подрядчиком по туннелям HS2 Ltd - SCS JV (Skanska Costain STRABAG Joint Venture), она поможет в строительстве высокоскоростной железнодорожной линии в Великобритании, соединяющей Лондон, Бирмингем, Манчестер и Лидс.

Некоторые преимущества 3D-печати

Использование дистанционно управляемых роботов позволит SCS JV печатать конструкции с помощью 3D на месте, избавляясь от необходимости транспортировать по дороге. Технология 3D-печати также позволяет возводить конструкции в ограниченном пространстве, а это означает, что сложные и дорогостоящие логистические операции больше не потребуются.

Поскольку работы выполняются на месте роботами для 3D-печати, также нет необходимости приостанавливать работы, чтобы обеспечить безопасность людей. Все это ускорит время строительства и вызовет меньшие неудобства для местного населения.

Более того, железобетонные конструкции построены с использованием укрепляющей внутренней решетки, которая снижает количество необходимого бетона, а также производит меньше отходов.

Наконец, бетон, используемый для процесса 3D-печати, укреплен графеном, самым прочным материалом на планете. Микроскопические нити графена толщиной всего в несколько атомов заменяют стальные стержни, что упрощает строительство структур, в то же время придает им большую прочность и меньший углеродный след. Инновация с графеном была разработана партнером SCS JV в Вустершире, ChangeMaker 3D.

С экологической точки зрения, этот процесс снизит выбросы углерода при строительстве железных дорог до 50 %.

3. США^[4]

За последние годы 3D-печать при строительстве жилья превратилась в основную технику строительства. И компания Icon позиционирует себя как крупного игрока в этой области. Вскоре после обнародования планов по печати моделированной базы Марса совместно с NASA и Bjarke Ingels Group, компания завершила разработку 3D-печатных домов в Восточном Остине, рис. 3.



Рис. 3. Общий вид домов, нижний этаж создан с 3DP в США

Для создания первого этажа компания Icon использовал свой 3D-принтер Vulcan, который выдавливает запатентованную цементоподобную смесь из сопла слоями. Однако верхний этаж был построен строителями из дерева. Это контрастирует с экспериментальным домом Камп С, который был полностью напечатан в Европе на 3D-принтере, рис.4.



Рис. 4. Внутренний вид дома

Проект создавался в сотрудничестве с 3Strands и Den Property Group, а также Logan Architecture. Хотя дома являются первыми домами, напечатанными на 3D-принтере, появившимися на рынке жилья США, они почти наверняка не будут последними. Фирма уже представила свое видение будущего 3D-печатного жилья в сотрудничестве с Lake Flato Architects.

Полимербетонные шпалы для скоростных железных дорог на основе маломолекулярного полибутадиена

Полимербетон это резинобетон защищенный патентом США (AP 16/983646)^[9]. Прочность на сжатие до 90 МПа и на растяжение до 30 МПа. Его водопоглощение не более 0,06%. Резинобетон обладает высокой химической стойкостью, как в щелочах, так и в кислотах. Благодаря своей эластичности, резинобетон устойчив к динамическим нагрузкам и не создаёт трещин.

Последние испытания образцов с различными видами дисперсного армирования показали дополнительную высокую прочность при динамических испытаниях и, таким образом, возможность использования 3DP для производства таких шпал.

Список литературы

1. Славчева Г.С. Строительная 3D-печать сегодня: потенциал, проблемы и перспективы практической реализации // Строительные материалы. 2021. № 5. С. 28-36.
2. 3D Printing in Construction: Current Status, Implementation Hindrances, and Development Agenda <http://www.3dprintturkey.org/assets/uploads/AbstractE-Book.pdf>.
3. Перекидной мост с помощью технологии 3D-печати, Китай: <https://twitter.com/XHNews/status/1425728860906164227>.
4. Массовое использование технологию 3D-печати при строительстве жилья в США <https://building-tech.org/%D0%90%D1%80%D1%85%D0%B8%D1%82%D0%B5%D0%BA%D1%82%D1%83%D1%80%D0%B0/v-ssha-nachaly-mas-sovo-yspolzovat-tekhnologyyu-3d-pechaty-pry-stroytelstve-zhylya>.
5. Создание бетонных конструкций с помощью 3D-печати, ускорит процесс строительства и сократит выбросы CO₂ на 50% <https://mediacentre.hs2.org.uk/news/3d-concrete-printing-and-graphene-combined-on-hs2-set-to-cut-carbon-content-by-up-to-50-percent>.
6. Ученые использовали самовосстанавливающиеся материалы для 3D-печати <https://phys.org/news/2021-08-self-healing-materials-3d-blocks.html>.
7. S.H. Huang, P. Liu, A. Mokasdar, and L. Hou, «Additive manufacturing and its societal impact: a literature review», International Journal of Advanced Manufacturing Technology, vol. 67, no. 5-8, P. 1191-1203, 2013. View at: Publisher Site Google Scholar.
8. A. Kazemian, X. Yuan, E. Cochran, and B. Khoshnevis, «Cementitious materials for construction-scale 3D printing: laboratory testing of fresh printing mixture»,

Construction and Building Materials, vol. 145, P. 639-647, 2017. View at: Publisher Site Google Scholar.

9. Patent: Polymer Concrete Mixture Based on Low Molecular Polybutadiene (AP 16/983646).

References

1. Slavcheva G.S. Construction 3d printing today: potential, problems and prospects of practical implementation // Building materials. 2021. No. 5. P. 28-36.

2. 3D Printing in Construction: Current Status, Implementation Hindrances, and Development Agenda http://www.3dprintturkey.org/assets/uploads/Abstract_E-Book.pdf.

3. Swing bridge using 3D printing technology, China <https://twitter.com/XHNews/status/1425728860906164227>.

4. Mass use of 3D printing technology in housing construction in the United States <https://buildingtech.org/%D0%90%D1%80%D1%85%D0%B8%D1%82%D0%B5%D0%BA%D1%82%D1%83%D1%80%D0%B0/v-ssha-nachaly-massovo-yspolzovat-tekhnologyyu-3d-pechaty-pry-stroytelstve-zhylya>.

5. HS2 harnessing the power of pioneering 3D concrete printing to help cut carbon on project by up to 50% <https://mediacentre.hs2.org.uk/news/3d-concrete-printing-and-graphene-combined-on-hs2-set-to-cut-carbon-content-by-up-to-50-percent>.

6. Self-healing 'living materials' used as 3D building blocks <https://phys.org/news/2021-08-self-healing-materials-3d-blocks.html>.

7. S.H. Huang, P. Liu, A. Mokasdar, and L. Hou, «Additive manufacturing and its societal impact: a literature review», International Journal of Advanced Manufacturing Technology, vol. 67, no. 5-8, P. 1191-1203, 2013. View at: Publisher Site Google Scholar.

8. A. Kazemian, X. Yuan, E. Cochran, and B. Khoshnevis, «Cementitious materials for construction-scale 3D printing: laboratory testing of fresh printing mixture», Construction and Building Materials, vol. 145, P. 639-647, 2017. View at: Publisher Site Google Scholar.

9. Patent: Polymer Concrete Mixture Based on Low Molecular Polybutadiene (AP 16/983646).

Фиговский Олег Львович – д-р техн. наук, специалист в области создания новых композиционных материалов, Академик EAS, РИА и РААСН, почётный доктор КНИТУ, почётный профессор КГТУ, ВГТУ и WSG

Штейнбок Аркадий Залманович – член Ассоциации изобретателей Израиля, лектор в колледже Шенкарь

Кукина Ольга Борисовна – канд. техн. наук, доцент кафедры химии и химической технологии материалов Воронежского государственного технического университета

ВОССТАНОВЛЕНИЕ ЗУБНОЙ ЭМАЛИ ЗА СЧЕТ БИОМИМЕТИЧЕСКОЙ МИНЕРАЛИЗАЦИИ

А.И. Отченашенко^{1}, В.В. Корнеева², М.С. Букша³*

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

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

²Воронежский государственный технический университет,

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

³Воронежский государственный медицинский университет им. Н.Н. Бурденко,

Российская Федерация, 394000, г. Воронеж, ул. Студенческая, 10

**Адрес для переписки: Отченашенко Александр Иванович,*

E-mail: alot.zte@gmail.com

Восстановление зубной эмали, самой твердой биологической ткани, остается серьезной проблемой, поскольку ее сложная структура не была синтезирована искусственно. В статье описывается материал, состоящий из кластеров ионов фосфата кальция, который может быть использован для создания слоя-предшественника, чтобы вызвать эпитаксиальный рост кристаллов апатита, который имитирует твердые ткани зуба. Таким образом, поврежденную эмаль можно полностью восстановить, поскольку иерархическая структура и механические свойства описываемого материала идентичны свойствам натуральной эмали. Предлагаемый эпитаксиальный рост на основе фазовых превращений является стратегией для регенерации эмали и, в более общем плане, для биомиметического воспроизведения материалов со сложной структурой.

Ключевые слова: восстановление эмали, гидроксиапатит, биоминерализация, триэтиламмин, фосфат кальция

© Отченашенко А.И., Корнеева В.В., Букша М.С., 2021

**RESTORATION OF TOOTH ENAMEL DUE TO BIOMIMETIC
MINERALIZATION**

A.I. Otchenashenko^{1*}, V.V. Korneeva², M.S. Buksha³

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

*²Voronezh State Technical University, Russian Federation,
394006, Voronezh, ul. 20-letia Oktabria, 84*

*³Voronezh State Medical University. N.N. Burdenko, Russian Federation,
394000, Voronezh, ul. Studencheskaya str. 10*

**Corresponding author: Alexander I. Otchenashenko,*

E-mail: alot.zte@gmail.com

The restoration of tooth enamel, the hardest biological enamel, remains a serious problem, since its complex and well-aligned structure has not been artificially reproduced. The article describes a material composed of calcium phosphate clusters that can be used to create a precursor layer to induce epitaxial growth of apatite crystals that mimics the hard tissue of a tooth. Thus, damaged enamel can be completely restored, the structure and mechanical properties of the described material are identical to natural enamel. The proposed phase change epitaxial growth is a promising strategy for enamel regeneration and more generally for biomimetic reproduction of complex materials.

