



ISSN 2587-9006

Воронежский государственный
технический университет

Химия, физика и механика
материалов

НАУЧНЫЙ ЖУРНАЛ

Выпуск 1(28), 2021

ISSN 2587-9006

*ФГБОУ ВО «ВОРОНЕЖСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»*

**ХИМИЯ, ФИЗИКА И МЕХАНИКА
МАТЕРИАЛОВ**

НАУЧНЫЙ ЖУРНАЛ

- МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ. СТРОИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ
- СТРОИТЕЛЬНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ
- ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ
- НАНОТЕХНОЛОГИИ В ПЕРЕРАБОТКЕ СЫРЬЯ
- ПЕРСОНАЛИИ, ХРОНИКА

Выпуск № 1 (28), 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 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 и физики строительных и технических материалов; химической технологии и физико-химических методов диагностики, контроля качества и безопасности материалов, применяющихся в строительстве и технике; по техносферной безопасности. Номер посвящен 90-летию ВИСИ-ВГАСА-ВГАСУ-ВГТУ.

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

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ. СТРОИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Рахимбаев Ш.М., Аниканова Т.В., Погромский А.С.

Влияние минерального состава вяжущего на технологические и физико-механические свойства пенобетона..... 4

Белов В.В., Перевозчикова С.В.

Влияние добавки микросфер на структуру и свойства строительных растворов..... 15

Глазков Д.С., Гаврикова Р.Ю., Козлов В.А., Глазков С.С.

Адгезионное взаимодействие контактных поверхностей в композите и их характеристики..... 29

Моргун Л.В., Нагорский В.В., Бечвая М.Н., Богатина А.Ю.

Материал для снижения материалоемкости современных зданий..... 46

СТРОИТЕЛЬНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ

Фиговский О.Л., Штейнбок А.З., Шуваев Д.И., Волокитина А.В.

Инновации в отрасли строительных материалов. Часть 2..... 54

Подымская А.Т., Черноусенко В.Г., Волокитина А.В.

Технология получения гипсового вяжущего. Производство строительного гипса, фиброгипса..... 84

ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Отченашенко А.И., Корнеева В.В., Букиа М.С.

Искусственные сухожилия на основе поливинилового спирта..... 101

НАНОТЕХНОЛОГИИ В ПЕРЕРАБОТКЕ СЫРЬЯ

Sokol S., Fedorin M., Figovsky O.

Preparation of nanopowders from plant raw materials by hyperresonance grinding..... 122

ПЕРСОНАЛИИ, ХРОНИКА

Штейнбок А.З.

Об изобретениях Олега Фиговского, сделанных в СССР..... 126

Барсукова Л.Г., Артамонова О.В.

Преподаватель должен любить студентов 136

УДК 666.97

**ВЛИЯНИЕ МИНЕРАЛЬНОГО СОСТАВА ВЯЖУЩЕГО
НА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ПЕНОБЕТОНА**

Ш.М. Рахимбаев, Т.В. Аниканова, А.С. Погромский*

*Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова,
Российская Федерация, 308012, г. Белгород, ул. Костюкова, 46*

**Адрес для переписки: Аниканова Татьяна Викторовна,*

E-mail: anik.tv@yandex.ru

Рассмотрены вопросы выбора вяжущего для производства пенобетона. Установлено, что по мере увеличения содержания в цементе C_3A наблюдается повышение средней плотности образцов, приготовленных с использованием анионного пенообразователя, при меньшем росте предела прочности при сжатии. Увеличение содержания в цементе C_3A отрицательно влияет на кратность и стойкость пены, а также увеличивает расход анионного пенообразователя при прочих равных условиях. Показано, что при использовании анионных пенообразователей целесообразно использовать цементы с малым содержанием C_3A (3-6%), при этом содержание C_4AF большого влияния не имеет.

Ключевые слова: сырье для пенобетона, клинкерные минералы, сроки схватывания, предел прочности при сжатии

**INFLUENCE OF BINDER MINERAL COMPOSITION
ON FOAM CONCRETE TECHNOLOGICAL AND
PHYSICAL-MECHANICAL PROPERTIES**

Sh.M. Rakhimbaev, T.V. Anikanova, A.S. Pogromskiy*

**Corresponding author: Anikanova Tatyana Viktorovna,*

E-mail: anik.tv@yandex.ru

The issues of choosing a binder for the production of foam concrete are considered. It was found that as the C_3A content in cement increases, the average density of samples prepared using anionic foaming agent increases, while the compressive strength increases less. An increase in the C_3A content in cement negatively affects the multiplicity and durability of the foam, and also increases the consumption of anionic foaming agent, all other things being equal. It is shown that when using anionic foaming agents, it is advisable to use cements with a low C_3A content (3-6%), while the C_4AF content does not have a large effect.

Keywords: raw materials for foam concrete, clinker minerals, setting time, compressive strength

Введение. Пенобетон находит все большее распространение в России. Особенно эффективным он оказывается при монолитном многоэтажном строительстве для устройства наружных стен в пределах этажа. Экономическая эффективность такого строительства обеспечивается за счет сокращения сроков строительства, экономии материалов при уменьшении толщины стен, отсутствия потребности в кранах высокой грузоподъемности и необходимости штукатурки стен, а также за счет снижения текущих эксплуатационных затрат на обогрев жилища за весь период его эксплуатации [1-5]. Однако авторам не удалось найти в литературе рекомендации по выбору минеральных составляющих производства пенобетона на основе синтетических пенообразователей. В основном предлагаются конкретные рецептуры производства без должного научного обоснования [6-9].

Данная работа посвящена исследованию зависимости между содержанием отдельных клинкерных минералов, пределом прочности при сжатии цементного

камня из них в различные сроки твердения, а также их влияние на технологические и физико-механические свойства пенобетона на стадии производства.

Основная часть

Для проведения исследований использовались цементы производства ЗАО «Белгородский цемент», ООО «Топкинский цемент», ОАО «Щуровский цемент». В работе использовались модельные пенообразователи анионного («Пеностром») и катионного («Морпен») типа.

Минералогические составы клинкеров исследуемых цементов приведены в табл. 1

Таблица 1

Минералогический состав цементного клинкера

Завод-производитель	Фактический минералогический состав клинкера, %			
	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF
ЗАО «Белгородский цемент»	65,4	18,1	4,1	12,4
ООО «Топкинский цемент»	55,1	22,9	8,1	13,9
ОАО «Щуровский цемент»	62,4	23,1	13,0	2,0

Из данных табл. 1 видно, что белгородский цемент относится к малоалюминатным, топкинский – среднеалюминатный, а белый – высокоалюминатный.

В табл. 2 приведены данные о величине водопотребности пеноцементных смесей, приготовленных из цементов различных заводов с добавкой разных пенообразователей.

Таблица 2

Влияние вида цемента на водопотребность пеноцементной смеси

Состав	Нормальная плотность, %
Белгородский цемент	24,2
Белгородский цемент + Пеностром 0,08%	20,75
Белгородский цемент + Морпен 0,08%	22,05
Топкинский цемент	25,38
Топкинский цемент + Пеностром 0,08%	24,45
Топкинский цемент + Морпен 0,08%	24,55
Белый цемент	26,4
Белый цемент + Пеностром 0,08%	25,7
Белый цемент + Морпен 0,08%	24,85

Данные табл. 2 показывают, что минимальной водопотребностью обладает смесь белгородского цемента с добавкой «Пеностром». При использовании в качестве пенообразователя «Морпен» пеноцементная смесь на белгородском цементе имеет более высокую (на 10 %) водопотребность теста нормальной плотности. Максимальную водопотребность имеет смесь на основе «Пенострада» и топкинского цемента (24,45 %), а также белого цемента (25,7 %). Необходимо отметить, что во всех рассматриваемых составах пенообразователь снижает водопотребность цементной системы, при этом, эффективность «Пенострада» и «Морпена» в целом отличалась незначительно.

В качестве модельных пенообразующих добавок использовали «Пеностром» и «Морпен».

В табл. 3 представлено влияние вида цемента на сроки схватывания пеноцементной смеси. Сроки схватывания определяли в соответствии с [10].

Таблица 3

Влияние вида цемента на сроки схватывания пеноцементной смеси

Состав	Начало схватывания, ч - мин	Конец схватывания, ч - мин	Интервал схватывания, ч - мин
Белгородский цемент	1 – 35	4 – 20	2 – 45
Белгородский цемент + Пеностром	2 – 00	4 – 00	2 – 00
Белгородский цемент + Морпен	0 – 50	4 – 00	3 – 10
Топкинский цемент	0 – 48	4 – 20	3 – 32
Топкинский цемент + Пеностром	0 – 50	3 – 15	2 – 25
Топкинский цемент + Морпен	0 – 45	3 – 20	2 – 35
Белый цемент	1 – 30	3 – 50	2 – 20
Белый цемент + Пеностром	0 – 40	3 – 55	3 – 15
Белый цемент + Морпен	1 – 00	4 – 25	3 – 25

Из табл. 3 видно, что все три исследуемых цемента имели сроки схватывания, удовлетворяющие требованиям ГОСТ [11, 12]. Однако, белгородский цемент обладает более длительными сроками схватывания, чем белый. «Пеностром» ускорял начало схватывания белого и белгородского цементов, но не повлиял на схватывание топкинского цемента. «Морпен» в большинстве случаев незначительно сокращал сроки схватывания цементного теста.

Влияние вида цемента на объем пеноцементной смеси при формировании представлен в табл. 4.

Таблица 4

Влияние вида цемента на объем пеноцементной смеси

Вид цемента	Объем пены, полученный при формовании на пенообразователе	
	«Пеностром», 0,08 мас. %	«Морпен», 0,08 мас. %
Белгородский цемент	0,41	0,44
Топкинский цемент	0,39	0,39
Белый цемент	0,37	0,38

Из данных табл. 4 следует, что объем пены, получаемый на разных пенообразователях, уменьшается с увеличением в цементе C_3A . Для белгородского цемента объем пены на анионном и катионном пенообразователях практически одинаков и составляет 0,41 и 0,44 л соответственно.

Для исследования влияния вида цемента на физико-механические характеристики пенобетона были изготовлены пенобетонные смеси с использованием разных цементов. Режим изготовления образцов, условия твердения и все прочие показатели были одинаковыми. Результаты исследований влияния вида цемента на физико-механические характеристики пенобетона приготовленного с использованием модельного пенообразователя «Пеностром» (концентрация 0,08 мас. %) представлены в табл. 5.

Таблица 5

Влияние вида цемента на физико-механические характеристики пенобетона (ПО «Пеностром»)

Вид цемента	Средняя плотность, кг/м ³	Предел прочности при сжатии в возрасте 28 сут., МПа
Белгородский цемент	600	1,9
Топкинский цемент	660	2,1
Белый цемент	590	1,2

Исходя из экспериментальных данных можно сделать вывод, что повышение содержания C_3A в цементе увеличивает плотность до 660 кг/м³, при этом прочность на сжатие увеличивается незначительно (с 1,9 МПа до 2,1 МПа). Увеличение плотности пенобетонной смеси обусловлено тем, что молекулы анионного пенообразователя «Пеностром», имея отрицательно заряженную функциональную группу $-SO_3^-$, адсорбируются на частицах гидроалюмината кальция, имеющих положительный заряд поверхности. По мере увеличения содержания C_3A в цементе концентрация пенообразователя в жидкой фазе падает, что ухудшает свойства пенобетонной смеси.

Влияние модельного пенообразователя «Морпен», содержащего катионные функциональные группы представлено в табл. 6. Образцы были изготовлены по такой же технологии, что и с пенообразователем «Пеностром». Концентрация пенообразователя в системе составляла 0,08 мас. %.

Таблица 6

Влияние вида цемента на физико-механические характеристики пенобетона (ПО «Морпен»)

Вид цемента	Средняя плотность, кг/м ³	Предел прочности при сжатии в возрасте 28 сут., МПа
Белгородский цемент	580	1,8
Топкинский цемент	570	1,7
Белый цемент	520	0,9

Из данных табл. 6 видно, что повышение содержания C_3A в цементе с 4,1 до 15 % снижает плотность с 580 кг/м³ до 520 кг/м³. Однако, влияние C_3A на плотность камня из пеноцемента на основе «Морпена» значительно меньше, чем при использовании в качестве пенообразователя «Пеностром». Это объясняется содержанием в «Морпене» дополнительных стабилизаторов, которые нивелируют отрицательное действие избытка C_3A . К сожалению, при увеличении содержания C_3A в цементе механическая прочность пенобетона резко снижается (она в 1,5-2 раза меньше, чем прочность пенобетона на основе «Пеностром»).

Вид цемента и пенообразователя сильно влияют на физико-механические характеристики пенобетона. Очевидно, что эти факторы будут оказывать влияние на технологические факторы производства пенобетонных изделий. Используемые цементы отличаются не только содержанием C_3A , но других клинкерных минералов. Для проверки влияния клинкерных минералов на пенную систему была выполнена дополнительная серия экспериментов.

Эксперименты выполнялись на белгородском цементе ЦЕМ I42,5Н. В качестве модельного пенообразователя использовали «Пеностром», рабочая концентрация которого составляла 0,08 мас. %. Известно, что при производстве пенобетонных изделий важно обеспечить стабильность пены в первые часы приготовления смеси, пока не произойдет схватывание вяжущего. Из литера-

турных данных следует, что первые 1-2 часа наибольшее влияние на свойства пеноцементного теста оказывает промежуточная фаза клинкера, состоящая из C_3A и C_4AF , что обусловлено высокой скоростью гидратации гидратного фазообразования.

Вязущее делали более алюминатным путем введения мономинерала C_3A в интервале 5,2-8,8 % с шагом 0,9 %. Подобным же образом вводили C_4AF в интервале 13,4-18,9 % с шагом 0,9 %. В качестве пенообразователя был использован «Пеностром» с рабочей концентрацией 0,08 мас. %.

Испытания образцов камня на прочность при сжатии и изгибе проводили на серии из трех образцов в возрасте 28 суток. Результаты исследований представлены в табл. 7.

Таблица 7

Влияние C_3A на физико-механические характеристики пенобетона

Общее содержание C_3A в системе, %	Средняя плотность, кг/м ³	Предел прочности при изгибе в возрасте 28 сут., МПа	Предел прочности при сжатии в возрасте 28 сут., МПа
5,2	520	0,60	1,2
6,1	600	0,75	1,6
7,0	650	0,80	1,8
7,9	715	0,87	1,9
8,8	830	1,05	2,9

Из приведенных в табл. 7 экспериментальных данных следует, что по мере увеличения содержания в цементе C_3A от 5,2 до 8,8 % наблюдалось повышение средней плотности образцов при меньшем росте предела прочности при сжатии. Увеличение содержания в цементе C_3A отрицательно влияло на кратность и стойкость пены, а также увеличивало расход пенообразователя при прочих равных условиях.

Экспериментальные данные показали, что чем выше содержание C_3A в цементе, тем хуже поровая структура пенобетона, тем сложнее добиться получения пенобетона малой плотности.

Результаты испытаний образцов с добавлением C_4AF представлены в табл. 8.

Влияние C_3A на физико-механические характеристики пенобетона

Общее содержание C_4AF в системе, %	Средняя плотность, $кг/м^3$	Предел прочности при изгибе в возрасте 28 сут., МПа	Предел прочности при сжатии в возрасте 28 сут., МПа
13,4	560	0,65	1,3
15,3	600	0,74	1,9
16,2	650	0,75	2,0
17,1	615	0,70	1,8
18,0	590	0,60	1,6
18,9	580	0,50	1,3

Из приведенных в табл. 8 экспериментальных данных следует, что по мере увеличения содержания в цементе C_4AF от 13,4 % до 16,2 % наблюдалось увеличение прочности изделий при пропорциональном росте плотности.

Заключение. Установлено, что по мере увеличения содержания в цементе C_3A наблюдается повышение средней плотности образцов, приготовленных с использованием анионного пенообразователя, при меньшем росте предела прочности при сжатии. Увеличение содержания в цементе C_3A отрицательно влияет на кратность и стойкость пены, а также увеличивает расход анионного пенообразователя при прочих равных условиях.