Keywords: enamel restoration, hydroxyapatite, biomineralization, triethylamine, calcium phosphate

Введение. Биоминерализация дает множество биологических композитов с превосходными механическими характеристиками, из которых зубная эмаль является самой твердой [1, 2]. Первичная минеральная фаза (~ 96 мас.%) эмали состоит из нестехиометрических кристаллов фторированного карбонат-апатита [3, 4], которые плотно упакованы с определенной ориентацией, что обеспечивает высокую ударную прочность [5,6]. Обычно гидроксиапатит (ГАП; $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6$

(ОН)₂) используется в качестве упрощенной модели минерала для исследования образования и восстановления эмали [7-10]. Хотя формирование эмали (амелогенез) является частью общего процесса биологического развития, зрелая эмаль является бесклеточной и почти не самовосстанавливается после повреждения [11]. Таким образом, кариес или разрушение зубов – одно из самых распространенных хронических заболеваний человека во всем мире [12]. Несмотря на многочисленные попытки реминерализации эмали с использованием различных стратегий, таких как прямая минерализация раствора [13, 14], минерализация, индуцированная белками / пептидами [15-17], минерализация, с использованием гидрогеля [7, 18, 19] и прекурсора [8, 9, 20], практического применения данным методом найдено не было, потому что сложная иерархическая структура естественной эмали не может быть воспроизведена в больших масштабах в лабораториях.

Во время биоминерализации твердых тканей микроструктуры природных материалов четко контролируются и дублируются [21]. Кристаллическая минеральная фаза покрыта своей аморфной фазой (прекурсором), чтобы обеспечить непрерывную эпитаксиальную конструкцию [22-25]. На основе этого была предложена структура между ГАП и аморфным фосфатом кальция [АФК; Ca₃(PO₄)₂·nH₂O], которая может имитировать фазу биоминерализации, чтобы вызвать эпитаксиальную регенерацию эмали.

Однако эпитаксиальный рост эмали с чужеродной фазой АФК не был достигнут *in vitro*. Предыдущее исследование показало, что частицы АФК размером ~ 20 нм могут адсорбироваться и даже собираться на кристаллах ГАП, но эти частицы не смогли вызвать эпитаксиальный рост кристаллов эмали [8]. Как правило, коалесценция и сплавление между частицами легче происходит при меньших размерах [26]. Соответственно, возникает вопрос: каков минимальный размер частиц АФК, которые можно использовать в исследованиях роста ГАП. Недавние исследования показали, что как кластеры Познера размером 0,95 нм [27], так и кластеры ионов фосфата кальция (КИФК) размером в несколько нанометров [28] могут служить основными строительными блоками АФК и ГАП [29, 30].

Однако сами эти сверхмалые ионные кластеры крайне нестабильны и могут спонтанно агрегировать и даже зарождаются в течение нескольких секунд [28]. Хотя были предложены и синтезированы варианты стабилизированные добавками КИФК [31, 32], они не могут быть применены для восстановления эмали, которая является почти чисто неорганической, так как неустраняемые органические вещества могут разрушить целостность эмали.

В данной статье предлагается новый тип КИФК, который стабилизируется удаляемыми небольшими органическими молекулами, которые могут установить биомиметическую фазу кристалло-аморфной минерализации, чтобы вызвать эпитаксиальный рост эмали с точным сохранением исходной структурной сложности.

Результаты и обсуждение

В отличие от других неустраняемых органических добавок, особенно полимеров, триэтиламин (ТЭА) представляет собой небольшую молекулу, которая легко улетучивается в окружающей среде. Исследование показало, что ТЭА является эффективным стабилизатором КИФК, и его контролируемое удаление может привести к образованию чистого ГАП. КИФК был создан в большом масштабе путем смешивания двух растворов этанола: один содержал фосфорную кислоту (H_3PO_4 ; 9,8 мМ), а другой – дигидрат хлорида кальция ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; 13,1 мМ) и ТЭА (263,0 мМ). Изображения, полученные с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ; рис. 1, А), показывают кластеры со средним диаметром $1,5 \pm 0,3$ нм, а измерения динамического рассеяния света (DLS) подтвердили их размер $1,6 \pm 0,6$ нм, что соответствует ранее сообщенным размерам кластеров (от 1,0 до 1,6 нм) [28]. В отличие от других ультрамалых кластеров, полученные КИФК были стабильны в этаноле в течение как минимум 2 дней без какой-либо агрегации или увеличения размера. Было подтверждено стабилизирующий эффект ТЭА на КИФК с помощью инфракрасной спектроскопии с преобразованием Фурье (FTIR) и спектроскопии ядерного магнитного резонанса (ЯМР). Валентные колебания C–N в FTIR-спектре указывают на присутствие

ТЭА в КИФК. Обычно этот пик возникает при 1200 см^{-1} в растворе этанола, но сдвигается до 1203 см^{-1} в КИФК (рис. 1, В), указывая на взаимодействие между ТЭА и КИФК. В спектрах ЯМР химический сдвиг (δ) метиленовых протонов ТЭА составлял 2,56 частей на миллион (млн-1) для свободного ТЭА, но 3,01 млн-1 для ТЭА в КИФК (рис. 1, С); между тем, δ ^{31}P PO_4^{3-} в КИФК изменился с 0 (свободный H_2PO_4) до $-3,03$ млн-1 из-за присутствия ТЭА, тем самым отражая взаимодействие с ТЭА. Связывание между ТЭА и фосфатом приводит к стабилизирующему эффекту ТЭА на КИФК.

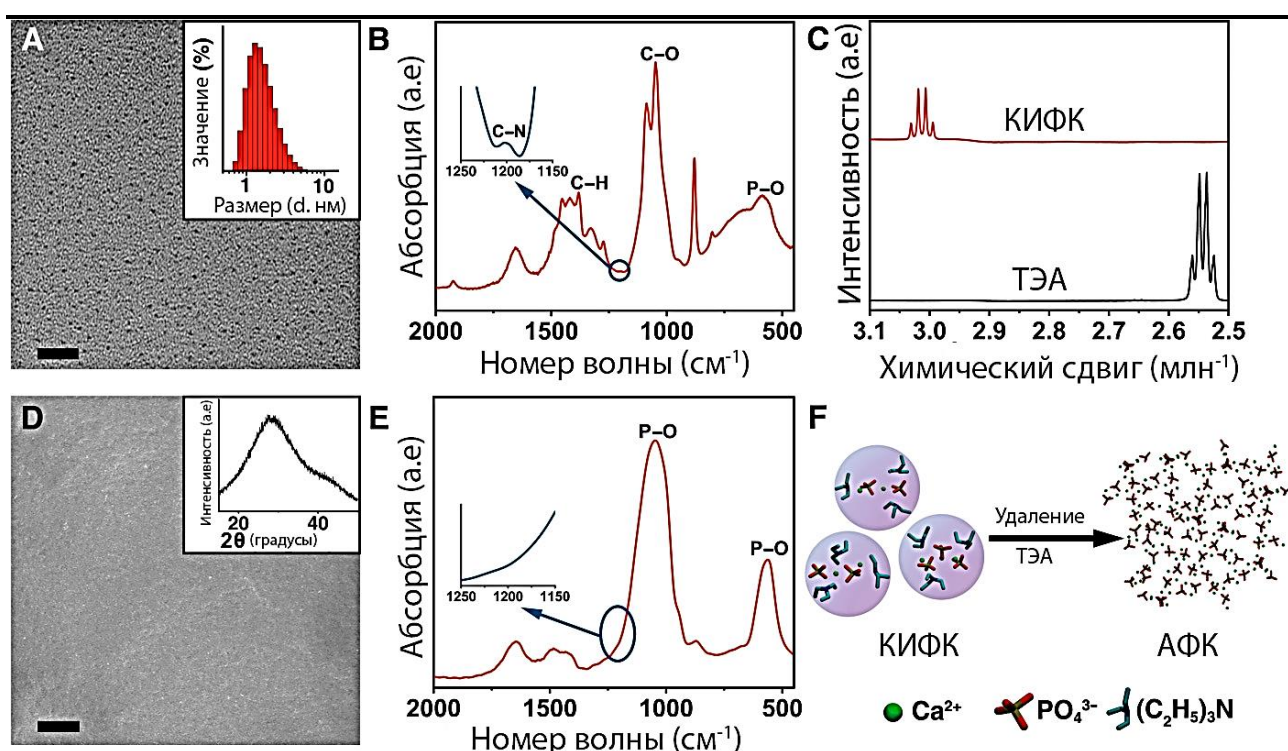


Рис. 1. Синтез и характеристика КИФК и производство объемных АФК. (А) ПЭМ-изображение КИФК. Вставка: распределение КИФК по размеру DLS в растворе этанола. (В) FTIR-спектры гелеподобных КИФК. а.е., условные единицы. (С) Спектры ЯМР ^1H ТЭА и КИФК. (D) СЭМ-изображение объемного АФК, сформированного на стекле, которое было создано путем агрегации и слияния КИФК с улетучиванием растворителя. На вставке: дифракция рентгеновских лучей (XRD) объемного АФК. (E) FTIR-спектры объемных материалов АФК. (F) Схема образования АФК в качестве стабилизатора (ТЭА) была удалена с использованием КИФК. Масштабные линейки, 20 нм (А) и 5 мкм (D)

Однако ТЭА является летучим и может быть легко удален из раствора КИФК выпариванием этанола. При испарении этанола при комнатной температуре содержание ТЭА в КИФК продолжало снижаться, что можно объяснить его низкой стабильностью (рис. 1, D и F). Поскольку этанол или ТЭА не могли быть

обнаружены в полученном объеме АФК с помощью FTIR-спектроскопии (рис. 1, E) или газовой хроматографии-масс-спектрометрии (GC-MS), органические вещества, включая ТЭА, были удалены во время роста материала, обеспечивая производство чистого неорганического фосфата кальция. В отличие от другого объемного АФК, консолидированного из наночастиц, с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и атомно-силовой микроскопии (АФК) не наблюдались частицы, зерна или материалы внутри индуцированного КИФКАФК (рис. 1, D) обеспечивая структурную непрерывность. Эта структурная преемственность может быть расширена до ГАП-АФК, чтобы установить миметическую границу биоминерализации. Путем загрузки на сетку ПЭМ синтетические монокристаллические стержни ГАП были погружены в раствор этанола КИФК, а затем извлечены (рис. 2, A). После воздушно-сухой обработки наблюдение с помощью ПЭМ высокого разрешения (HRTEM) показало, что сплошной слой АФК сначала формировался на ГАП. Впоследствии произошел эпитаксиальный рост кристалла ГАП в с-образном направлении (рис. 2, от A до C). Аморфный характер слоя АФК был подтвержден дифракцией электронов в выбранной области (SAED; рис. 2B, вставка), а также с помощью энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDXS). Следует подчеркнуть, что результирующий уровень АФК из КИФК был хорошо интегрирован в ГАП без каких-либо промежутков. Поскольку кристаллическая фаза плотно покрыта сплошным слоем неупорядоченной аморфной фазы, установленный ГАП-АФК для эпитаксиального роста точно такой же, как ранее обнаруженная фаза биоминерализации в природе [22-25, 33]. Напротив, никакой обычный АФК (с типичным размером ~ 20 нм) не может создать такую структурно непрерывную границу раздела от кристаллической к аморфной фазе, поскольку нужно использовать подложку [34]. Хотя частицы АФК адсорбировались на стержне ГАП с последующей кристаллизацией, существующая граница между кристаллами и частицами блокировала эпитаксиальный рост от ГАП к АФК, что приводило к образованию поликристаллов. Таким образом, наблюдаемый направленный рост объясняется непрерывной интеграцией ГАП и АФК, а не присоединением частиц

АФК. Аналогичным образом, направленная кристаллизация в биоминерализации предлагается как эпитаксиальный твердотельный переход на четко установленной границе раздела кристалл-аморфное вещество [22, 24, 25, 35].