Образцы из пенобетона с добавкой в качестве пенообразователя «Морпен», содержащего катионные поверхностно активные вещества, значительно менее чувствительны к действию указанных выше минералов C_3A и C_4AF . Исходя из изложенных экспериментальных данных о влиянии C_3A и C_4AF на свойства пенобетонных смесей с добавкой анионного и катионного пенообразователя, можно сделать предположение, что причина наблюдаемых явлений заключается в интенсивной адсорбции несущих отрицательный заряд молекул анионоактивных пенообразователей на положительно заряженных продуктах гидратации C_3A и C_4AF . Меньшее отрицательное влияние C_4AF по сравнению с C_3A обусловлено малой скоростью гидратации C_4AF .

Из экспериментальных данных следует вывод, что при использовании в качестве пенообразователя «Пеностром» целесообразно использовать цементы с малым содержанием C_3A (3-6%), при этом содержание C_4AF большого влия-

ния не имеет. Малая чувствительность пенобетона с добавкой «Морпена» к содержанию C_3A в цементе обусловлена тем, что катион активные компоненты «Морпена» не обладают необходимым средством к положительно заряженной поверхности гидроалюминатных фаз.

Список литературы

1. Славчева Г.С., Чернышов Е.М., Новиков М.В. Теплоэффективные пенобетоны нового поколения для малоэтажного строительства // Строительные материалы. 2017. № 7. С.20-42.
2. Прошин А.П., Береговой В.А., Краснощекоев А.А., Береговой А.М. Пенобетон (Состав, свойства, применение). Пенза: Изд-во ПГУАС, 2003. 162 с.
3. Козлов Ю.Н. Опыт монолитного строительства по технологии «Унипор» // Строительные материалы. 2004. № 3. С. 40-41.
4. Славчева Г.С., Буймарова Т.К. Физико-климатическая стойкость пенобетонов на основе техногенного сырья // Вестник Инженерной школы Дальневосточного федерального университета. 2020. № 2 (43). С.124-131.
5. Кочеткова М.В., Гусев Н.И., Щеглова А.С. Пенобетон – эффективный материал для наружных стен отапливаемых зданий // Современные научные исследования и инновации. 2014. № 12-1 (44). С. 54-57.
6. Глаголев Е.С., Воронов В.В. Эффективное композиционное вяжущее для монолитного пенобетона // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2018. № 6. С. 79-84.
7. Савина Я.А., Вовоко В.В., Лукьяница С.В. Вопросы производства ячеистого бетона с использованием местного сырья // Инженерный вестник Дона. 2017. № 2 (45). С.155-156.
8. Попова Е.А. Получение пенобетона с улучшенными физико-механическими свойствами // Известия Петербургского университета путей сообщения. 2006. № 4 (9). С. 120-125.
9. Бартеньева Е.А., Машкин Н.А. Исследование свойств модифицированного пенобетона // Строительные материалы. 2017. № 10. С. 36-40.

10. ГОСТ 310.3-76 Цементы. Методы определения нормальной плотности, сроков схватывания и равномерности изменения объема. М.: ИПК «Издательство Стандартов», 2003. 6 с.
11. ГОСТ 31108-2016 Цементы общестроительные. Технические условия. М.: Стандартинформ, 2019. 18 с.
12. ГОСТ 30515-2013 Цементы. Общие технические условия. М.: Стандартинформ, 2014. 41 с.

References

1. Slavcheva G.S., Chernyshov E.M., Novikov M.V. Heat-efficient foam concrete of the new generation for low-rise construction // *Construction materials*. 2017. No. 7. P. 20-42.
2. Proshin A.P., Beregovoy V.A., Krasnoshchekov A.A., Beregovoy A.M. Foam concrete (Composition, properties, application). Penza: PGUAS Publishing House, 2003. 162 p.
3. Kozlov Yu.N. Experience of monolithic construction on the technology «Unipor» // *Construction materials*. 2004. No. 3. P. 40-41.
4. Slavcheva G. S., Buymarova T. K. Physical and climatic stability of foam concrete based on technogenic raw materials // *Bulletin of the Engineering School of the Far Eastern Federal University*. 2020. No. 2 (43). P. 124-131.
5. Kochetkova M.V., Gusev N.I., Shcheglova A.S. Foam concrete-an effective material for external walls of heated buildings // *Modern scientific research and innovation*. 2014. No. 12-1 (44). P. 54-57.
6. Glagolev E.S., Voronov V.V. Effective composite binder for monolithic foam concrete // *Bulletin of BSTU named after V G. Shukhov*. 2018. No. 6. P. 79-84.
7. Savina Ya.A., Vovoko V.V., Lukyanitsa S.V. Questions of production of cellular concrete using local raw materials // *Engineering Bulletin of the Don*. 2017. No. 2 (45). P. 155-156.

8. Popova E.A. Obtaining foam concrete with improved physical and mechanical properties // Bulletin of the Petersburg University of Communications. 2006. No. 4 (9). P. 120-125.

9. Barteneva E.A., Mashkin N.A. Investigation of the properties of modified foam concrete // Construction materials. 2017. No. 10. P. 36-40.

10. GOST 310.3-76 Cements. Methods for determining the normal density, setting time and uniformity of volume changes. M.: ИПК «Izdatelstvo standartov», 2003. 6 p.

11. GOST 31108-2016 Cements for General construction. Technical conditions. Moscow: Standartinform, 2019. 18 p.

12. GOST 30515-2013 Cements. General technical conditions. Moscow: Standartinform, 2014, 41 p.

Рахимбаев Шарк Матрасулович – д-р техн. наук, профессор кафедры строительного материаловедения, изделий и конструкций Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова

Аниканова Татьяна Викторовна – канд. техн. наук, доцент кафедры архитектурных конструкций Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова

Погромский Алексей Сергеевич – ст. преп. кафедры автомобильных и железных дорог Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова

УДК 691.3

ВЛИЯНИЕ ДОБАВКИ МИКРОСФЕР НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА СТРОИТЕЛЬНЫХ РАСТВОРОВ

В.В. Белов, **С.В. Перевозчикова***

*Тверской государственный технический университет,
Российская Федерация, 170026, г. Тверь, наб. Аф. Никитина, 22*

**Адрес для переписки: Белов Владимир Владимирович,*

E-mail: vladim-bel@yandex.ru

В работе изложены предпосылки для разработки облегчённых цементных растворов с полыми стеклянными микросферами для реставрационных работ архитектурных памятников. Использование полых стеклянных микросфер в составе облегченной коррозионностойкой сухой строительной смеси, применяемой для создания, ремонта и восстановления архитектурных элементов, позволит повысить трещиностойкость изделий за счет «демпфирующего» эффекта, а сами микросферы служат каркасом для цементной матрицы, что препятствует ее нежелательной усадке. Кроме того, наличие полых стеклянных микросфер в составе материала приводит к понижению щелочности материала, что делает его более стойким к воздействию агрессивной среды. Микросферы за счет своей правильной сферической формы позволяют использовать меньшее количество связующего для смачивания, что приводит к снижению вязкости и уменьшению усадки, так как микросферы выступают в роли «демпфирующей» добавки.

***Ключевые слова:** сухая строительная смесь, реставрация, полые стеклянные микросферы, облегченные конструкции*

EFFECT OF MICROSPHERE ADDITION ON STRUCTURE AND PROPERTIES OF BUILDING SOLUTIONS

V.V. Belov, **S.V. Perevozchikova***

*Tver State Technical University,
Russian Federation, 170026, Tver, Af. Nikitin Quay, 22*

**Corresponding author: Belov Vladimir Vladimirovich,
E-mail: vladim-bel@yandex.ru*

The work sets out the prerequisites for the development of lightweight cement mortars with hollow glass microspheres for restoration work of architectural monuments. Use of hollow glass microspheres as a part of the facilitated noncorrosive dry construction mix applied to creation, repair and restoration of architectural elements will allow to increase crack resistance of products at the expense of the «damping» effect, and microspheres serve as a framework for a cement matrix that interferes with her undesirable shrinkage. In addition, the presence of hollow glass microspheres in the composition of the material leads to a decrease in the alkalinity of the material, which makes it more resistant to aggressive media.

Microspheres, by the correct spherical shape, allow the use of a smaller amount of binder for wetting, which leads to a decrease in viscosity and a decrease in shrinkage, since microspheres act as a «damping» additive.

Keywords: dry mortar, restoration, hollow glass microspheres, lightweight structures

Введение. Для развития страны и нации в целом необходимость реставрации зданий, как представляющих культурную значимость, так и зданий жилых и общего пользования, занимает значительную позицию. Привлекательный внешний вид городов способствует развитию туризма, который вносит значительный вклад в благосостояние нашей страны.

Ремонт и реставрация являются вторым по значимости инструментом, после строительства новых зданий, для поддержания и улучшения внешнего облика городов России [1].

Реставрация и ремонт зданий в значительной степени зависит не только от применяемой для этого технологии [2,3], но и также от материалов, которые при этом используются. На данном этапе развития индустрии строительных материалов существует большое количество различных смесей и составов, при-

меняемых для ремонтных работ. С каждым годом требования к этим материалам ужесточаются. Это способствует более тщательному анализу разрабатываемых материалов и положительному конечному результату.

Несмотря на это, проблема разработки строительных материалов, характеристики которых отвечают запросам сегодняшних реалий по экономическим и физико-химическим показателям не является решенной. [4]. До сих пор есть вопрос о совместимости реставрационных материалов старого и нового времени. Высокопрочный гипс α - модификации, имеющий среднюю плотность в 1900 кг/м^3 – чаще всего используется в реставрационных работах [5]. Тем не менее, применение в составах такого гипса может разрушить старые деревянные перекрытия реставрируемых памятников архитектуры и других объектов при восстановлении потолочных элементов. Предположение авторов [6] о том, что при введении в такой реставрационный состав определенного количества полых стеклянных микросфер может привести к уменьшению веса элемента почти в два раза без потери прочности является актуальным.

Но на сегодняшний день известно, что гипсовые композиты не так долговечны в среде, где они подвергаются действию атмосферных осадков, как композиты на основе цемента, что в данном случае имеет значительную роль, так как предполагаемый композит будет использоваться для внешней отделки зданий и реставрации памятников архитектуры.

Срок службы материалов, используемых при восстановлении и реставрации, определяется воздействием атмосферных осадков и перемен температуры. Данные условия в явной мере вызывают деформации в отделочном слое. Расслоение за счет конденсации влаги происходит между слоем ограждающей конструкции и восстанавливаемого элемента [7]. То, как покажут себя материалы с пористой структурой в процессе эксплуатации, напрямую зависит от процесса массопереноса внутри этих материалов [8, 9].

На основании проработанных источников можно сказать, что главный недостаток облегченных цементных композитов – это снижение прочности за счет снижения плотности. Использование полых стеклянных микросфер, кото-

рые являются прочным наполнителем с низкой плотностью позволит решить эту проблему.

Использование полых стеклянных микросфер дает возможность получения материала с плотной упаковкой частиц. В данном материале цементный камень является тонким связующим слоем, что позволяет получить материал с конгломератным типом строения [10].

При выполнении ремонтных работ, в зависимости от вида материала использованного при возведении зданий и сооружений, необходимо выбирать соответствующую смесь, чтобы обеспечить совместимость материалов [11]. Ввиду того, что поверхностный слой материала имеет структуру отличную от структуры внутреннего слоя, необходимо учитывать активность внешнего слоя при взаимодействии его с окружающей средой [12].

В работе [13] предлагается следующая смесь для гражданско-промышленного назначения, в том числе для ремонтных работ. Строительная смесь включает цемент, песок, модификаторы, воду и активную минеральную добавку, содержащую микросферы алюмосиликатные (ценосферы), диоксид кремния аморфный (микрокремнезем) и золу высококальциевую, при следующем соотношении компонентов, мас. %: цемент 25,0-40,0, песок 5,0-30,0, активная минеральная добавка 35,0-60,0, модификаторы 0,2-2,0, вода – остальное.

Авторы [14] первоначально изучили структурообразование цементной матрицы при введении в нее зольных микросфер. Вторая часть исследования, состоявшая в механоактивации зольных микросфер. Микросферы измельчались в шаровой мельнице, что дало активность твердения состава на границе между цементной матрицей и зольными микросферами. При этом формирование гидросиликатов и гидроалюминатов кальция протекает более интенсивно за счет образования механоактивированными микросферами подложки. Это говорит о том, что повышается структурная плотность, и улучшаются свойства цементсодержащего материала. Таким образом, полученные авторами [14] результаты, при применении в бетоне механоактивированных частиц 15 % от массы цемента показали достаточно хорошие результаты, т.е. марка по водонепроницаемо-

сти повысилась с W 10 до W 16, прочность достигла до 75 МПа, а морозостойкость повысилась на две ступени.

Помимо наполнителей в виде сфер в составах архитектурных строительных смесей используются тонкодисперсные наполнители на основе силикатов кальция, которые используются для ускорения структурообразования в известковых композитах [15-17].

В работе [18] рассмотрен процесс взаимодействия стеклянных наполнителей с цементным камнем. Установлено, что применение стеклянных частиц в качестве армирующих компонентов увеличивает трещиностойкость композитов, но данный способ редко используется для широкого применения такого способа вследствие низкой коррозионной стойкости стекловолокна к воздействию щелочной среды.

В связи с этим обоснование возможности использования полых стеклянных микросфер в цементных системах и разработка облегчённых цементных растворов с применением микросфер для реставрационных работ архитектурных памятников, является актуальной проблемой.

Экспериментальная часть

В работе с помощью планированного эксперимента подобраны составы цементных растворов и произведена оценка влияния карбонатного микронаполнителя, полых стеклянных микросфер, а также ПАВ на прочность, плотность, морозостойкость и водопоглощение раствора. Количество воды принималось в соответствии с оптимальной пластичностью смеси.

Для получения комплексных характеристик материала из данного состава были изготовлены образцы-кубы $100 \times 100 \times 100$ мм, так как образцы данного размера необходимы для измерения теплопроводности; $70,7 \times 70,7 \times 70,7$ мм – для измерения морозостойкости, водопоглощения, коэффициента размягчения; $20 \times 20 \times 20$ мм – для измерения пористости, плотности, прочности на сжатие. В стандартных методиках для нахождения данных характеристик требуются образцы большего размера, но для экономии дорогостоящих материалов было

принято решение определять характеристики материала на образцах меньшего размера. Так как структура разрабатываемого материала не имеет крупного наполнителя и является мелкозернистой, то замена крупных образцов более мелкими не исказило показания. Физико-механические свойства раствора определялись по стандартным методикам.

Результаты и их обсуждение

Результаты испытаний образцов приведены в таблице 1.

Таблица 1

Физико-механические свойства оптимального состава
облегченного цементного отделочного раствора

Характеристика	Среднее значение для серии образцов
Прочность на сжатие, МПа	16,0
Средняя плотность, г/см ³	1,4
Истинная плотность, г/см ³	1,8
Влажность, %	24,4
Водопоглощение по массе, %	20,4
Полный объем пор, %	26,3
Теплопроводность, Вт/(м·К)	0,502
Коэффициент размягчения	0,40

Визуальный осмотр образцов показал, что материал имеет мелкозернистую структуру с включением пор значительного размера. Предположительно данные поры могли возникнуть в результате недостаточного уплотнения смеси. Так как материал предполагается использовать в среде, где он будет подвергаться действию атмосферных осадков и попеременному замораживанию и оттаиванию, то данные поры могут послужить образованию микротрещин в материале из-за расширения в них воды при отрицательных температурах, что отрицательно скажется на долговечности материала. Из чего следует вывод, что смесь необходимо уплотнять тщательнее, во избежание образования пор крупного размера.