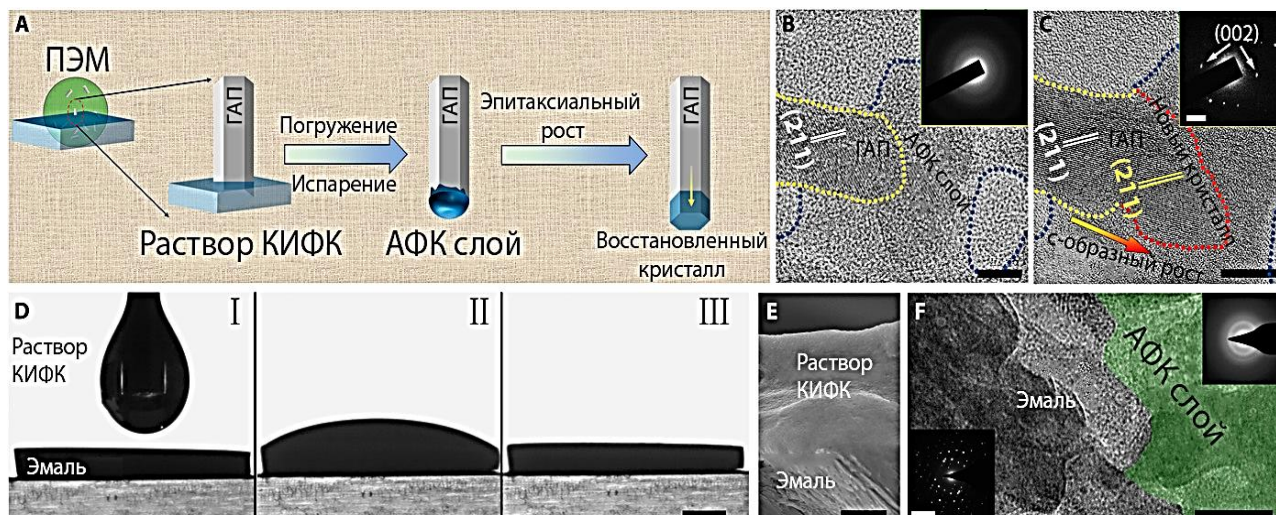


Рис. 2. Построение миметической границы биоминерализации для эпитаксиального роста кристаллов с использованием КИФК

(А) Схема эпитаксиального роста кристаллического ГАП в зависимости от построения аморфной границы на его поверхности. (В) Кристалл ГАП (отмечен желтой пунктирной линией), покрытый сплошным слоем АФК (отмечен синей пунктирной линией). На вставке: узор аморфного слоя SAED. (С) Эпитаксиальный рост ГАП был обнаружен в той же области, что и в (В). Отрастание нового кристалла отмечено красной пунктирной линией. На вставке: картина SAED ГАП и отросшего кристалла, которая указывает на то, что эти кристаллы выровнены параллельно кристаллографической оси с ГАП. (D) Раствор этанола КИФК капают на поверхность эмали и сушат на воздухе в течение 15 мин. (E) Поперечное сечение СЭМ-изображения эмали, покрытой слоем АФК. (F) HRTEM-изображение сфокусированного ионного пучка (СИП), подготовленного ультратонкого участка эмали, покрытого сплошным слоем АФК (зеленая область). Вставка: образцы SAED оригинальной эмали и восстановленного слоя. Масштабные полосы: 10 нм (В и С), 1 мм (D), 1 мкм (E), 50 нм (F), 2 нм⁻¹ (С, вставка) и 5 нм⁻¹ (F, вставка).

Применение биомиметической границы может быть применено для эпитаксиального восстановления эмали. На рис. 2 (D) показано, что КИФК продемонстрировали отличную биосовместимость с нативной эмалью, что отражалось в их хорошей смачиваемости. В этом эксперименте капали 100 мкл раствора этанола КИФК (2 мг/мл) на участок эмали (4 мм на 5 мм). После сушки на воздухе при комнатной температуре в течение 15 мин был обнаружен слой АФК толщиной ~ 3 мкм в виде сплошного покрытия на поверхности эмали (рис. 2, E). Детали соединения эмаль-АФК, выявленные наблюдением HRTEM, демонстрируют структурную интеграцию и непрерывность границы между эмалью и полученным АФК (рис. 2, F).

Эмаль человека является хорошо организованной структурой, напоминающей «рыбью чешую» [36, 37]. Было много попыток реминерализации эмали, ни одна из них не смогла воспроизвести характерную структуру в форме чешуи рыбы. Однако эту уникальную особенность натуральной эмали можно было точно воспроизвести в течение 48 часов при использовании материала КИФК. Восстановленная эмаль имела ту же морфологическую структуру, что и нативная эмаль, неразличаемая с помощью методов микроскопии (рис. 3, A и C). Граница между восстановленной и нативной эмалью (защищенной лаком для ногтей во время восстановления) демонстрирует успешный эпитаксиальный рост, также было подтверждено формирование нового слоя ГАП с помощью АФК (рис. 3, B). Примечательно, что полученный ГАП и конструкции в восстановленном слое были точно такими же, как и исходные материалы. В работе как эмаль, так и промежуточные материалы эпитаксиально выращивались одновременно в процессе восстановления (рис. 3, D). Одновременное дублирование ГАП с различной ориентацией во время реконструкции эмали означает, что каждый отдельный процесс эпитаксиального роста является специфическим и управляемым на наноуровне, обеспечивая высокое структурное разрешение, что способствует созданию материалов со сложной архитектурой. Изображение поперечного сечения СЭМ показывает, что толщина восстановленного слоя, идентичного эмали, составляла приблизительно от 2,0 до 2,8 мкм (рис. 3, E и F) с повторяемыми характеристиками.

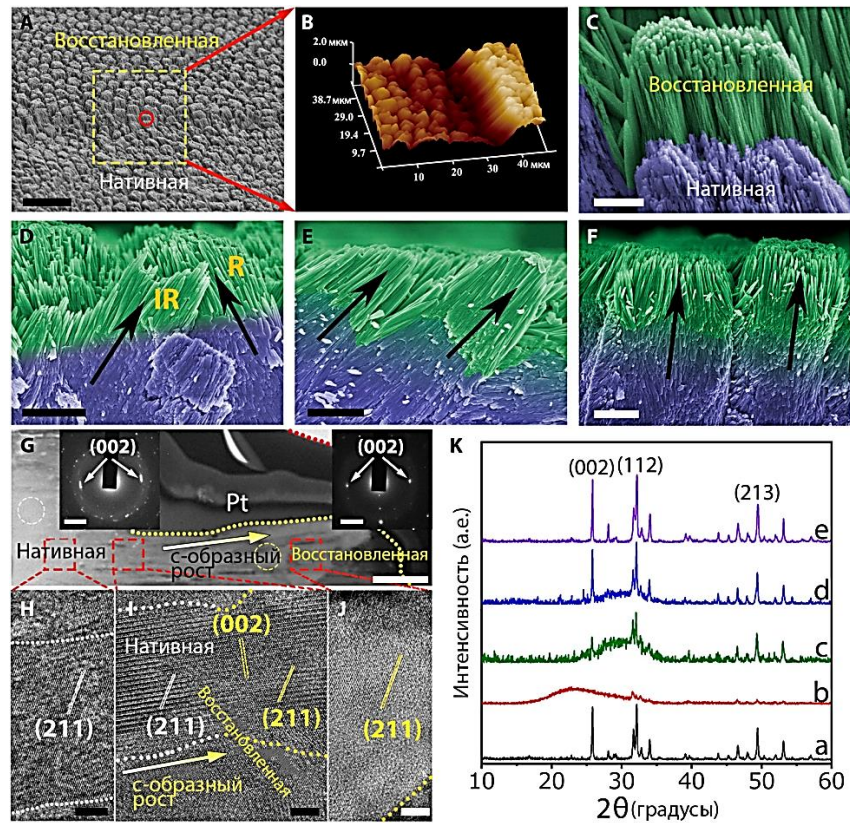


Рис. 3. Воспроизведение сложной структуры эмали

В контрольном эксперименте эта структура в форме чешуи рыбы, которая характерна для эмали, не могла быть воспроизведена с помощью обычных наночастиц АФК. Эпитаксиальный рост эмали может быть подтвержден наблюдением с помощью HRTEM (рис. 3, G). Исследования показали, что новообразованная фаза ГАП развивалась на природном кристалле ГАП (рис. 3, от H до J). Наблюдение за эволюцией минеральной фазы в восстановленном слое эмали проводилось с помощью дифракции рентгеновских лучей (XRD; рис. 3, K): введение КИФК (линия b) приводило к образованию слоя предшественника АФК на эмали (линия c; ГАП сигналы вносились эмалевой подложкой). Впоследствии АФК постепенно превратился в ГАП на эмали (линия d; уменьшающиеся сигналы АФК с увеличением сигналов ГАП по сравнению с сигналами в линии c), и в конечном итоге наблюдался хорошо кристаллизованный слой ГАП (линия e). Все дифракционные пики в восстановленном слое и их относительные интенсивности были идентичны таковым для исходной эмали (линия a), что указывает на