Полые микросферы должны предотвращать нежелательную усадку материала, тем самым, не давая жидкости при действии атмосферных осадков проникать вглубь материала и разрушать его. Данную гипотезу, возможно, под-

твердить с помощью микроскопического анализа. Микрофотографии структуры на изломе образца выполнены в лаборатории АО «Научно - исследовательский институт синтетического волокна с экспериментальным заводом» (АО «ВНИИСВ»), г. Тверь. Образец материала представлял собой фрагмент цементного монолита, отделенного путем хрупкого разрушения.

Поверхность фрагмента для наблюдения в электронном сканирующем микроскопе была покрыта пленкой алюминия методом осаждения паров в вакууме. Микрофотографии получены при помощи электронного сканирующего микроскопа Hitachi-S450. Ускоряющее напряжение составляло 10 кВ, фотографии получены на вторичных электронах.

Рис. 1 включает серию фотографий с возрастающим увеличением поверхности скола материала. Видно, что стеклянные микросферы (а также следы от выпавших микросфер) хаотично распределены по материалу. Размер микросфер также сильно варьируется. Выступающая часть поверхности микросфер практически ровная (рис. 2) и не несет следов взаимодействия с цементом. При прохождении в материале трещины (рис. 2) микросферы отделяются от одного из ее краев, как правило, не подвергаясь разрушению.

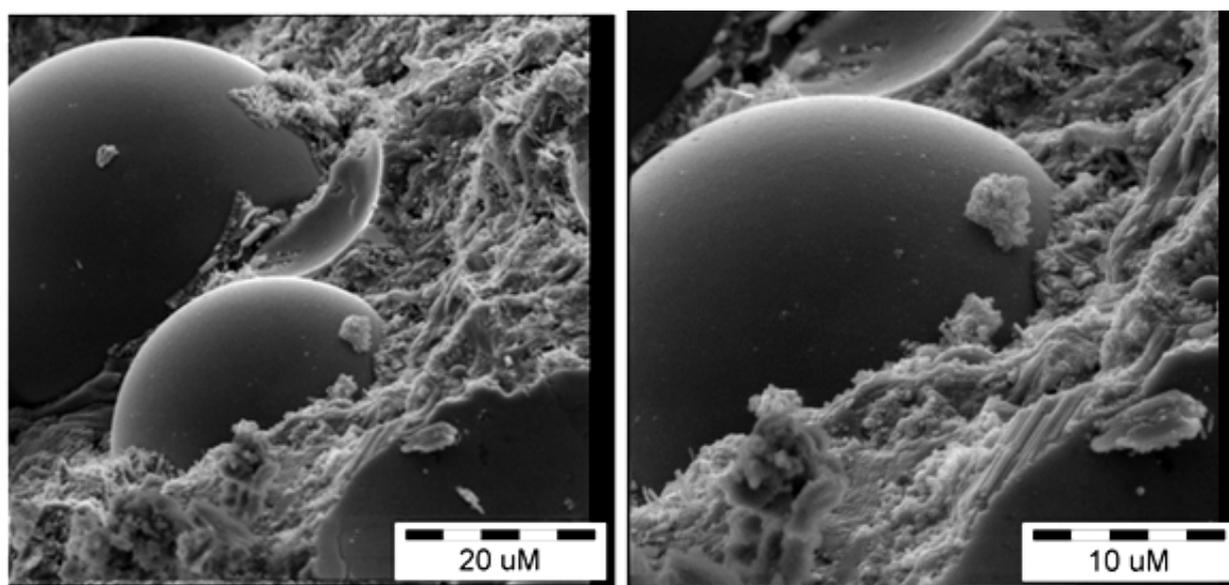


Рис. 1. Серия снимков скола поверхности исследуемого материала с возрастающим увеличением

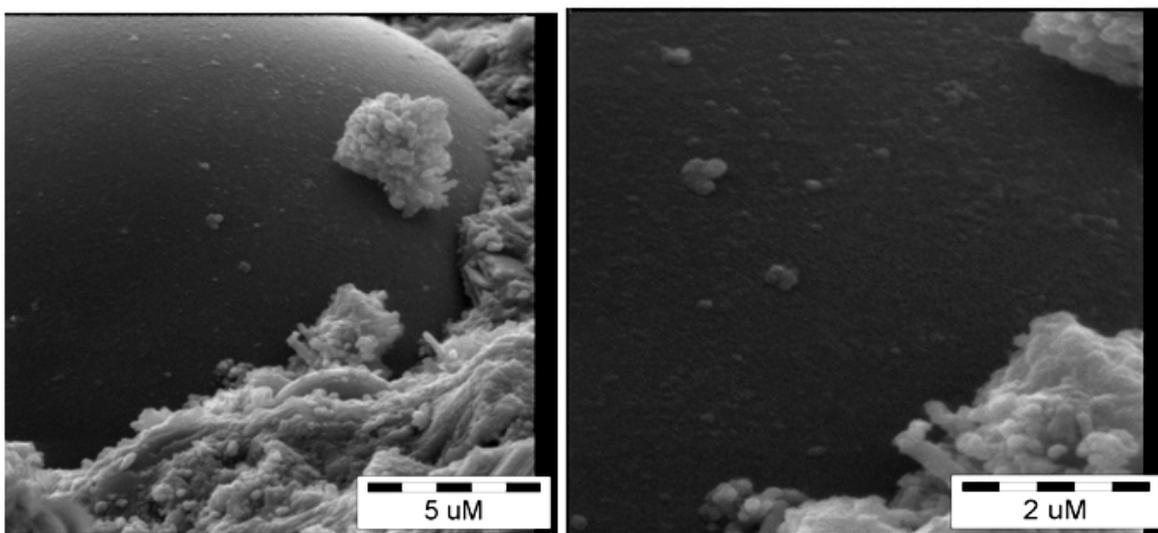


Рис. 2. Поверхность стеклянной микросферы при большом увеличении

На рис. 3 представлена серия фотографий с возрастающим увеличением края впадины оставшейся от выпавшей микросферы. Видно, что во впадине отсутствуют осколки стенки микросферы, а поверхность контакта практически такая же ровная, как и поверхность микросферы, то есть контакт микросферы с массой цемента происходит практически по всей поверхности, но без образования стойких связей.

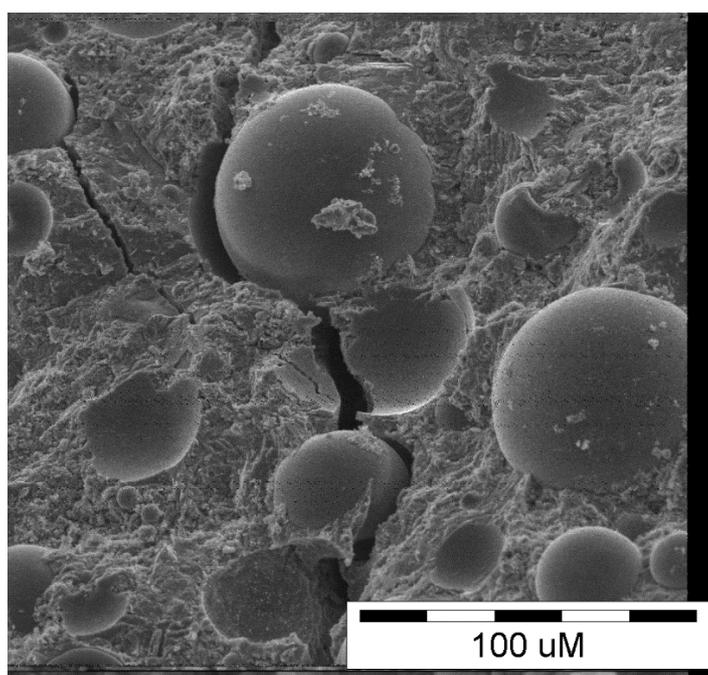


Рис. 3. Морфология материала в зоне прохождения трещины

На основании полученных данных табл. 1 и рис. 1-3 можно сделать ряд выводов о характеристиках разрабатываемого материала.

Одной из важных характеристик материала является стойкость цементного камня в материале при переменном увлажнении и высушивании. При частом намокании и иссушении в структуре материала накапливаются остаточные деформации, за счет чего материал изнашивается. Но в отличие от лабораторных испытаний, в которых диапазон температур и влажности достаточно высок, в реальных условиях материал не высушивается до нулевой влажности, ее значения могут приниматься от 10 до 100 %, что свидетельствует тому, что влага не будет удалена из материала полностью

Также средняя плотность образца достаточно низкая, она составила 1400 кг/м^3 для реставрационного состава, так как в работе [5] было описано, что для реставрации используются составы из высокопрочного гипса альфа-модификации, плотность которых составляет 1900 кг/м^3 . Дальнейшее снижение плотности возможно путем введения дополнительного количества полых стеклянных микросфер, однако это может отрицательно сказаться на других физико-механических свойствах композита, таких как средняя прочность, коэффициент размягчения.

Так как материал предполагается использовать в среде, где он будет подвергаться действию атмосферных осадков и попеременному замораживанию и оттаиванию, то данные поры могут послужить образованию микротрещин в материале из-за расширения в них воды при отрицательных температурах, что отрицательно скажется на долговечности материала. Из чего следует вывод, что смесь необходимо уплотнять тщательнее, во избежание образования пор крупного размера.

Коэффициентом размягчения характеризуют водостойкость материала, связанную с водопоглощением и природой вещества заполнителя. Водопоглощение в свою очередь связано с пористостью и структурой материала. Эти же факторы определяют и морозостойкость заполнителя. Так как материал не предполагается использовать в водной среде (коэффициент размягчения мате-

риалов, находящихся ниже уровня воды должен быть не ниже 0,8), то показатель равный 0,4 можно считать удовлетворительным.

Заключение. Таким образом, микросферы можно применить для снижения веса готовых изделий, что приведет к уменьшению трудозатрат для выполнения реконструкции, а также позволит снизить нагрузку на деревянные конструкции исторических зданий или устаревшие части каменных изделий, создания стабильной поровой структуры. Микросферы за счет своей правильной сферической формы позволяют использовать меньшее количество связующего для смачивания, что приводит к снижению вязкости и уменьшению усадки, так как микросферы выступают в роли «демпфирующей» добавки. При этом надежное сцепление микросфер с цементным камнем будет обеспечиваться за счет в данном случае положительной щелочной коррозии, а новообразования, появившиеся в приграничном слое стекольного наполнителя, могут способствовать улучшению физико-механических свойств композита, что частично подтверждается данными работы [18].

Применение в качестве добавки карбонатсодержащих пород положительно влияет на регулирование водотвердого отношения смеси, так как данная добавка имеет некоторый пластифицирующий эффект, что с применением суперпластификаторов может значительно снизить водовяжущее соотношение, что в свою очередь приведет к повышению прочности конечного продукта и положительно скажется на формировании структуры материала. Уменьшение количества воды затворения позволит уменьшить количество капиллярных пор, за счет чего повысится морозостойкость материала.

Список литературы

1. Егорова О.А. Реставрация памятников архитектуры и проблема фасада // Вестник гражданских инженеров. 2017. № 1 (60). С. 16-22.
2. Альфхар М.А., Осама Э. Проблемы реконструкции памятников архитектуры // Интерактивная наука. 2017. № 12. С. 153-155.

3. Крохина А.А. Проблемы реставрации памятников архитектуры в условиях современного градостроительства (правовой аспект) // Шаг в науку. 2019. № 3. С. 30-32.

4. Коровяков В.Ф. Гипсовые вяжущие и их применение в строительстве // Российский химический журнал. 2003. Т. XLVII, № 4. С. 18-25.

5. Хаев Т.Э. Реставрационные работы с применением облегченных гипсовых систем с полыми стеклянными микросферами // Современные тенденции развития науки и технологий. 2017. № 2-2. С. 116-118.

6. Орешкин Д.В. Облегченные и сверхлегкие цементные растворы для строительства // Строительные материалы. 2010. № 6. С. 34-37.

7. Лесовик В.С. [и др.] Роль закона сродства структур в строительном материаловедении при выполнении реставрационных работ // Научно-исследовательский журнал прикладных наук. 2014. Том. 9, Выпуск 12. С. 1100-1105.

8. Ватин В.И. Влияние физико-технических и геометрических характеристик штукатурных покрытий на влажностный режим однородных стен из газобетонных блоков // Инженерно-строительный журнал. 2011. №1. С.28-33.

9. Корниенко С.В. [и др.] Оценка влажностного режима многослойной стеновой конструкции в годовом цикле // Строительство уникальных зданий и сооружений. 2015. №6. С.19-33.

10. Исаева Ю.В. Оптимизация структуры сверхлегкого цементного раствора с учетом геометрических и физико-механических характеристик компонентов // Строительные материалы. 2015. № 8. С. 84.

11. Красницкая А.А., Шаманов В.А. Аспекты выбора эффективных строительных смесей для ремонта и восстановления железобетонных резервуаров специального назначения. Современные технологии в строительстве // Теория и практика. 2019. Т. 2. С. 334-339.

12. Рыжих В.Д. Проектирование составов ремонтных смесей с учетом закона сродства структур / Природоподобные технологии строительных композитов для защиты среды обитания человека: материалы II Международного он-

лайн-конгресса, посвященного 30-летию кафедры Строительного материаловедения изделий и конструкций. Белгород. 2019. С. 246-250.

13. Смесь для изготовления цементсодержащего строительного материала: пат. 2708138. Российская Федерация. Ванштейдт Любовь Дмитриевна; заявл. 18.07.2017; опубл. 04.12.2019, Бюл. № 34.

14. Зимакова Г.А., Солонина В.А., Зелиг М.П. Зольные механоактивированные микросферы – компонент высокоэффективных бетонов // Международный научно-исследовательский журнал. 2016. № 12 (54). С. 90-94.

15. Фролов М.В. Структурообразование известковых композитов в присутствии модифицирующей добавки // Современные научные исследования и инновации. 2015. № 7. Ч. 1 Доступно: <http://web.snauka.ru/issues/2015/07/56191>.

16. Пышкина И.С., Жегера К.В. Эффективность применения аморфных алюмосиликатов и гидросиликатов кальция в известковых сухих строительных смесях // Региональная архитектура и строительство. 2017. № 4. С. 24-28.

17. Логанина В.И., Петухова Н.А., Акжигитова Э.Р. Разработка органоминеральной добавки для сухих строительных смесей // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. 2011. № 3. С. 8-12.

18. Баталин, Б.С. Исследования процесса взаимодействия стекловолокна с цементным камнем / Б.С. Баталин, Е.Н. Семкова, К.А. Сарайкина // Masters journal. 2013. № 2. С. 143-147.

References

1. Egorova O.A. Restoration of architectural monuments and the problem of facade-dism//Bulletin of civil engineers. 2017. № 1 (60). P. 16-22.

2. Alfhar M.A., Osama E. Problems of reconstruction of monuments of architecture//Interactive science. 2017. № 12. P. 153-155.

3. Krokhina A.A. Problems of restoration of architectural monuments in the conditions of modern urban planning (legal aspect)//Step into science. 2019. № 3. P. 30-32.

4. Korovyakov V.F. Plaster binders and their use in construction//Russian Chemical Journal. 2003. Т. XLVII, № 4. P. 18-25.
5. Haev T.E. Restoration works using lightweight gypsum-exhaust systems with hollow glass microspheres//Modern trends in the development of science and technology. 2017. № 2-2. P. 116-118.
6. Oreshkin D.V. Lightweight and ultra-light cement mortars for construction//Construction materials. 2010. № 6. P. 34-37.
7. Forester V.S. [et al.] The role of the law of affinity of structures in construction materials science in the performance of restoration work//Research Journal of Applied Sciences. 2014. Tom. 9, Issue 12. P. 1100-1105.
8. Vatin V.I. Influence of physical, technical and geometric characteristics of plaster coatings on humidity mode of homogeneous walls from aerated concrete blocks//Engineering and construction journal. 2011. № 1. P. 28-33.
9. Kornienko S.V. [et al.] Assessment of the humidity mode of the multi-layer wall structure in the annual cycle//Construction of unique buildings and structures. 2015. №6. P. 19-33.
10. Isaeva Yu.V. Optimization of structure of ultralight cement mortar taking into account geometric and physical-mechanical characteristics of components//Construction materials. 2015. № 8. P. 84.
11. Krasnitskaya A.A., Shamanov V.A. Aspects of the selection of effective construction mixtures for the repair and restoration of special-purpose reinforced concrete tanks. Modern technologies in construction//Theoria and practice. 2019. Т. 2. P. 334-339.
12. Rezhikh V.D. Design of compositions of repair mixtures taking into account the law of affinity of structures/Nature-like technologies of building composites for the protection of human habitat: materials of the II International Online Congress dedicated to the 30th anniversary of the Department of Construction Materials of Products and Structures. Belgorod. 2019. P. 246-250.
13. Mixture for making cement-containing building material: pat. 2708138 Ros. Federation. Vansteidt Lyubov Dmitrievna; declared. 18.07.2017; publ.