идентично организованную кристаллографическую структуру на макроскопическом уровне. Достигнута точная реконструкция структуры эмали от наномасштаба до макромасштаба. (А) СЭМ-изображение, показывающее как протравленную кислотой эмаль, так и восстановленную эмаль. (В) Трехмерное изображение АФК восстановленной эмали. (С) СЭМ-изображение участка в красном круга из (А) с большим увеличением. (D) Вид в разрезе окончательно восстановленной эмали, где были восстановлены как эмалевые стержни, так и промежуточные стержни. R и IR представляют собой стержень эмали и эмаль между стержнями соответственно. (Е и F) Восстановление эмалевых стержней различной ориентации. (G) ПЭМ-изображение продольного среза реконструированного слоя на натуральной эмали, включая родную и восстановленную зоны. Вставка: SAED нативной эмали (выделенная область, белый круг) и восстановленной эмали (выделенная область, желтый круг). Слой Pt был напылен для защиты поверхности эмали от повреждения ионным пучком в процессе фрезерования. Регенерированная область (J) имела те же характеристики, что и естественная область (H), и между ними не было границы (I), что подтверждает структурную непрерывность. (K) Спектры XRD показывают процесс эволюции от КИФК к ГАП: стравленная эмаль (линия a), начальные гелеобразные КИФК, нанесенные на эмаль (линия b; высушенные на воздухе в течение 5 мин), Слой АФК, полученный в результате КИФК (линия c; воздушная сушка в течение 15 минут), промежуточное состояние перехода от АФК к ГАП (линия d; реминерализация в течение 24 часов) и окончательный кристаллический слой ГАП на эмали (линия e; реминерализация в течение 48 часов). Масштабные линейки: 20 мкм (А), 2 мкм (от С до F), 500 нм (G), 5 нм (от H до J) и 2 нм⁻¹ (G, вставки).

Восстановление всей зубной эмали может быть достигнуто с помощью этой биомиметической тактики. Для сравнения симметрично разделяли стравленную целую зубную эмаль на две части (рис. 4, от А до С): левая сторона была защищена лаком для ногтей в качестве контроля, а правая сторона использовалась для восстановительного лечения с помощью КИФК. Кальцеин, молекула с зеленой флуоресценцией при ультрафиолетовом (УФ) облучении, использова-

лась для выделения вновь выращенного ГАП. Было подтверждено крупномасштабное восстановление эмали с помощью конфокальной лазерной сканирующей микроскопии (КЛСМ) и СЭМ в нескольких масштабах на поперечном сечении эмали зуба (рис. 4, D и F), которые показали, что толщина восстановленного слоя может достигать ~ 2.7 мкм (рис. 4, E). Более того, СЭМ при большем увеличении подтвердила, что кристаллы ГАП, выращенные в восстановленном слое, имеют структуру и ориентацию естественной эмали.

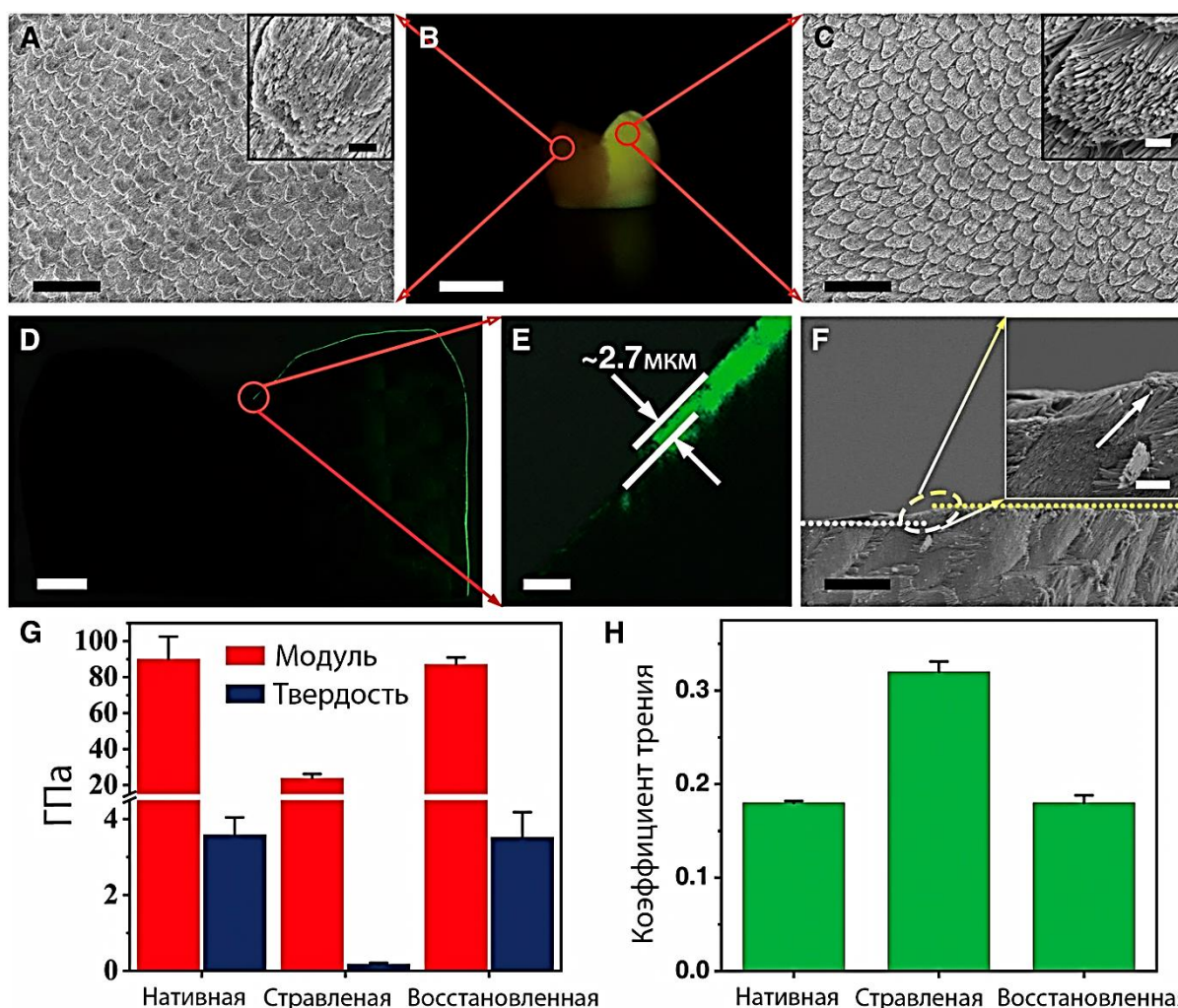


Рис. 4. Восстановление зубной эмали, ее механические и микротрибологические свойства

(A) СЭМ-изображение нативной стравленной кислотой эмали. Вставка: СЭМ-изображение стравленной кислотой эмали с большим увеличением. (B)

Цифровое изображение целого зуба, на котором левая область была покрыта кислотостойким лаком (отображается темным), а правая область была восстановлена с помощью КИФК, содержащих кальцеин (отображается желтым цветом). (С) СЭМ-изображение отремонтированной эмали. Вставка: СЭМ-изображение отремонтированной эмали с большим увеличением. (D и E) КЛСМ-изображения поперечных сечений всего зуба. Восстановленный слой был помечен кальцеином, который излучал зеленую флуоресценцию. Толщина восстановленного слоя составляла примерно 2,7 мкм. (F) Поперечное сечение СЭМ-изображения восстановленной эмали в большом масштабе. Вставка: зона перехода от родной эмали к восстановленной. (G) Расчетная твердость и модуль упругости образцов эмали. (H) Коэффициент трения образцов эмали, измеренный при постоянной нормальной силе 500 мН. Масштабные линейки: 20 мкм (A и C), 5 мм (B), 1 мм (D), 10 мкм (E и F), 1 мкм (A, вставка и C, вставка) и 2 мкм (F, вставка).

Механические и микротрибологические свойства имеют важное значение при оценке восстановления эмали и проверяются с помощью тестов наноиндентирования [2, 38]. Согласно установленному методу [39], твердость (H) и модуль упругости (E) могут быть рассчитаны с использованием кривых нагрузка-смещение. Нативная эмаль имела оптимальные механические характеристики: H $3,19 \pm 0,05$ ГПа (среднее \pm стандартное отклонение) и E $84,55 \pm 12,38$ ГПа (рис. 4, G). Однако механические свойства эмали резко ухудшались после травления фосфорной кислотой (37 мас. %, за 30 с). Эпитаксиальный рост, вызванный КИФК, восстановил эмаль со значениями H и E $3,84 \pm 0,20$ ГПа и $87,26 \pm 3,73$ ГПа, соответственно (рис. 4, G). Коэффициент трения (КТ) – важный микротрибологический показатель эмали. Износостойкость эмали повышается с уменьшением коэффициента трения. По сравнению с высоким КТ ($0,32 \pm 0,011$) стравленной эмали, низкий КТ ($0,18 \pm 0,008$) эмали, восстановленной КИФК, был аналогичен таковому для нативной эмали ($0,18 \pm 0,002$), что указывает на отличные противоизносные свойства после восстановления (рис.4, H). Эти свойства следует отнести к структурной непрерывности между нарощенным слоем и нативной областью, возникающей в результате формирования эпитаксиальной конструкции.

После восстановления механическая прочность несколько повысилась, что можно объяснить более высоким качеством искусственно выращенного ГАП, содержавшего меньше карбонатов, чем нативный [40-42]. Это улучшение также можно использовать для подтверждения успешного эпитаксиального роста искусственного ГАП на стержнях из нативной эмали. Напротив, при использовании обычного АФК в качестве ремонтного материала, хотя значения Н и Е были частично улучшены, КТ остался на относительно высоком уровне $0,24 \pm 0,018$ из-за плохого сочетания восстановленного слоя и родной эмали. Это различие отражает уникальное преимущество биомиметической границы кристалло-аморфной минерализации при восстановлении эмали.

Выводы. Хотя для восстановления зубной эмали был разработан ряд материалов, таких как композитные смолы, керамика и амальгама [43], они не смогли обеспечить стабильное восстановление из-за несовершенного сочетания этих инородных материалов и естественной эмали [44]. Тем не менее, слой ГАП, выросший в результате эпитаксиальной реминерализации, может быть интегрирован в естественную эмаль, так что восстановление будет постоянным и полным, и этот метод может быть применен как эффективное лекарство от эрозии эмали в клинической практике.

Может возникнуть опасение по поводу токсичности органического стабилизатора (ТЭА) при восстановлении эмали. ТЭА широко используется в фармацевтической промышленности, и по данным Международного совета по гармонизации (Q3C (R6)), допустимая суточная экспозиция ТЭА составляет 62,5 мг / день и относится к классу 3 [45]. В эксперименте по восстановлению эмали использовали 1 мл раствора этанола КИФК (2 мг/мл) для лечения, и общее количество ТЭА составляет всего ~ 27,6 мг. Экспериментально было продемонстрировано, что ТЭА можно полностью удалить испарением этанола, так что в восстановленном слое нет остаточного ТЭА. Другой проблемой является небольшая толшина восстановленного слоя, так как в настоящее время ограничение расстояния для эпитаксиального роста эмали в слое АФК составляет ~ 2,8 мкм. Это ограничение может быть связано с конкуренцией между скоростью движения

границы биомиметической кристаллизации и временем жизни АФК [46]. Теоретически предполагается, что эту толщину можно увеличить либо за счет увеличения направленной кристаллизации, либо за счет повышения стабильности АФК. Экспериментально доказано, что циклическая обработка с использованием текущего метода может легко утолщить восстановленный слой. Поэтому предполагается, что КИФК, стабилизированные ТЭА, будут разрабатываться как многообещающий материал для восстановления эмали в стоматологии в будущем.

Ключ к идеальному восстановлению эмали – точное дублирование ее иерархической и сложной структуры. Более того, фундаментальной проблемой в синтезе биовоздушных материалов является открытие эффективного подхода для копирования сложных структур природных материалов в широкий спектр искусственных [47]. Представленная биомиметическая тактика регенерации эмали может быть расширена до общей стратегии создания материалов со сложной структурой путем установления границы биомиметической минерализации для непрерывного и эпитаксиального наращивания, в котором ионные кластеры выступают в качестве основных строительных блоков. Это достижение не только углубляет понимание биоминерализации, но также открывает новые возможности для разработки и производства биологических продуктов.

Список литературы

1. М. Эдер, С. Амини, П. Фратцл, Биологические композиты - сложные структуры для функционального разнообразия. С. 362, 543-547 (2018).
 2. Б.Р. Лоун, Дж. Ж.-В. Ли, Х. Чай, Зубы: один из самых прочных биокompозитов в природе. Анну. Преподобный Мат. Res. 2010. Т. 40. С. 55–75.
 3. А. Нанси, Гистология полости рта Тен Кейт: развитие, структура и функции (К.В. Мосби, изд. 8, 2012 г.).
 4. Боуз Дж. Х., Мюррей М. М. Химический состав зубов: состав эмали и дентина человека. Biochem. J. 29, С. 2721–2727 (1935).
-

5. Б.Б. Ан, Р.Р. Ван, Д.С. Чжан, Роль расположения кристаллов в механических характеристиках эмали. *Acta Biomater.* 2012. Т. 8. С. 3784-3793.
6. Л.Х. Хе, М.В. Суэйн, Понимание механического поведения эмали человека по ее структурным и композиционным характеристикам. *J. Mech. Behav. Биомед. Матер.* 1. С. 18-29 (2008).
7. Y. Сао, M.L. Mei, Q.L. Li, E.C.M. Lo, C. H. Chu, Модель биомиметической минерализации гидрогеля агарозы для регенерации призматической ткани эмали. *ACS Appl. Mater. Интерфейсы* 6, С. 410420 (2013).
8. Л. Ли, Х. Пан, Дж. Тао, Х. Сю, К. Мао, Х. Гу, Р. Тан, Ремонт эмали с использованием наночастиц гидроксиапатита в качестве строительных блоков. *J. Mater. Chem.* 18, С. 4079-4084 (2008).
9. К. Ямагиши, К. Онума, Т. Сузуки, Ф. Окада, Дж. Тагами, М. Оцуки, П. Сенавангсе, Химия материалов: синтетическая эмаль для быстрого восстановления зубов. *Nature* 433, С. 819-819 (2005).
10. T. Wald, F. Spoutil, A. Osickova, M. Prochazkova, O. Benada, P. Kasperek, L. Bumba, O.D. Klein, R. Sedlacek, P. Sebo, J. Prochazka, R. Osicka, Intrinsically Неупорядоченные белки управляют образованием эмали посредством эволюционно законсервированного мотива самосборки. *Proc. Natl. Акад. Sci. США* 114, E1641-E1650 (2017).
11. Л.К. Палмер, К.Дж. Ньюкомб, С.Р. Кальц, Э.Д. Спорк, С.И. Ступп, Биомиметические системы для минерализации гидроксиапатита, вдохновленные костью и эмалью. *Chem. Ред.* 108, С. 4754-4783 (2008).
12. Р.Х. Селвиц, А.И. Исмаил, Н.Б. Питтс, Кариес зубов. *Ланцет*, 369. С. 51-59 (2007).
13. Р. Се, З. Фэн, С. Ли, Б. Сюй, Самосборка фторид-замещенного гидроксиапатитового покрытия на эмалевой основе с помощью ЭДТА. *Cryst. Рост Des.* 11. С. 5206-5214 (2011).
14. Ю. Ван, К. Линь, К. Ву, Х. Лю, Дж. Чанг, Получение иерархических эмалеподобных структур от нано- до макромасштабов, регулируемых неорганическими матрицами, полученными из эмали. *J. Mater. Chem. В* 3, С. 65-71 (2015).

15. К. Мукерджи, К. Руан, С. Натт, Дж. Тао, Дж. Дж. Де Йорео, Дж. Морадян-Олдак, Биоинспирированный подход на основе пептидов к восстановлению многослойной апризматической эмали. ACS Omega 3, С. 2546-2557 (2018).
16. Y. Yang, X.P. Lv, W. Shi, J.Y. Li, D.X. Li, X.D. Zhou, L.L. Zhang, Реминерализация начального кариеса эмали invitro, стимулированная 8DSS. J. Dent. Res. 93, С. 520-524 (2014).
17. Y. Fan, Z. Sun, J. Moradian-Oldak, Контролируемая реминерализация эмали в присутствии амелогенина и фторида. Биоматериалы 30, С. 478-483 (2009).
18. Q. Ruan, N. Siddiqah, X. Li, S. Nutt, J. Moradian-Oldak, Амелогенин-хитозановая матрица для восстановления роста эмали человека: влияние вязкости и степени перенасыщения. Соединять. TissueRes. 2014. Т. 55. С. 150-154.
19. Буш С. Регенерация эмали зубов человека. Энгью. Chem. Int. Эд. 43, С. 1428-1431 (2004).
20. Л. Ли, К.Ю. Мао, Дж.М. Ван, Х. Р. Сюй, Х.Х. Пан, Ю. Дэн, Х.Х. Гу, Р.К. Тан, Восстановление эмали с помощью биопрепаратов посредством Glu-направленной сборки наночастиц апатита: подход к биоматериалам с оптимальными характеристиками. Adv. Mater. 23. С. 4695-4701 (2011).
21. Б. Мари, К. Жубер, А. Тайале, И. Занелла-Клеон, К. Беллиар, Д. Пикемаль, Н. Коченнек-Лауро, Ф. Марин, Ю. Геген, К. Монтаньяни, Контроль различных секреторных репертуаров процессы биоминерализации призматического и перламутрового отложений раковины жемчужницы. Proc. Natl. Акад. Sci. США 109, С. 20986-20991 (2012).
22. Дж. Махамид, А. Шарир, Л. Аддади, С. Вайнер, Аморфный фосфат кальция является основным компонентом формирующихся костей плавников у рыбок данио: показания для фазы аморфного предшественника. Proc. Natl. Акад. Sci. USA 105, С. 12748-12753 (2008).
23. П. Пассиф, П. Пинна, П. Перке, М. Антониетти, К. Иегер, Л. Кельфен, Аморфный слой вокруг пластинок арагонита в перламутре. Proc. Natl. Акад. Sci. США 102, С. 12653-12655 (2005).

24. P.T. DeVolve, C.-Y. San, M.A. Marcus, S.H. Kooperman, S.K.B. Maineni, P.U.P.A. Gilbert, Преобразование минеральных фаз в наномасштабе в свежем перламутре. Варенье. *Chem. Soc.* 137, С. 13325-13333 (2015).

25. T. Mass, A.J. Giuffre, C.-Y. San, K.A. Stiffler, M.Дж. Фрейзер, М. Недер, Н. Тамура, К.В. Стэн, М.А. Маркус, П.У.П.А. Гилберт, Аморфные частицы карбоната кальция образуют скелеты кораллов. *Proc. Natl. Acad. Sci. США* 114, E7670-E7678 (2017).

26. А. Перес, П. Мелинон, В. Дюпюи, П. Йенсен, Б. Превель, Дж. Туайон, Л. Бардотти, К. Мартет, М. Трейле, М. Бройер, М. Пелларин, Дж.Л. Вай, Б. Palrant, J. Lerme, Кластерные материалы: новый класс наноструктурированных твердых тел с оригинальными структурами и свойствами. *J. Phys. D Прил. Phys.* 30, С. 709-721 (1997).

27. Познер А.С., Беттс Ф., Синтетический аморфный фосфат кальция и его связь с костью. минеральный состав. В соотв. *Chem. Res.* 1975. Т. 8. С. 273-281.

28. W.J. Habraken, J. Tao, L.J. Brylka, H. Friedrich, L. Bertinetti, A.S. Schenk, A. Verch, В. Дмитриевич, П.Х.Х. Боманс, П.М. Фредерик, Дж. Лавен, П. ван дер Шут, Б. Айхмайер, Г. де С, Дж. Дж. ДеЙорео, Н. А. Дж. М. Соммердейк, Ионно-ассоциативные комплексы объединяют классические и неклассические теории биомиметической нуклеации фосфата кальция. *Nat. Commun.* 4, С. 1507 (2013).

29. Онума К., Ито А. Модель кластерного роста гидроксипатита. *Chem. Mater.* 10, 3346–3351 (1998).

30. Д. Гебауэр, А. Фелькель, Х. Кельфен, Стабильные кластеры карбоната кальция до нуклеации. *Science* 322, 1819–1822 (2008).