04.12.2019, Buhl. № 34.

14. Zimakova G.A., Solonina V.A., Zelig M.P. Ash mechanoactive microspheres are a component of high-performance concretes // International Research Journal. 2016. № 12 (54). P. 90-94.

15. Frolov M.V. Structure formation of calcareous composites in the presence of a modifying additive//Modern scientific research and innovation. 2015. № 7. Part 1 Available: <http://web.snauka.ru/issues/2015/07/56191>.

16. Pyshkina I.S., Zheger K.V. Efficiency of using amorphous aluminum silicates and calcium hydrosilicates in calcareous dry building mixtures//Regional architecture and construction. 2017. № 4. P. 24-28.

17. Loganina V.I., Petukhova N.A., Akzhigitova E.R. Development of an organomineral additive for dry building mixtures//Bulletin of the Belgorod-State Technological University named after V.G. Shukhov. 2011. № 3. P. 8-12.

18. Batalin B.S. Research on the interaction of fiberglass with cement stone/B.S. Batalin, E.N. Semkova, K.A. Saraikina//Masters journal. 2013. № 2. P. 143-147.

Белов Владимир Владимирович – д-р техн. наук, профессор, советник РААСН, заведующий кафедрой производства строительных изделий и конструкций Тверского государственного технического университета

Перевозчикова София Валерьевна – аспирант кафедры производства строительных изделий и конструкций Тверского государственного технического университета

Работа выполнена при поддержке Фонда содействия инновациям по программе «УМНИК-2019».

АДГЕЗИОННОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КОНТАКТНЫХ ПОВЕРХНОСТЕЙ В КОМПОЗИТЕ И ИХ ХАРАКТЕРИСТИКИ

Д.С. Глазков, Р.Ю. Гаврикова, В.А. Козлов, С.С. Глазков*

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

**Адрес для переписки: Глазков Дмитрий Сергеевич,*

E-mail: glazckov.mitia@yandex.ru

В условиях развития научно-технических представлений все более динамичный характер приобретает индустрия полимерных строительных композитов, где значительный сегмент занимают древеснополимерные композиты в виде конструкционных и отделочных материалов, напольных покрытий. И если для количественного рецептурного состава композитов существуют адекватные оптимизационные модели, то с позиций типа компонентов, качества или природы адгезионного контакта, особенно на границе наполнитель – связующее, пока отсутствуют общепринятые концепции. Поэтому целью данной работы являлось изучение природы адгезионного взаимодействия между древесиной и олигомерами с позиций кислотно-основной теории и краевого угла смачивания для оптимизации древеснополимерного напольного покрытия из торцевой шашки. Объектами исследования служили образцы хвойных и лиственных пород древесины в виде сосны, березы, дуба, пропитанные органическими связующими на основе парафина, воска и пентафталевой смолы. Поверхностные характеристики изучены методом ван Осса-Чодери-Гуда с привлечением кислотно-основной теории и измерения краевого угла смачивания тестовыми жидкостями. Физико-механические свойства исходной и пропитанной древесины определены стандартными методами на испытательном стенде. Установлена корреляция между динамическими и термодинамическими показателями исходной и пропитанной древесины. Показано закономерное изменение поверхностного контакта между древесиной и видом олигомера, что сопровождается повышением прочности при сжатии до 60-80 % и устойчивостью к водопоглощению и набуханию, превышающей в 5-10 раз контрольный образец. На основе результатов исследований сформулированы рекомендации по модифицированию изученного породного состава в полученном ряду модификаторов парафин, воск, смола, где происходит существенное – 0,39; 4,78; 13,89, (%) увеличение полярности соответственно.

Ключевые слова: адгезионные характеристики, строительные композиты, древесина, модификаторы

ADHESIVE INTERACTION OF CONTACT SURFACES IN A COMPOSITE AND THEIR CHARACTERISTICS

D.S. Glazkov*, R.Yu. Gavrikova, V.A. Kozlov, S.S. Glazkov

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

**Corresponding author: Dmitry Glazkov, E-mail: glazkov.mitia@yandex.ru*

In the context of the development of scientific and technical concepts, the industry of polymer building composites is acquiring an increasingly dynamic character, where a significant segment is occupied by wood-polymer composites in the form of construction and finishing materials, floor coverings. Although there are adequate optimization models for the quantitative formulation of composites, there are no generally accepted concepts in terms of the type of components, the quality or nature of the adhesive contact, especially at the filler – binder interface. Therefore, the purpose of this work was to study the nature of the adhesive interaction between wood and oligomers from the standpoint of the acid-base theory and the wetting angle to optimize the wood-polymer floor covering from the end block. The objects of the study were samples of coniferous and deciduous woods in the form of pine, birch, oak, impregnated with organic binders based on paraffin, wax and pentaphthalic resin. The surface characteristics were studied by the van Oss-Choderi-Hood method using the acid-base theory and measuring the contact angle of wetting with test liquids. The physical and mechanical properties of the original and impregnated wood were determined by standard methods on a test bench. A correlation was established between the dynamic and thermodynamic parameters of the original and impregnated wood. A regular change in the surface contact between wood and the type of oligomer is shown, which is accompanied by an increase in compressive strength up to 60-80% and resistance to water absorption and swelling exceeding the control sample by 5-10 times. Based on the research results, recommendations were formulated for modifying the studied rock composition in the resulting series of modifiers paraffin, wax, resin, where essential - 0.39; 4.78; 13.89, (%) increase in polarity, respectively.

Keywords: adhesive characteristics, building composites, wood, modifiers

Введение. Практически все строительные материалы и изделия были и остаются до настоящего времени композитами, то есть соединениями различных по составу, структуре и свойствам веществ. Разница в природе соединяемых в единые целые вещества – компонентов отражается на всех свойствах композита. Это различие в природе ингредиентов в наибольшей степени проявляется в уровне взаимодействия на контактной поверхности, который в свою очередь определяет свойства композита в целом [1,2].

Основными компонентами большинства композитов является наполнитель и связующее – минерального или органического происхождения [3,4]. Для наполненных композитов получены теоретические представления, регламентирующие оптимальные соотношения наполнителя к связующему, отличающиеся по природе, дисперсности и форме частиц [5,6]. Но до сих пор отсутствуют четкие, единые концепции, объясняющие характер взаимодействия на контактной, межфазной поверхности с позиций природы компонентов, фаз. Между тем, основным источником дефектов в композите остается контактная, межфазная поверхность, где сконцентрированы в настоящее время все проблемы материаловедения [7,8].

Вопрос о термодинамической совместимости ингредиентов композиционных материалов на сегодняшнее время является весьма актуальным [9,10]. Это связано с плохой совместимостью различных по химической природе ингредиентов (особенно связующего с наполнителем) как структурного, так и функционального характера, вызывающей снижение адгезионной прочности на контактной поверхности [11,12]. Для повышения контактной прочности применяют физические методы обработки компонентов в виде температурного, абразивного, частотного и других воздействий [13,14], а также химическое модифицирование, в том числе полимергоммологические превращения [15]. Например, широкое применение для решения обозначенных задач нашли ангидриды органически кислот, в частности малеиновой и уксусной, различные сополимеры

этилена с пропиленом или производными акриловой кислоты, широкий спектр органических и минеральных наполнителей (воски, слюда, тальк) с добавками отличными по происхождению и др. [16]. Однако предлагаемые авторами методы изменения контактной поверхности связаны с использованием либо дорогостоящих и дефицитных модификаторов, либо применяются жесткие технологические режимы, требующие нестандартного оборудования [17]. При этом модификаторы как добавочный сырьевой ресурс используется в количествах, не превышающих 10 % с введением в состав ингредиента в условиях высокой исходной очистки или в виде раствора, требующим удаления растворителя [18].

Показано [19], что породный состав древесного материала оказывает существенное влияние на эксплуатационные характеристики древеснополимерных композитов. Основными видами пород являются: хвойные, в основном сосна, относящиеся к деловой и лиственные или низкосортная, представляющая интерес как быстрорастущая, но требующая модифицирования – древесина березы. Около 22 % лесных ресурсов России занимают лиственные породы, требующие при квалифицированном использовании дополнительную обработку олифами – модификаторами [20].

Поэтому в настоящее время остается актуальным вопрос о целенаправленном модифицировании древесины с целью повышения их эксплуатационных характеристик и улучшения совместимости со связующим веществом в композите.

Экспериментальная часть

Объектами исследования служили древесные образцы сосны, березы и дуба стандартных размеров (2×2×3 см), вырезанных из заболони ствола с учетом расположения годовых колец. Образцы высушенные при 105°С до постоянной массы держали в эксикаторе над хлористым кальцием. Далее образцы древесины с известной влажностью подвергали модифицированию в условиях пропитки методом диффузии при постоянной температуре. В качестве модификаторов использованы химические соединения в виде насыщенного углеводо-

рода – парафина, пчелиного воска и смолы на основе пентафталевого ангидрида. Данные соединения имели существенное отличие в составе, структуре и молекулярной массе.

Результаты определения краевого угла смачивания тестовых жидкостей и вычисленных на их основе компонентов поверхностного натяжения исследуемых модификаторов представлены в табл. 1.

Таблица 1

Величины поверхностного натяжения исходных модификаторов

Вещество	θ^0			σ^{LW}	σ^-	σ^+	σ^{AB}	σ	$\frac{\sigma^{AB}}{\sigma}$, %
	ДМ	В	ФА						
Насыщенный углеводород (парафин)	59	89	79	23,87	3,85	0,00041	0,08	23,76	0,39
Пчелиный воск	49	98	79	29,20	0,97	0,59	1,59	30,87	4,78
Смола	39	59	53	40,11	23,11	0,51	7,01	45,17	13,89

Примечание: - θ^0 - краевой угол смачивания; ДМ, В, ФА – названия тестовых жидкостей, соответственно дийодметан, вода, формамид, $[\sigma]$, мДж/м² – суммарная величина поверхностного натяжения, σ^{LW} - неполярная составляющая, σ^- - основная, σ^+ - кислая, σ^{AB} - суммарная полярная, $\frac{\sigma^{AB}}{\sigma}$ - доля полярной составляющей

Как следует из табл. 1, полярность данных веществ имеет устойчивую тенденцию к росту в следующем порядке: насыщенный углеводород < воск < смола, что согласуется с их функциональностью.

Можно использовать полученную зависимость для ориентировочной оценки совместимости данных веществ с породным составом древесины, которая вероятно, тоже будет отличаться по полярности [3].

Результаты исследования энергетического состояния контактных поверхностей модификаторов и древесины послужили основой для расчетов термодинамических величин адгезии и когезии соответствующих материалов представленных в табл.2. Расчетные характеристики в целом соответствуют кинетическим параметрам адгезионной и когезионной прочности, выраженной посредством пределов прочности при отрыве и сдвиге склеенных модификаторами полосок березового шпона, а также прочностью при разрушении сформированных модификаторов кубиков.

Таблица 2

Кинетические и термодинамические показатели адгезии и когезии модификаторов

Модификатор	Эксперимент (кинетика), МПа			Расчет (термодинамика), мДж/м ²	
	$\sigma_{отр}^*$	$\sigma_{сдв}^*$	$\sigma_{сж}^{**}$	$-\Delta G_{II}^A$	$-\Delta G_{II}^K$
Парафин	0,016	0,23	0,72	68,6	63,8
Воск	0,022	0,27	1,12	73,0	58,4
ПФС	0,038	0,41	3,41	94,3	94,3

* прочность при отрыве и сдвиге между полосками березового шпона и адгезия; ** прочность при разрушении кубиков из соответствующего модификатора

Расчетные величины термодинамической энергии когезии опытных олигомеров и березы (рис. 1) коррелируют с экспериментальными величинами прочности при разрушении (табл.2).

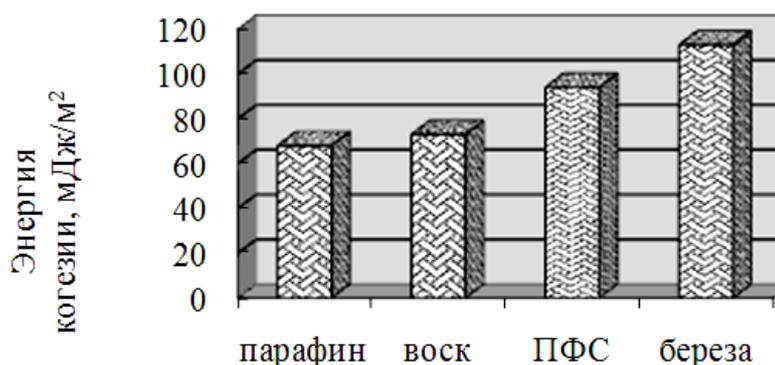


Рис. 1. Сравнительные расчетные величины когезии для древесины и веществ

Показано (табл. 3), что пропитка всеми исследуемыми веществами приводит к снижению полярности поверхности всех обработанных пород древесины.

Таблица 3

Составляющие поверхностного натяжения обработанных образцов древесины

Порода	σ^{LW}	σ^-	σ^+	σ^{AB}	σ	$\frac{\sigma^{AB}}{\sigma}, \%$
1	2	3	4	5	6	7
Углеводород парафинового ряда						
Сосновая	36,48	3,07	3,95	7,08	44,10	17,48
Березовая	43,08	6,71	20,03	23,05	66,14	35,18
Дубовая	36,14	24,71	1,97	14,82	50,88	28,91

Пчелиный воск						
1	2	3	4	5	6	7
Сосновая	29,88	17,04	0,48	6,13	35,78	14,20
Березовая	32,15	12,07	0,39	5,03	37,11	12,78
Дубовая	29,93	0,51	0,94	1,38	32,05	5,12
Смола						
Сосновая	43,95	0,41	0,51	0,91	44,89	2,10
Березовая	41,82	6,01	0,0009	0,17	41,91	0,41
Дубовая	48,06	2,04	0,068	0,69	47,79	1,51

При этом отмечено уменьшение полярности древесины при обработке модификаторами в следующем порядке: углеводород парафинового ряда – пчелиный воск и смола соответственно. Это хорошо объясняется возможностью смолы как химического соединения к ориентации своих полярных гидроксильных групп относительно гидроксильных групп целлюлозной составляющей древесины (за счет свободно сочлененного характера основной цепи и возможности вращения сегментов относительно цилиндрической симметрии β – связи). Эта особенность приводит к блокированию полярных центров поверхности древесины, что находит подтверждение в уровне смачивания тестовыми жидкостями и величинах энергетических характеристик.

В таблице 4 сведены физические и термодинамические характеристики исследуемых материалов.

Таблица 4

Показатели древесных образцов до и после модифицирования

Образец	Содержание пор, %	ρ , кг/м ³	Содержание модификатора, %	Объемное набухание, %	Свободная энергия адгезии* (σ), мДж/м ²
1	2	3	4	5	6
Контроль					
Березовый	57,0	630	-	-	108,3
Сосновый	65,2	510	-	-	98,2
Дубовый	53,5	700	-	-	100,1

1	2	3	4	5	6
Углеводород парафинового ряда					59,7
Березовый	24,3	950	61,1	-9,3	67,2
Сосновый	36,3	710	49,2	-4,1	74,3
Дубовый	45,2	760	19,3	-0,8	82,7
Пчелиный воск					69,1
Березовый	20,1	970	66,2	-0,9	74,0
Сосновый	34,0	750	45,8	-1,0	83,2
Дубовый	43,2	820	23,2	-0,5	88,4
Смола					126,3
Березовый	34,7	830	40,2	1,4	119,7
Сосновый	45,8	670	29,3	3,3	125,3
Дубовый	47,5	740	16,4	3,7	135,2

Совмещение опытных модификаторов с исследуемыми породами древесины происходит в соответствии с особенностями их анатомического строения и коррелирует с расчетными величинами свободной энергии адгезии между модификатором и древесиной (табл. 4). Показатель объемного набухания древесины при совмещении с модификатором для парафина и воска имеет отрицательную величину, что вероятно связано с удалением адсорбционной влаги из клеточной структуры, ответственной за изменения геометрических размеров. Удаление связанной вода происходит на этапе высокотемпературной пропитки в массе модификатора. При последующем остывании расплавленных модификаторов вхождение молекул парафина и воска в структуре древесины не достигает клеточного уровня, что проявляется в отрицательном характере показателя объемного набухания. Для парафина это выражено более заметно, если сравнивать показатель набухания, который для данного модификатора в 3-9 раз выше по абсолютному значению в зависимости от породы. В случае ПФС отмечена противоположная тенденция, а именно положительное набухание, что связано с присутствием в микрокапиллярах клеточной стенки адсорбционной влаги и молекул смолы [3]. Так как совмещение пентафталевой смолы с древесиной протекало в более мягких условиях, исключающих вскипание и удаление влаги, то содержание смолы в модифицированных образцах значительно меньше.

Важным показателем древеснополимерного композита является его устойчивость к действию переменного-влажностных условий эксплуатации. На рис. 2-5 представлены результаты исследования водопоглощения и разбухания полученных композитов во времени.

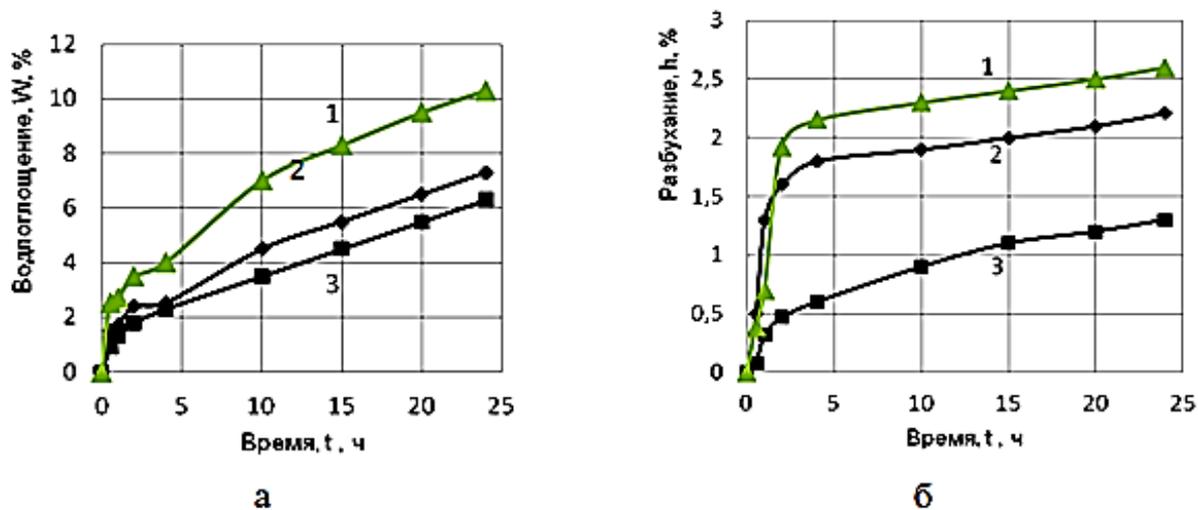


Рис. 2. Зависимость водопоглощения (а) и разбухания (б) от времени для модифицированной парафином древесины: 1 – сосны, 2 – березы, 3 – дуба

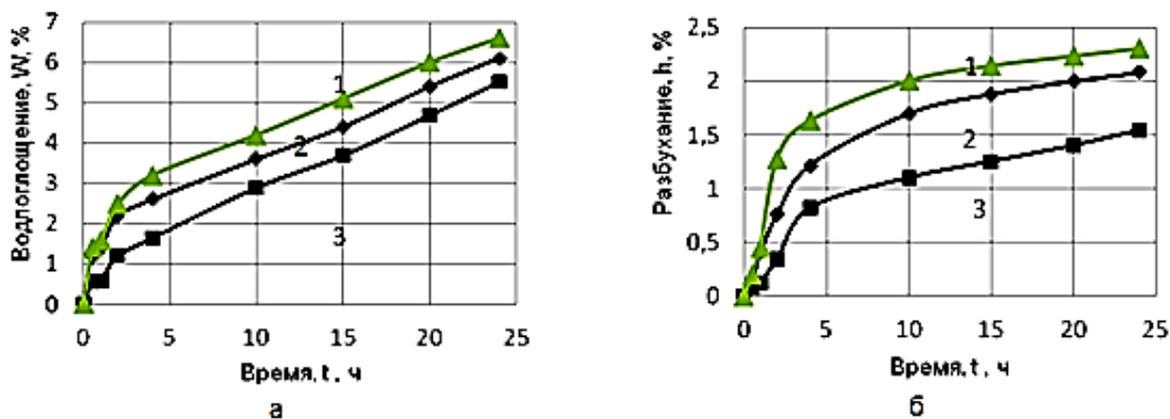


Рис. 3. Зависимость водопоглощения (а) и разбухания (б) от времени для модифицированной воском древесины: 1 – сосны, 2 – березы, 3 – дуба

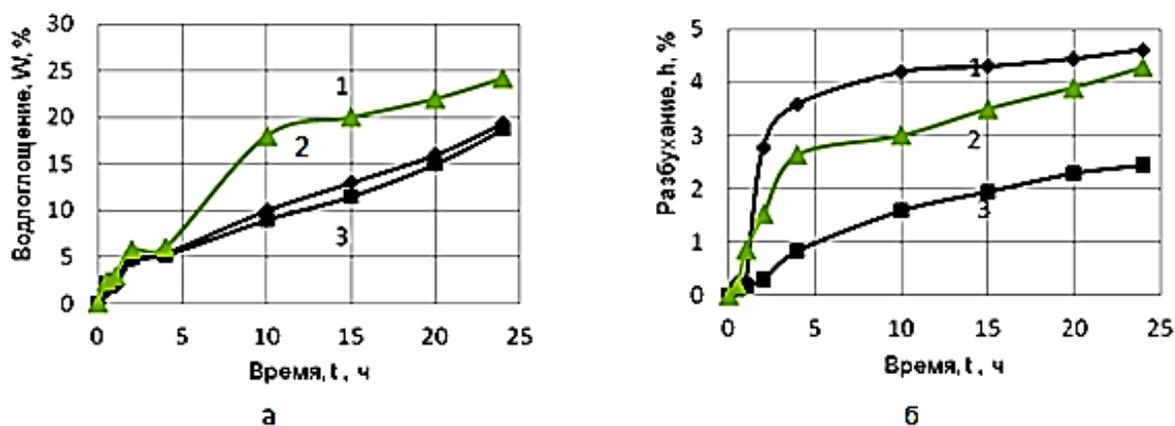


Рис. 4. Зависимость водопоглощения (а) и разбухания (б) от времени для модифицированной ПФС древесины: 1 – сосны, 2 – березы, 3 – дуба

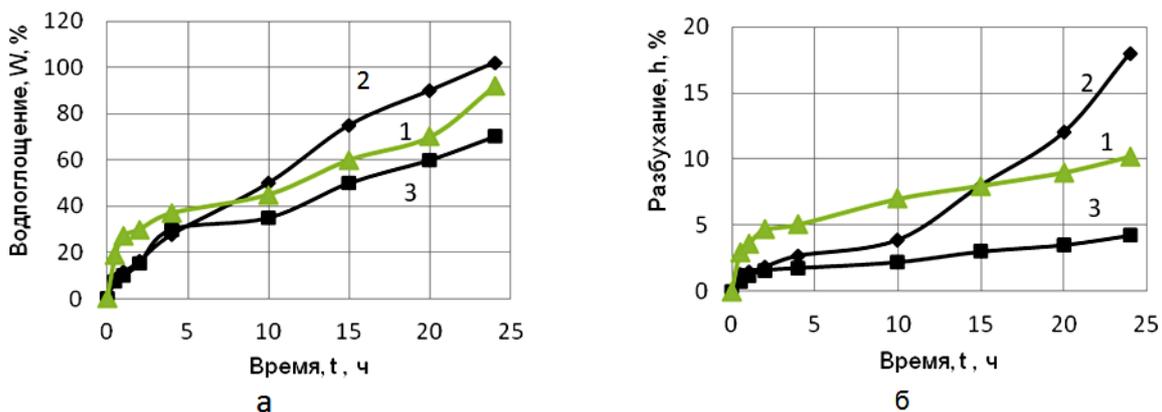


Рис. 5. Зависимость водопоглощения (а) и разбухания (б) от времени для немодифицированной древесины: 1 – сосны, 2 – березы, 3 – дуба

Можно отметить, что для полученных зависимостей (рис. 2-5) характерно присутствие начального инкубационного периода, когда изменения показателей водопоглощения и разбухания происходит с низкой скоростью в течении первых 2-3 часов. Затем наблюдается существенный подъем и устойчивый рост данных показателей. Причем в исследованном временном интервале для всех исследованных модификаторов наблюдается снижение водопоглощения и разбухания, величина которых в 5-10 раз меньше, чем для исходной немодифицированной древесины в зависимости от породы древесины и вида модификатора. Для березы отмеченная тенденция представлена на рис. 6.

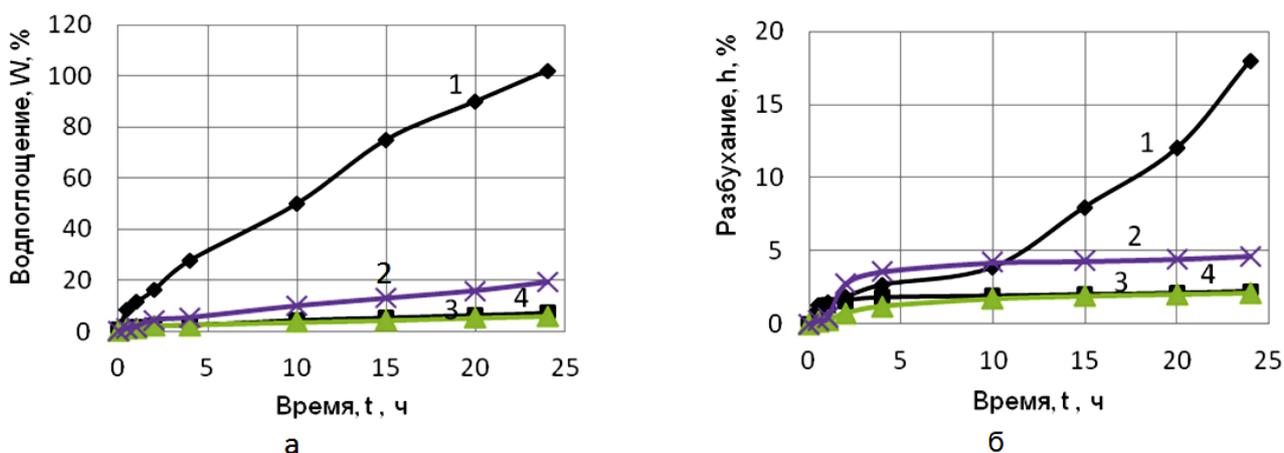


Рис. 6. Зависимость водопоглощения (а) и разбухания (б) от времени для исходной (1) и модифицированной: 2 – ПФС, 3 – парафином, 4 – воском древесины березы

На рис. 6 кривая 1 для исходной березы наглядно демонстрирует высокие показатели водопоглощения (а) и разбухания (б), которые значительно снижаются у модифицированных ПФС, парафином и воском модифицированных образцов. При этом наиболее высокие гидрофобные показатели наблюдаются у образцов, модифицированных воском. Для данного модификатора достигнута максимальная защита от действия воды и получены более высокие показатели прочности при сжатии вдоль волокон, что согласуется с максимальным заполнением пор и повышенной плотностью модифицированных образцов (табл. 3).

Конечные сравнительные кинетические и термодинамические показатели модифицированных образцов древесины приведены в табл. 5.

Таблица 5

Водостойкость, кинетические и термодинамические показатели модифицированных образцов

Образец	W, %	h _v , %	Прочность при сжатии вдоль волокон* (σ _{сдв}), МПа	Свободная энергия адгезии**, мДж/м ²
Контроль				
Березовый	100,0	18,0	56,4	113,4
Сосновый	90,0	10,2	48,4	99,1
Дубовый	60,3	4,2	54,0	99,7
Углеводород парафинового ряда				63,8
Березовый	7,1	2,5	70,8	68,6
Сосновый	9,7	4,6	57,7	73,7
Дубовый	6,5	1,8	60,0	83,5
Пчелиный воск				58,4
Березовый	5,9	2,1	87,4	73,0
Сосновый	6,7	2,6	59,8	82,8
Дубовый	5,2	1,5	65,8	87,7
Смола				125,9
Березовый	18,3	5,3	81,8	121,8
Сосновый	23,8	7,6	56,9	124,7
Дубовый	20,0	3,5	63,9	134,8

* при влажности образцов древесины 7-8 %; ** для индивидуальных компонентов свободная энергия когезии; водопоглощение через 24 ч (W), %; объемное разбухание через 24 ч (h_v). %

Анализ результатов, представленных в табл. 5, позволяет отметить следующее. Для контрольной, немодифицированной древесины наблюдается четко выраженный закономерный характер между термодинамической величиной когезии исследуемых пород и ее физико-механическими свойствами. Снижение показателей водопоглощения, разбухания и прочности симбатно с величиной

свободной энергии когезии в ряду береза, сосна и дуб. Правда для древесины как природного композита, присутствует в данном случае некоторое противоречие в обратном порядке изменения показателей прочности и водостойкости, связанное, вероятно, с особенностями химического состава и плотности рассмотренных пород. Разница в составе и морфологии между лиственными и хвойными породами нарушила указанный ранее порядок для исследуемых пород и обусловила симбатный характер в ряду береза, дуб, сосна для модифицированной опытными олигомерами древесины. Из представленных олигомеров наибольший модифицирующий эффект отмечен у воска. Для модифицированных воском образцов древесины всех исследуемых пород наблюдаются наиболее высокие величины физико-механических показателей, что согласуется с величинами свободной энергии адгезии между древесиной и данным модификатором. По степени увеличения модифицирующего эффекта исследуемые олигомеры можно расположить в ряд смола>воск>парафин, что также коррелирует с термодинамическими расчетами свободной энергии адгезии.

Заключение. Модифицирование древесины сосны березы и дуба термопластичными олигомерами типа парафин, воск и пентафталева смола проведено методом высокотемпературной диффузионной пропитки. Изучены некоторые физико-механические и термодинамические характеристики исходных олигомеров и древесины, а также обработанных древесных образцов. Выявлена последовательность снижения полярной компоненты в поверхности исследованных пород: береза, сосна, дуб, соответственно. При этом в полярной компоненте основную роль играет кислотная составляющая, величина которой для березы выше остальных пород почти в десять раз, что согласуется с составом и анатомическим строением.

Установлена корреляция между кинетическими и термодинамическими показателями исходной и пропитанной древесины. Показано закономерное изменение поверхностного контакта между древесиной и видом олигомера, что сопровождается повышением прочности при сжатии до 60-80 % и устойчивостью

к водопоглощению и набуханию превышающую в 5-10 раз контрольный образец.