31. M. J. Olszta, X. Cheng, S. S. Jee, R. Kumar, Y.-Y. Kim, M. Дж. Кауфман, Э. П. Дуглас, Л. Б. Гауэр, Структура и формирование костей: новая перспектива. *матер. sci. англ. ккер.сб*, С. 11-110 (2007).

32. С.Т. Сан, Д. Гебауэр, Х. Кельфен, Общая стратегия коллоидных стабильных ультрамалых частиц. Аморфные минеральные кластеры в органических растворителях. *Chem. Sci.* 8. С. 1400-1405 (2017).

33. Э. Бениаш, Р.А. Мецлер, Р.С. Лам, П. Гилберт, Переходный аморфный фосфат кальция. в формировании эмали. *J. Struct. Биол.* 166. С. 133-143 (2009).
34. Дж. Дж. Де Йорео, П.У. Гилберт, Н.А. Соммердейк, Р.Л. Пенн, С. Уителам, Д. Джостер, Х. Чжан, Дж. Д. Ример, А. Навроцкий, Дж. Ф. Бэнфилд, А.Ф. Уоллес, Ф.М. Мишель, Ф.К. Мелдрам, Х. Кёльфен, П.М. Дав, Кристаллизация за счет прикрепления частиц в синтетических, биогенных и геологических среды. *Science* 349, С. 6760 (2015).
35. Вайнер С., Ловенштам Х. Организация внеклеточно минерализованных тканей: Сравнительное исследование роста биологических кристаллов. *CRCCrit. Rev. Biochem.* 20, С. 365-408 (1986).
36. F.Z. Cui, J. Ge, Новые наблюдения за иерархической структурой эмали человека. от наномасштаба до микромасштаба. *J. TissueEng. Regen. Med.* 1. С. 185-191 (2007).
37. С.Н. Уайт, В. Луо, М.Л. Пейн, Х. Фонг, М. Сарикая, М.Л. Снид, Биологическая организация кристаллитов гидроксиапатита в волокнистый континуум упрочняет и контролирует анизотропию в эмали человека. *J. Dent. Res.* 80. С. 321-326 (2001).
38. Д.М. Эбенштейн, Л.А. Прюитт, Наноиндентирование биологических материалов. *Нано сегодня* 1, С. 26-33 (2006).
39. В.К. Оливер, Г.М. Фарр, Усовершенствованная методика определения твердости и упругости. модуля с использованием экспериментов по вдавливанию с измерением нагрузки и смещения. *J. Mater. Res.* 7, С. 1564-1583 (1992).
40. Р.З. Легфрос, Т. Сакаэ, К. Баутиста, М. Ретино, Дж. П. Легерос, Магний и карбонат в эмали и синтетических апатитах. *Adv. Вмятина. Res.* 10, С. 225-231 (1996).
41. К. Тераока, А. Ито, К. Маэкава, К. Онума, Т. Гатеиши, С. Цуцуми, механические свойства монокристаллов гидроксиапатита и ОН-карбонатного гидроксиапатита. *J. Dent. Res.* 77, С. 1560-1568 (1998).
-

42. С. Хабелиц, С. Дж. Маршал, Г.В. Маршалл-младший, М. Балуч, Механические свойства человека. зубная эмаль в нанометровом масштабе. Arch. Oral Biol. 46, С. 173-183 (2001).

43. У. Дж. О'Брайен, Стоматологические материалы и их выбор (Quintessence Publishing Co., изд. 4, 2009 г.).

44. Дж. Л. Ферракейн, Т. Дж. Хилтон, Полимеризационный стресс - имеет ли это клиническое значение? Вмятина. Матер. 32, С. 1-10 (2016).

45. ICH, Примеси: Руководство по остаточным растворителям Q3C (R6), in Proceedings of the Международная конференция по гармонизации, Женева, сентябрь 2016 г.

46. С. Цзян, Х. Пан, Ю. Чен, Х. Сюй, Р. Тан, Аморфный фосфат кальция, опосредованный фазой. кинетика и путь зарождения кристаллов. Фарадей обсуди. 179. С. 451-461 (2015).

47. У.Г.К. Вегст, Х. Бай, Э. Сайз, А.П. Томсиа, Р. О. Ричи, Биовоздушные конструкционные материалы. Nat. Матер. 14, С. 23-36 (2014).

References

1. M. Eder, S. Amini, P. Fratzl, Biological composites – Complex structures for functional diversity. Science 362, P. 543-547 (2018).

2. B.R. Lawn, J.J.-W. Lee, H. Chai, Teeth: Among nature's most durable biocomposites. Annu. Rev. Mat. Res. 40, P. 55-75 (2010).

3. A. Nanci, Ten Cate's Oral Histology: Development, Structure, and Function (C. V. Mosby, ed. 8, 2012).

4. J.H. Bowes, M.M. Murray, The chemical composition of teeth: The composition of human enamel and dentine. Biochem. J. 29, P. 2721-2727 (1935).

5. B.B. An, K.R. Wang, D.S. Zhang, Role of crystal arrangement on the mechanical performance of enamel. Acta Biomater. 8, P. 3784-3793 (2012).

6. L.H. He, M.V. Swain, Understanding the mechanical behaviour of human enamel from its structural and compositional characteristics. *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* 1, P. 18-29 (2008).

7. Y. Cao, M.L. Mei, Q.L. Li, E.C.M. Lo, C.H. Chu, Agarose hydrogel biomimetic mineralization model for the regeneration of enamel prismlike tissue. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 6, P. 410-420 (2013).

8. L. Li, H. Pan, J. Tao, X. Xu, C. Mao, X. Gu, R. Tang, Repair of enamel by using hydroxyapatite nanoparticles as the building blocks. *J. Mater. Chem.* 18, P. 4079-4084 (2008).

9. K. Yamagishi, K. Onuma, T. Suzuki, F. Okada, J. Tagami, M. Otsuki, P. Senawangse, Materials chemistry: A synthetic enamel for rapid tooth repair. *Nature* 433, P. 819-819 (2005).

10. T. Wald, F. Spoutil, A. Osickova, M. Prochazkova, O. Benada, P. Kasperek, L. Bumba, O. D. Klein, R. Sedlacek, P. Sebo, J. Prochazka, R. Osicka, Intrinsically disordered proteins drive enamel formation via an evolutionarily conserved self-assembly motif. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 114, E1641-E1650 (2017).

11. L.C. Palmer, C.J. Newcomb, S.R. Kaltz, E.D. Spoerke, S.I. Stupp, Biomimetic systems for hydroxyapatite mineralization inspired by bone and enamel. *Chem. Rev.* 108, P. 4754-4783 (2008).

12. R.H. Selwitz, A.I. Ismail, N.B. Pitts, Dental caries. *Lancet* 369, P. 51-59 (2007).

13. R. Xie, Z. Feng, S. Li, B. Xu, EDTA-assisted self-assembly of fluoride-substituted hydroxyapatite coating on enamel substrate. *Cryst. Growth Des.* 11, P. 5206-5214 (2011).

14. Y. Wang, K. Lin, C. Wu, X. Liu, J. Chang, Preparation of hierarchical enamel-like structures from nano- to macro-scale, regulated by inorganic templates derived from enamel. *J. Mater. Chem. B* 3, P. 65-71 (2015).

15. K. Mukherjee, Q. Kuan, S. Nutt, J. Tao, J.J. De Yoreo, J. Moradian-Oldak, Peptide-based bioinspired approach to regrowing multilayered aprismatic enamel. *ACS Omega* 3, P. 2546-2557 (2018).

16. Y. Yang, X.P. Lv, W. Shi, J.Y. Li, D.X. Li, X.D. Zhou, L.L. Zhang, 8DSS-promoted remineralization of initial enamel caries in vitro. *J. Dent. Res.* 93, P. 520-524 (2014).
17. Y. Fan, Z. Sun, J. Moradian-Oldak, Controlled remineralization of enamel in the presence of amelogenin and fluoride. *Biomaterials* 30, P. 478-483 (2009).
18. Q. Ruan, N. Siddiqah, X. Li, S. Nutt, J. Moradian-Oldak, Amelogenin-chitosan matrix for human enamel regrowth: Effects of viscosity and supersaturation degree. *Connect. Tissue Res.* 55 (suppl. 1), P. 150-154 (2014).
19. S. Busch, Regeneration of human tooth enamel. *Angew. Chem. Int. Ed.* 43, P. 1428-1431 (2004).
20. L.Li, C. Y. Mao, J.M. Wang, X.R. Xu, H.H. Pan, Y. Deng, X.H. Gu, R. K. Tang, Bio-inspired enamel repair via Glu-directed assembly of apatite nanoparticles: An approach to biomaterials with optimal characteristics. *Adv. Mater.* 23, P. 46954701 (2011).
21. B. Marie, C. Joubert, A. Tayalé, I. Zanella-Cléon, C. Belliard, D. Piquemal, N. Cochennec-Laureau, F. Marin, Y. Gueguen, C. Montagnani, Different secretory repertoires control the biomineralization processes of prism and nacre deposition of the pearl oyster shell. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 109, P. 20986-20991 (2012).
22. J. Mahamid, A. Sharir, L. Addadi, S. Weiner, Amorphous calcium phosphate is a major component of the forming fin bones of zebrafish: Indications for an amorphous precursor phase. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 105, P. 12748-12753 (2008).
23. N. Nassif, N. Pinna, N. Gehrke, M. Antonietti, C. Jäger, H. Cölfen, Amorphous layer around aragonite platelets in nacre. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 102, P. 12653-12655 (2005).
24. R.T. DeVol, C.-Y. Sun, M.A. Marcus, S.N. Coppersmith, S.C.B. Myneni, P.U.P.A. Gilbert, Nanoscale transforming mineral phases in fresh nacre. *J. Am. Chem. Soc.* 131, P. 15525-15535 (2013).
25. T. Mass, A. J. Giuffre, C.-Y. Sun, C. A. Stiffler, M. J. Frazier, M. Neder, N. Tamura, C. V. Stan, M. A. Marcus, P. U. P. A. Gilbert, Amorphous calcium carbonate particles form coral skeletons. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 114, E7670-E7678 (2017).

26. A. Perez, P. Melinon, V. Dupuis, P. Jensen, B. Prevel, J. Tuaille, L. Bardotti, C. Martet, M. Treilleux, M. Broyer, M. Pellarin, J. L. Vaille, B. Palpant, J. Lerme, Cluster assembled materials: A novel class of nanostructured solids with original structures and properties. *J. Phys. D Appl. Phys.* 30, P. 709-721 (1997).