На основе результатов исследований сформулированы рекомендации по модифицированию изученного породного состава в полученном ряду модификаторов парафин < воск < смола с ростом полярности.

Список литературы

1. Хорохордин А.М., Козлов В.А., Глазков С.С. Адгезионные характеристики контактных поверхностей в композите // Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах. 2015. С. 576-579.

2. Guettler Barbara E., Moresoli C., Simon Leonardo C. Contact angle and surface energy analysis of soy materials subjected to potassium permanganate and autoclave treatment // Industrial Crops and Products. 2013. V. 50. no. 10. P. 219-226.

3. Глазков С.С. Методология создания наполненных композитов из вторичных полимеров на основе моделей совмещения компонентов: диссертация доктора технических наук: 05.17.06. Бийск, 2010. 39 с.

4. Сангалов Ю.А., Красулина Н.А., Ильясова А.И. Композиты древесины дисперсная – термопластичные полимеры как перспективное направление химической технологии переработки древесины // Химическая промышленность. 2002. № 3. С. 34-43.

5. Уголев Б.Н. Древесиноведение с основами лесного товароведения. М.: ГОУ ВПО МГУЛ, 2007. 351 с.

6. Москвитин Н.И. Склеивание полимеров. М.: Лесная промышленность, 1968. 304 с.

7. Богомолов Б.Д. Химия древесины и основы химии высокомолекулярных соединений. М.: Лесная промышленность, 1973. 400 с.

8. Глазков С.С. Стабилизация формоустойчивости древесины многоатомными спиртами // Строительство. 2008. № 1. С. 53-56.

9. Оудиан Дж. Основы химии полимеров: учеб. изд. для хим. и хим.-тех. М.: Мир, 1974. 614 с.
10. Kalová Martina, Rusnalova S. Microstructure of polymer composite materials // Manufacturing Technology. 2017. V. 17. no. 5. P. 722-728.
11. Kielmann B.C., Butter K, Mai C. Modification of wood with formulations of phenolic resin and iron-tannin-complexes to improve material properties and expand colour variety // European Journal of Wood and Wood Products. 2018. V. 76. P. 259-267
12. Леонович А.А. Физико-химические основы образования древесных плит. СПб.: Химиздат, 2003. 192 с.
13. Берлин А.А. Современные полимерные композиционные материалы// Соросовский Образовательный Журнал. 1995. № 1. С. 57-65.
14. Глазков С.С., Пожидаева А.Е., Пополитова С.А., Мыльникова Н.С. Модифицированные связующие для строительных композиционных материалов // Научный вестник Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. Серия: Физико-химические проблемы строительного материаловедения. 2011. № 3-4. С. 29-35.
15. Глазков С.С., Снычева Е.В. Влияние клеевых латексных композиций на процесс отверждения карбамидоформальдегидных смол // Пластические массы. 2006. №5. С. 9-10.
16. Глазков С.С., Болдырев В.С. Модификация связующих в производстве ДСтП // Деревообрабатывающая промышленность. 1996. № 4. С. 24-25.
17. Глазков С.С., Мурзин В.С., Снычева Е.В. Поверхностные явления и роль латексных систем в процессах отверждения карбамидоформальдегидных смол // Вестник Московского государственного университета леса. Лесной вестник. 2004. № 1 (32). С. 101-105.
18. Глазков С.С., Мурзин В.С., Снычева Е.В. Влияние латексных систем на процесс формирования клеевого шва карбамидоформальдегидными смолами // Вестник Московского государственного университета леса. Лесной вестник. 2004. № 2 (33). С. 116-118.

19. Глазков С.С. Использование латексных систем для регулирования свойств карбамидоформальдегидных смол // Журнал прикладной химии. 2004. Т.77. Вып. 10. С. 1725-1728.

20. Глазков С.С., Снычева Е.В., Рудаков О.Б. Поверхностные явления при образовании и отверждении клеевого слоя модифицированной карбамидоформальдегидной смолы // Сорбционные и хроматографические процессы. 2012. Том 12. Выпуск 1. С. 105-113.

References

1. Khorokhordin A.M., Kozlov V.A., Glazkov S.S. [Adhesive characteristics of contact surfaces in composite]. Fiziko-himicheskie processy v kondensirovannyh sredah i na mezhfaznyh granicah [Physical and chemical processes in condensed media and at interphase boundaries]. 2015. P. 576-579.(in Russian).

2. Guettler Barbara E., Moresoli C., Simon Leonardo C. Contact angle and surface energy analysis of soy materials subjected to potassium permanganate and autoclave treatment // Industrial Crops and Products. 2013. V. 50. no.10. P. 219-226.

3. Glazkov S.S. Methodology for creating filled composites from secondary polymers based on component combination models [Metodologiya sozdaniya napolnennyh kompozitov iz vtorichnyh polimerov na osnove modelej sovmeshcheniya komponentov]: dissertation of doctor of technical sciences: 05.17.06. Biysk, 2010. 39 p. (in Russian).

4. Sangalov Yu.A., Krasulina N.A., Ilyasova A.I. [Composites dispersed wood-thermoplastic polymers as a promising direction of chemical technology of wood processing]. Himicheskaya promyshlennost' [Chemical industry]. 2002. no. 3. P. 34-43. (in Russian).

5. Ugolev B.N. Drevesinovedenie s osnovami lesnogo tovarovedeniya [Wood science with the basics of forest commodity science]. M.: GOU VPO MGUL, 2007. 351 p. (in Russian).

6. Moskvitin N.I. Skleivanie polimerov [Gluing polymers]. M.: Forest industry, 1968. 304 p. (in Russian).

7. Bogomolov B.D. Himiya drevesiny i osnovy himii vysokomolekulyarnyh soedinenij [Chemistry of wood and fundamentals of chemistry of high-molecular compounds]. M.: Forest industry, 1973. 400 p. (in Russian).
8. Glazkov S.S. [Stabilization of wood form stability with polyatomic alcohols]. Stroitel'stvo [Construction]. 2008. no. 1. P. 53-56. (in Russian).
9. Odian G. Osnovy himii polimerov [Fundamentals of polymer chemistry]. M.: Mir, 1974, 614 p. (in Russian).
10. Glazkov S.S. [Development of a urea binder with improved properties]. Stroitel'stvo [Construction]. 2007. no. 3. P. 46-50. (in Russian).
11. Glazkov S.S., Murzin V.S., Sycheva E.V. [Stabilization of urea-formaldehyde resin parameters by alcohols]. Lesnoj zhurnal [Forest journal]. 2005. no. 6. P. 100-105. (in Russian).
12. Leonovich A.A. Fiziko-himicheskie osnovy obrazovaniya drevesnyh plit [Physico-chemical fundamentals of the formation of wood panels]. Saint Petersburg, Himizdat, 2003, 192 p. (in Russian).
13. Berlin A.A. [Modern polymer composite materials]. Sorosovskij Obrazovatel'nyj Zhurnal [Soros Educational Journal]. 1995. no. 1. P. 57-65. (in Russian).
14. Glazkov S.S., Pozhidaeva A.E., Popolitova S.A., Mylnikova, N.S. [Modified binders for construction composite materials]. Nauchnyj vestnik Voronezhskogo gosudarstvennogo arhitekturno-stroitel'nogo universiteta. Seriya: Fiziko-himicheskie problemy stroitel'nogo materialovedeniya [Scientific Bulletin of the Voronezh state architectural and construction University. Series: Physical and chemical problems of construction materials science]. 2011. no. 3-4. P. 29-35. (in Russian).
15. Glazkov S.S., Sycheva E.V. [Effect of adhesive latex compositions on the curing process of urea-formaldehyde resins]. Plasticheskie massy [Plastic mass]. 2006. no. 5. P. 9-10. (in Russian).
16. Glazkov S.S., Boldyrev V.S. [Modification of binders in the production of Chipboard]. Derevoobrabatyvayushchaya promyshlennost' [Woodworking industry]. 1996. no. 4. P. 24-25. (in Russian).

17. Glazkov S.S., Murzin V.S., Sycheva E.V. [Surface phenomena and the role of latex systems in the curing processes of carbamidophorolaldehyde resins]. Vestnik Moskovskogo gosudarstvennogo universiteta lesa. Lesnoj vestnik [Bulletin of the Moscow state University of forest. Forest Bulletin]. 2004. no. 1 (32). P. 101-105. (in Russian).

18. Glazkov S.S., Murzin V.S., Sycheva E.V. [Influence of latex systems on the process of forming an adhesive seam with urea-formaldehyde resins]. Vestnik Moskovskogo gosudarstvennogo universiteta lesa. Lesnoj vestnik [Bulletin of the Moscow state University of of forestry. Forest Bulletin]. 2004. no. 2 (33). P. 116-118. (in Russian).

19. Glazkov S.S. [Use of latex systems for regulating the properties of urea-formaldehyde resins]. Zhurnal prikladnoj himii [Journal of applied chemistry]. 2004. V. 77. no 10. P. 1725-1728. (in Russian).

20. Glazkov S.S., Sycheva E.V., Rudakov O.B. [Surface phenomena in the formation and curing of the adhesive layer of modified urea-formaldehyde resin]. Sorbcionnye i hromatograficheskie processy [Sorption and chromatographic processes]. 2012. V. 12. no. 1. P. 105-113. (in Russian).

Глазков Дмитрий Сергеевич – студент строительного факультета Воронежского государственного технического университета

Гаврикова Регина Юрьевна – магистр 2-го года обучения, гр. м-ТМС-191, Воронежского государственного технического университета

Козлов Владимир Анатольевич – д-р физ.-мат. наук, профессор, заведующий кафедрой строительной механики Воронежского государственного технического университета

Глазков Сергей Сергеевич – д-р техн. наук, проф. кафедры химии и химической технологии материалов Воронежского государственного технического университета

МАТЕРИАЛ ДЛЯ СНИЖЕНИЯ МАТЕРИАЛОЕМКОСТИ СОВРЕМЕННЫХ ЗДАНИЙ

Л.В. Моргун^{1}, В.В. Нагорский¹, М.Н. Бечвая¹, А.Ю. Богатина²*

¹*Донской государственный технический университет,
Российская Федерация, 344000, г. Ростов-на-Дону, пл. Гагарина, 1*

²*Ростовский государственный университет сообщения,
Российская Федерация, 344038, г. Ростов-на-Дону, пл. Народного ополчения, 2*

**Адрес для переписки: Моргун Любовь Васильевна, E-mail: konst-lvm@yaandex.ru*

Выполнен анализ преимуществ и недостатков негорючих материалов, традиционно применяемых в строительстве для устройства вентиляционных каналов. Показано, что каждый материал обладает индивидуальными особенностями, регулирующими область их применения. Приведены результаты экспериментальных исследований паропроницаемости и теплопроводности фибропенобетонов в диапазоне плотностей 500...900 кг/м³, из которых следует, что ФПБ700...800 по эксплуатационным свойствам пригоден для изготовления вентиляционных каналов зданий.

Ключевые слова: вентиляционные каналы, асбестоцемент, кирпичная кладка, бетон, фибропенобетон

MATERIAL FOR REDUCING THE MATERIAL CONSUMPTION OF MODERN BUILDINGS

L.V. Morgun^{1}, V.V. Nagorskiy¹, M.N. Bechvaya¹, A.Yu. Bogatina²*

¹*Don State Technical University,*

Russian Federation, 344000, Rostov-on-Don, Gagarin Square, 1

²*Rostov State University of Communications,*

Russian Federation, 344038, Rostov-on-Don, People's Militia Square, 2

**Corresponding author: Morgun Lyubov Vasilyevna, E-mail: konst-lvm@yandex.ru*

The analysis of advantages and disadvantages of non-combustible materials, traditionally used in construction for the device of ventilation channels, is performed. It is shown that each material has individual characteristics that regulate the scope of their application. The results of experimental studies of vapor permeability and thermal conductivity of fibropen concrete in the range of densities of 500...900 kg/m³ are presented, which shows that the FPB700 ... 800 is suitable for the production of ventilation channels of buildings.

Keywords: air ducts, asbestos cement, brickwork, concrete, fiber-foam concrete

Введение. Современная строительная практика с одной стороны характеризуется исключительным разнообразием применяемых технологий и материалов, а с другой – тяготеет к снижению материало- и трудоемкости возведения зданий [1-3]. Рост численности народонаселения [4] обусловленный достижениями научно-технического прогресса [5, 6] и урбанизация социума [7,8] постоянно требуют повышения эксплуатационных качеств, возводимого жилья.

Успешное решение сформулированной проблемы лежит в русле совершенствования технологий и материалов, применяемых при возведении зданий.

Постановка задачи и анализ

При строительстве каркасно-монолитных многоэтажных жилых домов к числу важнейших требований, предъявляемых к применяемым материалам, относятся экологическая безопасность, низкая материалоемкость и эксплуатационная надежность. При современном способе энергоснабжения в любом здании, даже коттеджного типа, необходимо устраивать вентиляционные каналы

из материалов, экологическая безопасность которых должна быть гарантирована даже при транспортировании продуктов сгорания природного газа. К ним относятся углекислый, угарный газ и пары воды [9].

Кроме того, применяемые материалы должны быть негорючими, так как исключить возникновение чрезвычайной ситуации в аппаратах, сжигающих топливо, практически невозможно [10]. Поэтому, согласно [11] материалы для устройства вентиляционных каналов зданий должны удовлетворять следующим требованиям:

- быть прочными в диапазоне эксплуатационных температур;
- обеспечивать защиту внутреннего пространства помещений от проникновения в них транспортируемых газов, то есть быть практически газонепроницаемыми;
- быть малотеплопроводными.

Анализ перечня материалов и изделий, традиционно применяемых для устройства вентканалов в построечных условиях, показал [12,13], что в зданиях коттеджного типа самыми распространенными являются изделия из асбестоцемента, трубы различных диаметров. Сопротивление воздухопроницанию $196 \text{ м}^2 \cdot \text{ч} \cdot \text{Па} / \text{кг}$. Коэффициент паропроницаемости не превышает $0,03 \text{ мг} / (\text{м} \cdot \text{ч} \cdot \text{Па})$. Монтаж таких изделий не требует применения подъемно-транспортного оборудования, отличается простотой и надежностью. К числу недостатков воздухопроводов из асбестоцемента следует отнести высокий коэффициент теплопроводности, составляющий $\lambda = 1,76 \text{ Вт} / \text{м} \cdot ^\circ\text{C}$ и высокую теплоемкость порядка $1500 \text{ Дж} / \text{кг} \cdot ^\circ\text{C}$. Это предопределяет необходимость обязательного выполнения теплоизоляционных работ вокруг такого вентиляционного канала. А учитывая склонность волокнистой негорючей теплоизоляции к слеживанию, то в условиях эксплуатации такие вентканалы требуют системного ремонта, связанного с временным ухудшением санитарно-гигиенических свойств помещений и значительным объемом высококвалифицированного ручного труда. Все это предопределило тот факт, что в настоящее время строительная практика при возведении многоэтажных зданий практически исключила применение асбестоцементных труб для устройства вентиляционных каналов.

В настоящее время самыми распространёнными приемами для устройства шахт каналов приточно-вытяжной вентиляции являются кирпичная кладка и сборные или монолитные вентканалы из тяжелого бетона слитной структуры.

Рассмотрим воздухопроводы из кирпичной кладки, которые исторически первыми стали применяться для этих целей. Их выполнение требует применения ручного труда, учета сезона при выполнении работ. Теплопроводность кладки из эффективного кирпича составляет $\lambda=0,35\dots0,47$ Вт/м \cdot °С, что безусловно лучше удовлетворяет требованиям безопасности по сравнению с асбестоцементными трубами, но не исключает таких недостатков, как необходимость обязательного оштукатуривания наружной поверхности для защиты от местной фильтрации отходящих газов, вследствие трещинообразования в кладочном растворе. Сопротивление воздухопроницанию в зависимости от толщины стенки канала составляет $2\dots18$ м 2 \cdot ч \cdot Па/кг, а паропроницаемость $0,14\dots17$ мг/(м \cdot ч \cdot Па).

Если вентканал здания возводят с применением тяжелого бетона слитной структуры, то такой конструктивный элемент гарантировано обеспечивает длительную надежную и безремонтную эксплуатацию, но налагает некоторые ограничения на технологию производства работ. Устройство таких воздухопроводов требует применения подъемно-транспортного оборудования и должно осуществляться до возведения ограждающих конструкций. Теплопроводность стенок вентканалов, выполненных из тяжелых бетонов слитной структуры превышает $\lambda=1,5$ Вт/м \cdot °С, что во многих случаях требует их дополнительной теплоизоляции. Паропроницаемость бетонов слитной структуры по разным данным колеблется в интервале $0,05\dots0,09$ мг/(м \cdot ч \cdot Па).

Результаты и обсуждение

Поиск материала, обладающего универсальными свойствами для изготовления вентканалов различного назначения, показал, что им может стать фибропенобетон плотностью $700\dots800$ кг/м 3 с нормированным содержанием дисперсной арматуры [14].

Для проверки этой гипотезы были изготовлены образцы из равноплотных пенобетонов с различным содержанием полипропиленовой фибры диаметром 20 мкм (0,02 мм) и длиной 20 мм, которые подверглись испытаниям на паропроницаемость в соответствии с ГОСТ 12852 «Метод определения коэффициента паропроницаемости». Средние результаты экспериментальной оценки паропроницаемости и теплопроводности по 6 образцам-близнецам представлены в таблице.

Средняя плотность, кг/м ³	Содержание фибры, % по объему твердой фазы	Прочность при сжатии, МПа	Паропроницаемость, мг/(м·ч·Па)	Коэффициент теплопроводности,
512	0	1,87	0,224	0,143
503	0,7	1,93	0,196	0,135
495	1,5	1,96	0,182	0,129
489	2,2	1,85	0,185	0,127
723	0	3,22	0,178	0,214
718	0,7	3,19	0,145	0,207
708	1,5	3,41	0,131	0,200
697	2,2	3,31	0,128	0,194
896	0	4,76	0,115	0,277
891	0,7	4,72	0,097	0,260
893	1,5	4,55	0,078	0,249
895	2,2	4,60	0,076	0,244

Из анализа приведенных данных следует, что применение фибропенобетона (ФПБ) в конструкциях вентиляционных каналов технически целесообразно по следующим причинам:

- плотность материала (ФПБ700...800), пригодного по физико-механическим свойствам для изготовления вентканалов в 2...3 раза меньше, чем у кирпичной кладки или тяжелого бетона слитной структуры;
- теплопроводность ФПБ700...800 меньше, чем у традиционно применяемых материалов в 2...7 раз;
- параметры проницаемости находятся в интервале значений традиционно применяемых материалов.

Заключение. Исходя из полученных результатов можно утверждать, что ФПБ700...800 при содержании равномерно распределенной фибры в количестве не менее 1,5 % от объема твердой фазы позволяет гарантировать газона-

полненному бетону паропроницаемость конкурентную кирпичной кладке и бетону слитной структуры. Это позволяет применять такой негорючий материал для изготовления воздуховодов в зданиях различного назначения и таким образом способствовать снижению материалоемкости в строительстве.

Список литературы

1. Балдин К.В. Концептуальные основы применения метода экспертного оценивания в предпринимательстве : монография / К.В. Балдин. Ухта: УГТУ, 2016. 110 с.
2. ГОСТ Р 56615-2015. Ресурсосбережение. Показатели материалоемкости и материалозффективности. Руководство по установлению критериев выбора. М.: Стандартиформ. 28 с.
3. Григорович В.Г. Информационные методы в управлении качеством / В.Г. Григорович, С.В. Юдин, Н.О. Козлова, В.В. Шильдин. М.: РИА «Стандарты и качество», 2001. 208 с.
4. Бондаренко Е.Ю. История городов. Владивосток, 2002. 125 с.
5. Кувшинов Ю.Я. Энергосбережение в системе обеспечения микроклимата зданий. М.: АСВ, 2010. 320 с.
6. Гринфельд Г.И. Диалектика нормативных требований к сопротивлению теплопередаче ограждающих конструкций //Жилищное строительство. №1, 2012. С. 22-24.
7. Михеев А.А. Социальные проблемы урбанизации и сити-меджмент на этапе постмодерна/А.А. Михеев, Е.А. Шутикова. Государственное управление: проблемы и перспективы. №2(35), 2015. С.73-78.
8. Махрова А.Г. Российская урбанизация и жилье горожан/ А.Г. Махрова, П.Л. Кириллов. Демоскоп Weekly. 2015, №645-646.
9. Мунц В.А. Горение и газификация органических топлив : учеб. пособие / В.А. Мунц, Е.Ю. Павлюк. Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2019. 148 с.
10. Матюшин А.В. Пожары и пожарная безопасность в 2011 г. / Статистический сборник. М.: ВНИППО МЧС России, 2011.140 с.

11. СП 60.13330.2016. Свод правил. Отопление, вентиляция и кондиционирование воздуха / ФГУП СантехНИИпроект Госстроя России. М.: Стандартинформ, 2019. 117с.

12. Правила производства трубопечных работ. М., ВДПО, 2002.144с.

13. Методические рекомендации по организации обследования, ремонту и обслуживанию вентиляционных каналов и дымоходов в системе ВДПО.М., 2009.18 с.

14. Моргун В.Н. Обоснование одного из методов совершенствования структуры пенобетонов / В.Н. Моргун, Л.В. Моргун. Строительные материалы. 2018. № 5. С. 24-26.

References

1. Baldin K.V. Conceptual bases of applying the method of expert assessment in entrepreneurship: monograph / K.V. Baldin. Ukhta: UGTU, 2016. 110 p.

2. GOST R 56615-2015. Resource saving. Indicators of material consumption and material efficiency. Guidelines for setting selection criteria. М.: Standardinform. 28 p.

3. Grigorovich V.G. Information methods in quality management / V.G. Grigorovich, S.V. Yudin, N.O. Kozlova, V.V. Shildin. М.: RIA «Standards and quality», 2001. 208 p.

4. Bondarenko E.Yu. History of cities. Vladivostok, 2002. 125 p.

5. Kuvshinov Yu.Ya. Energy Saving in the system of ensuring the microclimate of buildings. М.: DIA, 2010. 320 p.

6. Grinfeld G.I. Dialectics of regulatory requirements for heat transfer resistance of enclosing structures /Housing construction. No. 1, 2012. P. 22-24.

7. Mikheev A.A. Social problems of urbanization and city-mejment at the postmodern stage/E.A. Shutikova, A.A. Mikheev. State management: problems and prospects. No. 2 (35), 2015. P. 73-78.

8. Makhrova, A.G. Russian urbanization and housing of citizens/ A.G. Makhrova, P.L. Kirillov. Demoscope Weekly, 2015.No. 645-646.
9. Munts V.A. Combustion and gasification of fossil fuels : proc. manual / V.A. Munts, E.Yu. Pavlyuk. Yekaterinburg: Ural Publishing house. University, 2019.148p.
10. Matyushin A.V. Fires and fire safety in 2011 / Statistical collection. M.: VNIPPO EMERCOM of Russia, 2011.140p.
11. SP 60.13330.2016. Set of rules. Heating, ventilation and air conditioning. / FSUE Santehniiproekt Gosstroy of Russia. M.: Standardinform, 2019. 117p.
12. Rules of production of pipe-furnace works. M.: VDPO, 2002. 144p.
13. Methodological recommendations for the organization of inspection, repair and maintenance of ventilation channels and chimneys in the VDPO system. M.: 2009. 18p.
14. Morgun V.N. Justification of one of the methods for improving the structure of foam concrete / V.N. Morgun, L.V. Morgun. Constructionmaterials. 2018. № 5. P. 24-26.

Моргун Любовь Васильевна – д-р техн. наук, профессор кафедры Строительные материалы Донского государственного строительного университета

Нагорский Виктор Владимирович – аспирант кафедры Строительные материалы Донского государственного строительного университета

Бечвая Милена Ногзариевна – студент бакалавриата Донского государственного строительного университета

Богатина Алла Юрьевна – канд. техн. наук, доцент кафедры Изыскания, проектирование и строительство железных дорог Ростовского государственного университета путей сообщения

УДК: 620.3

ИННОВАЦИИ В ОТРАСЛИ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ. ЧАСТЬ 2 *О.Л. Фиговский¹, А.З. Штейнбок¹, Д.И. Шуваев^{2*}, А.В. Волокитина²*

¹*Ассоциация изобретателей Израиля, ул. Шимкина, 3а, Хайфа, 34750, Израиль*

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

**Адрес для переписки: Шуваев Дмитрий Игоревич, E-mail: Lepiord@yandex.ru*

Феноменальный состав и физические свойства наноматериалов расширяют возможности новых приложений от защиты жизнеспособности до антимикробных свойств и самоочищающихся поверхностей до вторичного улучшения качества в различных областях. В этой статье рассказывается о важнейших свойствах компонентов, используемых в производстве, - наночастицах, о применении нанотехнологий в области строительных материалов, некоторых достижениях в области нанотехнологий и возможностях использования этой очень развивающейся инновации в области гражданского строительства и дизайна, а также о новейшей разработке Крымского федерального университета по изготовлению долговечных строительных композитов, поглощающих углекислый газ. Акцент был сделан на продолжающемся развитии и возможных областях строительства, где нанотехнологии и наноматериалы могут найти свое применение.

Ключевые слова: наномасштаб, нанотехнологические процессы, нанотрубки, нанопластины, нанопорошки.

INNOVATIONS IN THE CONSTRUCTION MATERIALS INDUSTRY.

PART 2

O.L. Figovsky¹, A.Z. Steinbock¹, D.I. Shuvaev^{2}, A.V. Volokitina²*

¹*Israeli Association of inventors, 3a Shimkin street, Haifa, 34750, Israel*

²*Voronezh State Technical University,*

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

**Corresponding author: Shuvaev D.I., E-mail: Lepiord@yandex.ru*

The phenomenal composition and physical properties of nanomaterials expand the possibilities of new applications, from protecting viability to antimicrobial properties and self-cleaning surfaces to secondary quality improvement in various fields. This article describes the most important properties of components used in production-nanoparticles, the application of nanotechnology in the field of building materials, some achievements in the field of nanotechnology and the possibilities of using this very developing innovation in the field of civil engineering and design, as well as the latest development of the Crimean Federal University for the production of durable building composites that absorb carbon dioxide. The focus was on the ongoing development and possible areas of construction where nanotechnology and nanomaterials can find their application.

Keywords: nanoscale, nanotechnological processes, nanotubes, nanoplates, nano-powders

Введение. Нанотехнологии можно охарактеризовать как:

1) Способность изготавливать материалы, устройства и каркасы посредством управления объектами в наномасштабе.

2) Это процесс использования свойств и явлений, происходящих в наномасштабе. Нанотехнология – это общий термин, охватывающий широкий спектр достижений, касающихся структур и процедур в нанометровом масштабе.

Нанометр составляет одну миллиардную метра (10^{-9} м) и отмечает размер, на котором квантовые физические воздействия постепенно становятся жизненно важной задачей. Ввиду своей способности изменять в целом целые области инноваций, нанотехнология рассматривается как ключевая инновация, которая не только рано или поздно повлияет на развитие механики, но также будет иметь решающие финансовые, биологические и социальные последствия. До сих пор нет общего признания воспринимаемого значения нанотехнологий. Как

с практической, так и с теоретической точки зрения, в настоящем отчете используется прилагаемое определение, которое гласит следующее:

1) Нанотехнология управляет структурами, размер которых меньше 100 нм в любом из измерений.

2) Нанотехнологические процессы – взаимодействия и процессы, которые происходят в переходной зоне между атомным и мезоскопическим уровнями.

3) Нанотехнология изображает сознательное создание или потенциальный контроль над отдельными наноструктурами [1].

В этой статье исследуется потенциальное использование углеродных нанотрубок, SiO_2 , TiO_2 , Fe_2O_3 , CuO , ZrO_2 , ZnO_2 , Al_2O_3 , CaCO_3 , Cr_2O_3 и наночастиц Ag в гражданском строительстве. Большинство исследований показали, что добавление наноматериалов в соответствующем количестве улучшает свойства прочности и долговечности, но сокращает время схватывания, а также удобоукладываемость цементных композитов.

Важные свойства материала, такие как твердость, износостойкость и т. д., могут быть искусственно улучшены путем присутствия структур в нанометрическом масштабе. Многочисленные применения нанокристаллических материалов были получены при внедрении наночастиц в глиняной, металлической или полимерной матрице. Например, присутствие наноразмерных частиц в металлах улучшает механические свойства, что может существенно способствовать облегчению конструкции. Полимеры, измененные наночастицами, обладают свойствами, которые лежат между характеристиками природных полимеров и неорганической керамики. Возможные применения таких улучшенных материалов лежат в особенно востребованных зонах легкого проявления или высокотемпературных применений, а также в массовых применениях, таких как пластиковые корпуса или облицовка.

Важным примером является гибкое поведение наноструктурированной керамики, которую раньше называли просто хрупкими материалами. На практике это приводит к широкому спектру разработок, наряду с активными инновациями, которые могут привести к значительному улучшению свойств и до-

полнительным возможным разработкам в материалах с добавлением наночастиц. Возможная область разработки – это высококачественные бетоны с более высокими характеристиками сжатия и повышенным износом, сопровождаемыми эрозионной стойкостью. Существует множество возможных приложений для усовершенствования нанотехнологий в области строительства. Например, наночастицы диоксида кремния могут быть использованы в производимой кремниевой кислоте (нанокремнезем) в качестве добавки для напыляемого и высокоэффективного бетона, что увеличивает жесткость связи и качество сцепления при сдвиге между бетоном и арматурной сталью [1, 2].

Многослойное покрытие из проводящих полимеров нанометровой толщины может обеспечить улучшенную защиту от эрозии при использовании углеродистой или нержавеющей стали в качестве конструкционного материала. Другие применения могут быть найдены в области тепловой защиты конструкций путем использования окон для прозрачной тепловой защиты путем нанесения невидимого серебряного покрытия толщиной в несколько нанометров. В наружных конструкциях, таких как дизайн фасадов, усиление самоочищения, защита от граффити или высокая устойчивость к царапинам и износу пластмасс за счет соответствующих покрытий. В интерьере использование наночастиц диоксида титана в качестве добавленных веществ в покрытиях для защиты от окрашивания при искусственном и естественном освещении.

Существенными структурами нанотехнологии являются:

- 1) Точечные структуры размером менее 100 нм в каждом из трех измерений (например, нанокристаллы, кластеры или молекулы).
- 2) Линейные структуры, наноразмерных размеров в двух измерениях (например, нанопроволоки, нанотрубки и наноканавки).
- 3) Слоистые структуры наноразмером всего в одном измерении.
- 4) «Обратные» наноструктуры (то есть поры) и сложные структуры, например, супрамолекулярные единицы или дендримеры.

Без процедур и инструментов, оборудованных для сборки и разрушения основных структур, указанных вышесказанное, нанотехнология была бы непонятна [1].

Свойства компонентов строительных материалов

Наночастицы диоксида титана (TiO_2). Наночастицы диоксида титана добавляются в бетон, чтобы улучшить его свойства. Этот белый пигмент используется как отличное светоотражающее покрытие. или же добавляется в краски, цемент и окна из-за своих стерилизующих свойств.

Наночастицы оксида цинка (ZnO). Оксид цинка добавляют в различные материалы и продукты, включая пластмассы, керамику, стекло, цемент, резину, краски, клей, герметики, пигменты, антипирены. Используемый для производства бетона, ZnO улучшает время обработки и устойчивость бетона к воде.

Наночастицы серебра (Ag). Наносеребро подавляет размножение и рост бактерий и грибков, вызывающих инфекцию, запах, зуд и язвочки. Основная технология наносеребра – это способность производить как можно меньшего размера и для очень равномерного распределения этих частиц.