27. A.S. Posner, F. Betts, Synthetic amorphous calcium phosphate and its relation to bone mineral structure. *Acc. Chem. Res.* 8, P. 273-281 (1975).

28. W.J. Habraken, J. Tao, L.J. Brylka, H. Friedrich, L. Bertinetti, A.S. Schenk, A. Verch, V. Dmitrovic, P.H.H. Bomans, P.M. Frederik, J. Laven, P. van der Schoot, B. Aichmayer, G. de With, J.J. DeYoreo, N.A.J.M. Sommerdijk, Ion-association complexes unite classical and non-classical theories for the biomimetic nucleation of calcium phosphate. *Nat. Commun.* 4, P. 1507 (2013).

29. K. Onuma, A. Ito, Cluster growth model for hydroxyapatite. *Chem. Mater.* 10, P. 3346-3351 (1998).

30. D. Gebauer, A. Völkel, H. Cölfen, Stable prenucleation calcium carbonate clusters. *Science* 322, P. 1819-1822 (2008).

31. M.J. Olszta, X. Cheng, S.S. Jee, R. Kumar, Y.-Y. Kim, M.J. Kaufman, E.P. Douglas, L.B. Gower, Bone structure and formation: A new perspective. *Mater. Sci. Eng. R Rep.* 58, P. 77-116 (2007).

32. S.T. Sun, D. Gebauer, H. Cölfen, A general strategy for colloidal stable ultrasmall amorphous mineral clusters in organic solvents. *Chem. Sci.* 8, P. 1400-1405 (2017).

33. E. Beniash, R.A. Metzler, R.S. Lam, P. Gilbert, Transient amorphous calcium phosphate in forming enamel. *J. Struct. Biol.* 166, P. 133-143 (2009).

34. J.J. De Yoreo, P.U. Gilbert, N.A. Sommerdijk, R.L. Penn, S. Whitelam, D. Joester, H. Zhang, J.D. Rimer, A. Navrotsky, J.F. Banfield, A.F. Wallace, F.M. Michel, F. C. Meldrum, H. Cölfen, P. M. Dove, Crystallization by particle attachment in synthetic, biogenic, and geologic environments. *Science* 349, P. 6760 (2015).

35. S. Weiner, H. Lowenstam, Organization of extracellularly mineralized tissues: A comparative study of biological crystal growth. *CRC Crit. Rev. Biochem.* 20, P. 365-408 (1986).

36. F.Z. Cui, J. Ge, New observations of the hierarchical structure of human enamel, from nanoscale to microscale. *J. Tissue Eng. Regen. Med.* 1, P. 185-191 (2007).
37. S.N. White, W. Luo, M.L. Paine, H. Fong, M. Sarikaya, M.L. Snead, Biological organization of hydroxyapatite crystallites into a fibrous continuum toughens and controls anisotropy in human enamel. *J. Dent. Res.* 80, P. 321-326 (2001).
38. D.M. Ebenstein, L.A. Pruitt, Nanoindentation of biological materials. *Nano Today* 1, P. 26-33 (2006).
39. W.C. Oliver, G.M. Pharr, An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. *J. Mater. Res.* 7, P. 1564-1583 (1992).
40. R.Z. Legfros, T. Sakae, C. Bautista, M. Retino, J.P. Legeros, Magnesium and carbonate in enamel and synthetic apatites. *Adv. Dent. Res.* 10, P. 225-231 (1996).
41. K. Teraoka, A. Ito, K. Maekawa, K. Onuma, T. Tateishi, S. Tsutsumi, Mechanical properties of hydroxyapatite and OH-carbonated hydroxyapatite single crystals. *J. Dent. Res.* 77, P. 1560-1568 (1998).
42. S. Habelitz, S.J. Marshall, G.W. Marshall Jr., M. Balooch, Mechanical properties of human dental enamel on the nanometre scale. *Arch. Oral Biol.* 46, P. 173-183 (2001).
43. W.J. O'Brien, *Dental Materials and Their Selection* (Quintessence Publishing Co., ed. 4, 2009).
44. J.L. Ferracane, T. J. Hilton, Polymerization stress - Is it clinically meaningful? *Dent. Mater.* 32, P. 1-10 (2016).
45. ICH, *Impurities. Guidance for Residual Solvents Q3C (R8)*, in Proceedings of the International Conference on Harmonization, Geneva, September 2016.
46. S. Jiang, H. Pan, Y. Chen, X. Xu, R. Tang, Amorphous calcium phosphate phase-mediated crystal nucleation kinetics and pathway. *Faraday Discuss.* 179, P. 451-461 (2015).
47. U.G.K. Wegst, H. Bai, E. Saiz, A.P. Tomsia, R.O. Ritchie, Bioinspired structural materials. *Nat. Mater.* 14, P. 23-36 (2014).

Отченашенко Александр Иванович – магистрант кафедры компьютерных медицинских систем Национального исследовательского ядерного университета Московского инженерно-физического института

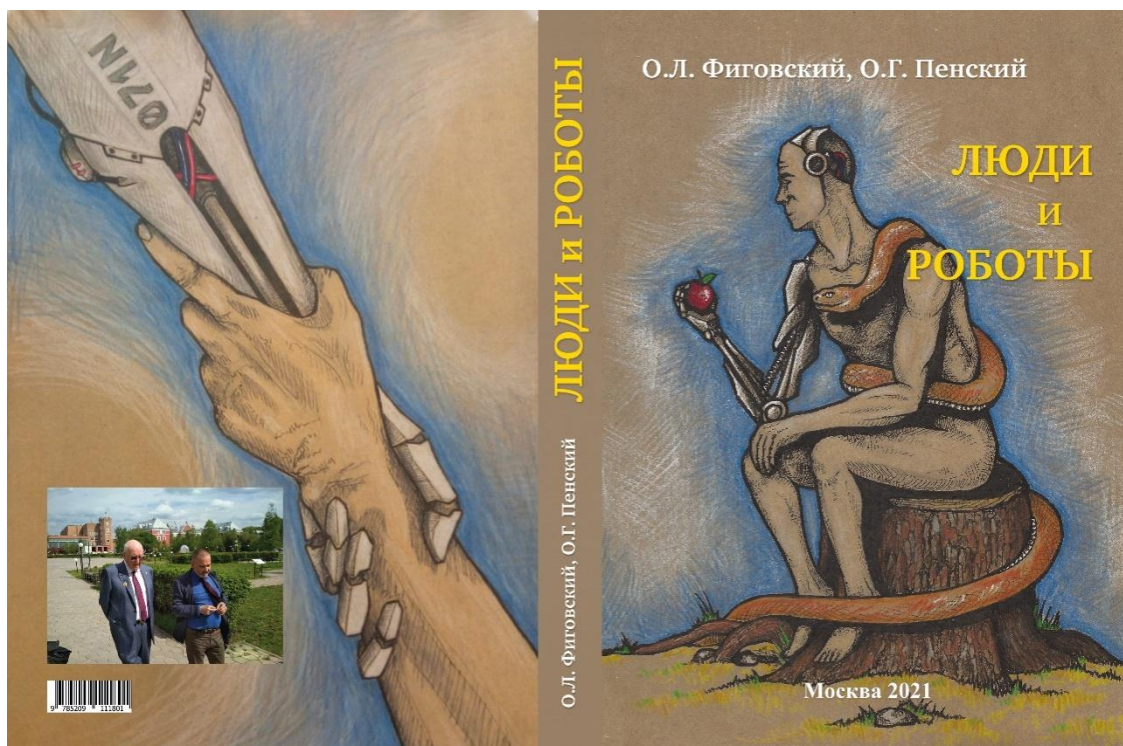
Корнеева Валерия Владиславовна – канд. техн. наук, доцент кафедры химии и химической технологии материалов Воронежского государственного технического университета

Букша Максим Сергеевич – студент 5-го курса лечебного факультета Воронежского государственного медицинского университета им. Н.Н. Бурденко

БИБЛИОГРАФИЯ. РЕЦЕНЗИИ. ХРОНИКА

РЕЦЕНЗИИ

О МОНОГРАФИИ О. ФИГОВСКОГО И О. ПЕНСКОГО «ЛЮДИ И РОБОТЫ»



A few words about the recently published book «People and Robots». The international monograph «People and Robots» by professors Oleg Figovsky (Israel) and Oleg Pensky (Russia) was published at the Peoples' Friendship University of Russia in 2021. The authors consider the problems and results of mutual coexistence of humans and robots, including psychological aspects; give examples of the coexistence of humans and robots at all stages of human life: from birth to death; describe forecasts of the possible development of a robotic society in the near and distant future; offer mathematical models to assess the current state and prospects of relationships between humans and robots. The book is based on original works published by authors in Russia and abroad in recent years.

The monograph was published in 368 pages and is intended both for specialists in the field of humanities (political science, psychology, philosophy, economics), technical, physical and mathematical sciences, and for a wide range of readers interested in the issues of coexistence of humans and robots and the prospects for this coexistence. Since the monograph describes modern achievements in robotics and provides guidelines for the future, the book will be interesting for readers engaged in innovative projects. In particular, the book can be useful for generating your own ideas in creating new robots that are comfortable for humans.

В рецензии рассмотрена недавно вышедшая из печати книга «Люди и роботы». Международная монография «Люди и роботы» профессоров Олега Фиговского (Израиль) и Олега Пенского (Россия) издана в российском университете Дружбы народов в 2021 году. Авторы рассматривают проблемы и результаты взаимного сосуществования людей и роботов, в том числе психологические аспекты; приводят примеры сосуществования людей и роботов на всех этапах жизни человека: от рождения до смерти; описывают прогнозы возможного развития робототехнического социума в ближайшем и далеком будущем; предлагают математические модели, позволяющие оценивать современное состояние и перспективы взаимоотношений людей и роботов. Книга основана на оригинальных работах опубликованных авторами в России и за рубежом людей в последние годы.

Монография издана объёмом в 368 страниц и предназначена как для специалистов в области гуманитарных наук (политологии, психологии, философии, экономики), технических, физико-математических наук, так и для широкого круга читателей, интересующихся вопросами сосуществования людей и роботов и перспектив этого сосуществования. Так как в монографии описываются современные достижения в робототехнике и даются ориентиры на будущее, то книга будет интересной и читателям, занимающимся инновационными проектами. В частности, книга может быть полезна для генерации собственных идей в создании новых роботов, комфортных для человека.

Рудаков О.Б.

ПЕРСОНАЛИИ

Памяти профессора ГЛАЗКОВА СЕРГЕЯ СЕРГЕЕВИЧА



ГЛАЗКОВ Сергей Сергеевич
(1 октября 1961 г. – 1 июня 2021 г.)

Профессору кафедры химии и химической технологии материалов ВГТУ Сергею Сергеевичу Глазкову 1 октября 2021 г. исполнилось бы 60 лет. К великому сожалению коллектива кафедры, коллег и друзей Сергей Сергеевич 1 июня в 59 лет скорпостижно скончался.

В 1984 году С. С. Глазков закончил Воронежский технологический институт, получив красный диплом по специальности инженер химик-технолог по направлению «Технология рекуперации вторичных материалов промышленности». В том же году он поступил в аспирантуру Воронежского технологического института и закончил обучение в 1987 году. В мае 1988 года Сергей Сергеевич успешно защитил диссертацию в Волгоградском политехническом институте на соискание ученой степени кандидата технических наук.

По путевке Минвуза РСФСР С.С. Глазков после окончания аспирантуры направляется на кафедру химии Воронежского лесотехнического института, на которой трудился с декабря 1987 года в должности ассистента, а с февраля 1995

года в должности старшего преподавателя. В мае 1996 года С.С. Глазков избирается на должность доцента кафедры химии Воронежской государственной лесотехнической академии.

В декабре 2006 года С.С. Глазков был зачислен в очную докторантуру Воронежского государственного архитектурно-строительного университета и избран на должность доцента кафедры химии ВГАСУ. В 2010 г. Сергей Сергеевич защитил диссертацию на степень доктора технических наук по теме «Методология создания наполненных композитов из вторичных полимеров на основе моделей совмещения компонентов (специальность 05.17.06) в Бийском филиале Алтайского государственного технического университета. С 2011 года работал в должности профессора кафедры физики и химии ВГАСУ, затем переименованной в кафедру химии и химической технологии материалов. С 2016 года по совместительству занимал должность профессора на кафедре теоретической и прикладной механики.

Областью научных интересов С.С. Глазкова являлись термодинамические модели адгезионного контакта на межфазной границе в целлюлозосодержащих композитах с различным типом связующего материала, основанные на целенаправленном изменении дисперсионной и кислотно-основной компонент свободной поверхностной энергии путем химической модификации поверхности контакта. Им была разработана схема синтеза эффективного олигомерного модификатора с оптимальным соотношением параметров «состав - структура – свойства» на основе решения кинетического уравнения методом линейного приближения для определения константы скорости суммарного процесса образования функциональных низкомолекулярных сополимеров. Было предложено решение уравнения массообмена Фика, позволяющее нормировать содержание реакционноспособных олигомеров в капиллярно-пористой системе лигноцеллюлозного композита, а также регулировать процессы структурообразования и обеспечивать прогнозируемый уровень физико-механических свойств модифицированного природного композита. Были выявлены количественные нелинейные зависимости между удельным поглощением олигомера, динамической вязкостью

пропитывающего состава и молекулярной массой олигомера. Установлены последовательности заполнения капилляров различного рода в структуре природного композиционного материала олигомерами в зависимости от их молекулярно-массового распределения, структуры и функциональности. Объяснена селективность в поглощении реакционноспособных олигомеров в зависимости от природы олигомерного модификатора и лигноцеллюлозного композита. Развита теоретические представления и определены расчетные характеристики сорбционных и диффузионных процессов, сопровождающих модификацию композиционного наполнителя и связующего терморезистивного характера. Разработаны новые способы получения композиционных материалов и изделий на основе синтетических реакционноспособных олигомеров и природных полимеров, в том числе композиционных материалов из вторичного сырья.

Актуальность научной тематики, которой занимался С.С. Глазков, подтверждается интересом к ней зарубежных ученых. Сергей Сергеевич дважды приглашался на стажировку в Королевскую высшую техническую школу Швеции профессором Ингваром Йохансоном: с сентября 1998 г. по февраль 1999 г. и с сентября 2000 г. по декабрь 2000 г.

С.С. Глазков является автором более 150 научных публикаций, в том числе 1 монографии и 14 патентов на изобретения.

Помимо научной деятельности Сергей Сергеевич активно занимался хозяйственными работами, разрабатывал для строительного производства новые составы мастик, клея, шпатлевки с улучшенными эксплуатационными характеристиками. Эти полимерные материалы активно использовали в своей деятельности крупные строительные компании Воронежа, а также областные центры Черноземья.

Большое место в жизни Сергея Сергеевича занимал спорт. Со студенческих лет до последнего времени он активно играл в большой теннис, находил время для частых пробежек, катания на лыжах, коньках зимой, играл в хоккей. К здоровому образу жизни и научной деятельности он приобщал и сына Дмитрия.

За годы научной и педагогической работы Сергей Сергеевич проявил себя умелым высококвалифицированным специалистом, выдающимся ученым, воспитателем и неординарной интересной личностью, он был очень добрым, отзывчивым и интеллигентным человеком. Благодарные ученики, коллеги по работе, преподаватели и сотрудники университета, все, знавшие этого замечательного человека, сохранят о нём светлую память.

Рудаков О.Б., Козлов В.А., Небольсин В.А., Панфилов Д.В.

**ЧЕРНЫШОВ ЕВГЕНИЙ МИХАЙЛОВИЧ:
ВЫДАЮЩИЙСЯ УЧЁНЫЙ И ТАЛАНТЛИВЫЙ РУКОВОДИТЕЛЬ**



17 июля 2021 года академику РААСН, доктору технических наук, профессору, советнику при ректорате, руководителю Высшей школы строительного материаловедения при Научно-исследовательском институте Академии развития строительного комплекса Воронежского государственного технического университета Евгению Михайловичу ЧЕРНЫШОВУ исполнилось 85 лет. Однако 3 октября 2021 г. он скоропостижно скончался, заболев коронавирусом. Нет ничего обиднее, когда выдающиеся люди становятся жертвой пандемии.

Евгений Михайлович Чернышов в 1960 году с отличием окончил Воронежский инженерно-строительный институт, получив квалификацию инженер-технолог по специальности «Производство бетонных и железобетонных изделий и конструкций для сборного строительства». С 1960 г. и по настоящее время работал в Воронежском ГАСУ (ныне ВГТУ). Этапы его научной карьеры: 1963-1966

гг. – аспирантура ВИСИ; 1967 г. – защита кандидатской диссертации «Изучение условий повышения долговечности силикатного ячеистого бетона»; 1989 г. – защита докторской диссертации «Управление процессами структурообразования и качеством силикатных автоклавных материалов (вопросы методологии, структурное материаловедение, инженерно-технологические задачи)»; 1994 г. – член-корреспондент, 2002 г. – академик РААСН, 2012 г. – Лауреат премии Правительства РФ в области науки и техники за 2012 г.

Чернышов Е.М. являлся руководителем Научной школы «Системно-структурное материаловедение и высокие технологии строительных композитов». Основные направления научной деятельности Евгения Михайловича тесно связаны со строительным материаловедением: фундаментальные проблемы материаловедения строительных композитов; научно-практические основы управления химико-технологическими процессами структурообразования и качеством неорганических систем твердения и строительных композитов; концепции, методология и научно-инженерные решения комплексной и глубокой переработки техногенных отходов; анализ современных региональных технико-экономических проблем и эффективных направлений развития архитектурно-строительного комплекса.

Основные этапы педагогической и образовательной деятельности Евгения Михайловича Чернышова: 1967 г. – ассистент, старший преподаватель, 1970 г. – доцент, 1989 г. – профессор, 1983 -1991 гг. – заведующий кафедрой технологии вяжущих веществ и бетонов, 1991 – 2006 гг. – проректор по научной работе ВИСИ (далее ВГАСА, ВГАСУ); 2007 – 2017 гг. – директор образовательного творческого академического центра «Архстройнаука» ВГАСУ. В настоящее время руководитель Высшей школы строительного материаловедения (научно-образовательный академический центр) при Научно-исследовательском институте Академии развития строительного комплекса Воронежского государственного технического университета.

Чернышов Е.М. поставил лекционные курсы: «Введение в специальность инженер строитель – технолог», «Основы и методы научных исследований»,

«Основы и методы инженерной творческой деятельности», «Бетонovedение», «Технология бетонных и железобетонных изделий», «Долговечность бетонных и железобетонных изделий», «Материалы синтезного твердения» для студентов специальности «Производство строительных изделий и конструкций», а также лекционных курсов «Начала общей теории технологии» для магистрантов, «Методология научных исследований», «Современные проблемы строительного комплекса» для аспирантов научных специальностей «Строительство и архитектура».

Евгений Михайлович Чернышов подготовил более 25 кандидатов и докторов наук, он автор более 500 научных публикаций, в том числе 15 монографий, 25 учебно-методических работ. Являлся членом редакционной коллегии многих научных журналов – электронного издания «Нанотехнологии в строительстве: научный интернет-журнал», «Строительные материалы», «Вестник гражданских инженеров», «Известие вузов. Строительство» и др. При его непосредственном участии был создан журнал «Химия, физика и механика материалов» в 2008 году. В настоящее время Евгений Михайлович принимал активное участие в продвижении журнала среди изданий материаловедческого и строительного профиля.

Редакционная коллегия, авторы и читатели научного издания «Химия, физика и механика материалов» выражают искренние соболезнования родным, близким, соратникам Евгения Михайловича Чернышова. Он символизирует собой целую эпоху в развитии строительного материаловедения в нашем Университете, он был полон планов и проектов, которые его ученики, последователи будут реализовывать уже без своего Учителя, вдохновителя, генератора идей и систематизатора наивысшего уровня. Светлая память о Е.М. Чернышове.

Артамонова О.В., Мищенко В.Я., Проскурин Д.К., Рудаков О.Б., Славчева Г.С.

Научное издание

ХИМИЯ, ФИЗИКА И МЕХАНИКА МАТЕРИАЛОВ

Выпуск № 3 (30), 2021

Научный журнал

В авторской редакции

*Дата выхода в свет: 03.11.2021.
Формат 60×84 1/8. Бумага писчая.
Усл. печ. л. 12,2. Уч.-изд. л. 4,9.
Тираж 500 экз. Заказ №
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