Наночастицы оксида алюминия (Al_2O_3). Дополнение нано- Al_2O_3 высокой чистоты улучшает характеристики бетонов, в более высокой прочности на разрыв и изгиб. Цемент мог быть выгодно заменён в бетонной смеси наночастицами Al_2O_3 до максимального предела 2,0 % при среднем размере частиц 15 нм, оптимальный уровень содержания нано-частиц Al_2O_3 достигается при замене 1,0 %.

Наночастицы оксида циркония (ZrO_2). Нано цирконий показывает хорошо эстетика (полупрозрачность), превосходное физическое сопротивление (твёрдость, гибкость, долговечность), химическая стойкость (практически инертный) и очень хороший изолятор.

Наночастицы оксида вольфрама (вольфрама) (WO_3). В последние годы в производстве используется триоксид вольфрама. электрохромных окон, или умных окон. Эти окна электрически переключаемое стекло, изменяющее светопропускающие свойства при подключении электричества. Это позволяет пользователю тонировать окна, изменяя количество тепла или прохождение света [3-6].

Классификация и свойства наноматериалов

Наноматериалы можно разделить в основном на две категории:

1) Природные (на углеродной основе, на металлической на основе). Материалы, имеющие биологические системы например вирусы, вещества в нашем костном матриксе и т. д.

2) Искусственно созданные (дендримеры, композиты). Это те, которые созданы разными экспериментами. Их можно подразделить на 4 класса:

- На основе углерода: Углерод является основным компонентом этих наноматериалов.

- На металлической основе: Эти наноматериалы содержат квантовые точки, нанозолото, наносеребро и оксиды металлов, такие как диоксид титана.

- Дендримеры: Они построены из разветвленных блоков. На поверхности дендримеров присутствует ряд цепочек. Эти цепи можно заставить выполнять различные химические свойства.

- Композиты: Две или более двух наночастиц объединяются вместе для получения композитного наноматериала.

Ниже приведены три основных свойства наноматериалов.

Магнитные свойства. Наночастицы обладают магнитными свойствами, которые полезны при визуализации, биообработке, а также при охлаждении.

Оптические свойства. Изменение цвета и функциональных свойств относится к категории оптических свойств. Многие металлы и полупроводники обладают оптическими свойствами.

Электронные свойства. Из-за уменьшения длины системы в электроне происходят изменения, что приводит к изменению электронных свойств, таких как нехватка центров рассеяния [1-4].

Использование нанотехнологий в строительных материалах

Цемент. Цемент представляет собой проницаемый материал, характеризующийся воздушными пустотами, размер которых увеличивается до пор

нанометрового размера, созданных водно-цементная химическая реакция. Поскольку эти наноразмерные поры контролируют свойства силиката кальция, процесс гидратации, который является основным связующим звеном, удерживающим бетон вместе, и поэтому мы можем сказать, что бетон каким-то образом связанных с наноразмерным материалом. Использование анализа атомной реверберации приводит к лучшему пониманию того, что происходит на поверхности конкретной молекулы по мере гидратации, что приводит к упорядочиванию правил для смешивания и отверждения бетона.

Цемент, модифицированный нанодобавками. Получается в результате комбинации нанокремнезема, алюмината натрия и гидроксида натрия. Снижение выбросов углекислого газа наряду с обеспечением высокой прочности на сжатие (замена 50% наноцемента вместе со строительным раствором дает прочность до $86,97 \text{ Н/мм}^2$ в конце 21 дня) и предотвращение воздушных зазоров благодаря большой удельной поверхности площадь ($3582400 \text{ см}^2 / \text{г}$) – вот некоторые из свойств, предлагаемых добавлением наноцемента в строительные материалы.

Уменьшение проникновения воды, заполнение воздушных пространств, увеличение прочности на сжатие в течение длительного периода времени – вот некоторые из положительных результатов, полученных при смешивании наночастиц, таких как УНТ и композиты, в обычном цементе. Высокая прочность на растяжение и изгиб, достаточная для того, чтобы выдерживать вибрации из-за землетрясений с длительным сроком службы в сочетании с устойчивостью к коррозии, химическим веществам, проникновению воды, достигается за счет включения волокон модифицированного цемента в материалы со сверхвысокими характеристиками.

Бетон. Бетон – один из самых распространенных и широко используемых строительных материалов. Нанотехнология широко используется для изучения ее свойств, таких как реакция гидратации, реакция щелочного силиката (ASR) и реакционная способность летучей золы. Щелочно-силикатная реакция возникает из-за содержания щелочи в цементе и кремнеземе, присутствующих в реак-

тивных заполнителях, таких как кремня. Использование пуццолона в бетонной смеси в качестве частичной замены цемента может снизить вероятность возникновения ASR, поскольку они снижают щелочность поровой жидкости. Зола не только улучшает долговечность и прочность бетона, но, что важно для устойчивости, снижает потребность в цементе. Однако процесс отверждения такого бетона замедляется из-за добавления измельченной золы, а прочность на ранней стадии остается низкой по сравнению с нормальной.

Добавление нанокремнезема приводит к уплотнению микро- и наноструктуры, что приводит к улучшенным механическим свойствам.

С добавлением нано-SiO₂ количество цемента может быть уменьшено, но плотность и прочность зольного бетона улучшаются, особенно на ранних стадиях. Для бетона, содержащего большой объем измельченной золы, SiO₂ может улучшить распределение пор по размерам, заполняя поры между крупной измельченной золой и частицами цемента в наномасштабе. Дисперсия / суспензия аморфного нано-SiO₂ используется для улучшения устойчивости к сегрегации самоуплотняющегося бетона.

Добавление небольшого количества углеродных нанотрубок (1%) по весу может увеличить прочность как на сжатие, так и на изгиб. Это также может улучшить механические свойства образцов, состоящих из основной фазы портландцемента и воды. Окисленные многостенные нанотрубки (MWNT) показывают лучшие улучшения как по прочности на сжатие (+ 25Н/мм²), так и по прочности на изгиб (+8Н/мм²) по сравнению с контрольными образцами без армирования [7,8].

Растрескивание – серьезная проблема для многих конструкций. Университет штата Иллинойс в Урбане-Шампейн работает над «лечебными полимерами», которые включают микрокапсулированный лечебный агент и каталитический химический триггер. Когда микрокапсулы разрушаются трещиной, заживляющий агент выделяется в трещину и контактирует с катализатором. Происходит полимеризация и скрепляет поверхности трещин. Самовосстанавливающийся полимер может быть особенно применим для устранения микротрещин в

опорах и колоннах мостов. Но это требует дорогостоящих инъекций эпоксидной смолы. Исследования показали, что анаэробный (не нуждающийся в кислороде) микроорганизм, включенный в воду для смешивания бетона, приводит к увеличению прочности на 25 % за 28 дней. Микроорганизм *Shewanella* использовался в концентрации 10⁵ клеток/мл, и наблюдение в наномасштабе показало, что на его поверхности имеется отложение песчано-цементной матрицы. Это привело к росту наполнителя в порах матрицы цементного песка и привело к увеличению прочности.

Отметим, что сегодня довольно распространено обертывание бетона волокнами для увеличения прочности уже существующих бетонных конструктивных элементов. Прогресс по этой методике включает использование волоконного листа (матрицы), содержащего наночастицы кремнезема и отвердители. Эти наночастицы проникают и закрывают небольшие трещины на поверхности бетона, а при армировании матрицы образуют прочную связь между поверхностью бетона и волокнистой арматурой [1-4,7,8].

Нанотехнологии для покрытий и оклейки. Нанотехнологии применяются к краскам, чтобы гарантировать коррозию. защита под изоляцией, так как она гидрофобна и отталкивает воду от металлическая труба, а также может защитить металл от воздействия соленой воды. Другие приложения относятся к покрытиям, которые обладают способностью к самовосстановлению в процессе «самосборки». В дополнение к самоочищающимся покрытиям, упомянутым выше для глазури, замечательные свойства наночастиц TiO₂ используются в качестве материала покрытия на дорогах в испытаниях по всему миру.

Структурные композиты. Сталь - основной строительный материал. В 1992 году FHWA совместно с Американским институтом железа и стали и ВМС США разработали новую низкоуглеродистую высокоэффективную сталь (HPS) для мостов с более высокой коррозионной стойкостью и свариваемостью за счет включения наночастиц меди на границах стальных зерен [1-4,9].

Sandvik Nanoflex™ – это новая нержавеющая сталь, разработанная Sandvik Nanoflex Materials Technology. Благодаря своим высоким характеристи-

кам она подходит для приложений, требующих легких и жестких конструкций. Её хорошая коррозионная стойкость, формуемость и износостойкость позволяют снизить эксплуатационные расходы.

MMFX₂– это наноструктурно модифицированная сталь, производимая MFX Steel Corp, США. По сравнению с обычной сталью, она имеет принципиально другую микроструктуру – слоистую решетчатую структуру, напоминающую «фанеру». Благодаря модифицированной наноструктуре сталь MMFX имеет превосходные механические свойства. Например, более высокая прочность, пластичность и сопротивление усталости по сравнению с другими высокопрочными сталями. Эти свойства материала могут привести к увеличению срока службы в агрессивных средах и снижению стоимости строительства. Сталь MMFX₂ имеет такую же коррозионную стойкость, что и нержавеющая сталь, но при гораздо более низкой стоимости. На данный момент сталь MMFX получила сертификат для использования в строительстве на всей территории США.

Нанометаллы. Обладая легким весом, самовосстановлением, т. е. проявляющими различные свойства, а именно: мягкий или твердый, когда возникает необходимость, механически прочнее и долговечнее по сравнению с микроскопическими частицами, благодаря чему нанометаллы, такие как наносеребро, находят применение в электрических контактах, в целях внутренней изоляции зданий, тогда как другие находят применение в качестве частей печатных плат.

Покрyтия. Покрyтия, включающие определенные наночастицы или нанослои, были разработаны для определенных целей, включая: защитные или антикоррозионные покрытия для компонентов; самоочищающиеся, терморегулирующие, энергосберегающие, антибликовые покрытия для стекол / окон; легкоочищаемые антибактериальные покрытия рабочих поверхностей; и более стойкие краски и антиграффити покрытия для зданий и сооружений. Например: Самоочищающиеся окна были разработаны и продаются компаниями Pilkington, St. Gobain Co. и другими. Это покрытие работает в два этапа.

1) С помощью «фотокаталитического» процесса наноразмерные частицы TiO_2 в покрытии реагируют с ультрафиолетовыми лучами естественного дневного света, разрушая и разлагая органические загрязнения.

2) Поверхностное покрытие является гидрофильным, что позволяет дождевой воде равномерно распределяться по поверхности и «скользить» по стеклу, смывая разрыхленную грязь. Таким образом, при нанесении на наружные поверхности он может уменьшить переносимые по воздуху загрязнители. Покрытие 7000 м² дорожного покрытия таким материалом в Милане в 2002 году привело к снижению концентрации оксидов азота на уровне улиц на 60%.

Специальные покрытия также могут сделать нанесенную поверхность гидрофобной и олеофобной одновременно. Их можно использовать для поверхностей, защищающих от граффити, ковров, защитной одежды и т. д. Исследователи из Мексики успешно разработали новый тип краски для защиты от граффити DELETUM, функционализовав наночастицы и полимеры с образованием покрытия, отталкивающего воду и масло одновременно.

В результате поверхность с покрытием становится антипригарной, ее очень легко чистить и она способна противостоять повторяющимся атакам граффити. Кроме того, наноструктурированные покрытия могут использоваться для избирательного отражения и пропускания света в различных диапазонах волн. Исследования сосредоточены на умных и отзывчивых материалах, способных воспринимать окружающую среду и изменять ее внешний вид, например, чей цвет изменяется в зависимости от температуры, и облицовке, которая реагирует на тепло и свет, чтобы минимизировать потребление энергии в зданиях.

Паркетные покрытия на основе неизоцианатных полиуретанов. Циклокарбонаты – это новый класс соединений, вызывающий большой технический интерес в связи с их потенциальным использованием в получении «зеленых», непористых и нечувствительных к влаге неизоцианатных полиуретанов и гибридных полимеров. HNIPU образуются в результате реакции между олигомерами циклокарбоната и олигомерами первичных аминов без использования

изоцианатов на любой стадии приготовления покрытий. Преимущества использования HNIPU вместо традиционного полиуретана (PU) включают:

- Снижение спроса на изоцианат;
- Снижение производственных и транспортных рисков (большинство производимые в настоящее время изоцианаты используются для производства ПУ);
- Снижение риска воздействия на рабочее место / население до уровня обычных химических веществ при сохранении преимуществ ПУ;
- Более широкое применение / лучшее качество / конкурентоспособные цены;
- Практически не влияет на чувствительность [1-4, 7-9].

Стекло. Огнезащитное стекло - еще одно применение нанотехнологий. Это достигается за счет использования прозрачного вспучивающегося слоя, зажатого между стеклянными панелями (промежуточный слой), образованного наночастицами коллоидального кремнезема (SiO_2), который при нагревании превращается в жесткий и непрозрачный противопожарный экран. Разрабатываются электрохромные покрытия, которые реагируют на изменения приложенного напряжения с помощью слоя оксида вольфрама; таким образом, становится более непрозрачным при нажатии кнопки. Благодаря гидрофобным свойствам TiO_2 может применяться в противотуманных покрытиях или в самоочищающихся окнах. Покрытия Nano- TiO_2 также можно наносить на фасады зданий, чтобы предотвратить прилипание загрязняющих веществ и снизить затраты на объект, затраты на обслуживание.

Наносенсоры. Датчики / устройства с использованием нанотехнологий также предлагают большой потенциал для разработки интеллектуальных материалов и структур, которые обладают способностью «самочувствовать» и «самодействовать». Примером может служить устройство, используемое для подушек безопасности в автомобилях. Датчики нано- и микромеханических систем (NEMS и MEMS) имеют были разработаны и используются в строительстве для мониторинга и / или контроля условий окружающей среды (например, темпера-

туры, влажности, дыма, шума и т. д.) и характеристик материалов / конструкции (например, напряжения, деформации, вибрации, растрескивания, коррозии и т. д.). Диапазон нано-сенсоров составляет от 10^{-9} м до 10^{-5} м, которые могут быть встроены в конструкцию в процессе строительства.

Siemens и Yorkshire Water разрабатывают автономные одноразовые чипы со встроенными химическими датчиками для мониторинга качества воды и отправки предупреждений о загрязнении по радио. Интеллектуальный наполнитель, дешевое многофункциональное устройство на основе пьезокерамики, применяется для мониторинга свойств бетона в раннем возрасте, таких как влажность, температура, относительная влажность и развитие прочности в раннем возрасте. Также это может обеспечить раннюю индикацию до того, как произойдет отказ конструкции.

Объемные изоляционные материалы. NanoPore разработала объемные нанопористые кремнеземные соединения со встроенными органическими молекулами, которые работают до 10 раз лучше, чем обычные изоляционные материалы. Превосходные изоляционные характеристики этих высокопористых твердых тел низкой плотности обусловлены уникальной формой и малым размером (10-100 нм) большого количества пор. До сих пор эти новые изоляционные соединения использовались в приложениях, требующих превосходных тепловых характеристик, оптимальной энергоэффективности или минимальной толщины изоляции.

Пластика. Пластмассы, армированные углеродным волокном (CFRP), будучи легкими материалами, не обладают хорошими электрическими свойствами. УНТ являются одними из самых жестких и прочных из известных волокон и обладают высокой электропроводностью. В IFAM в Бремене исследователи использовали плазменную технологию, чтобы передать свои свойства углепластикам, поскольку эти микро- или наночастицы должны быть очень гомогенными, а иногда и очень тесно связанными с полимером. Доктор Йорг Иде объясняет: «Мы распыляем частицы, то есть нанотрубки, в эту атмосферную плазму». Они сразу попадают в выбранный растворитель, который затем можно ис-

пользовать для дальнейшей обработки полимера. Вся процедура занимает всего несколько секунд». Его можно прижать к электронному компоненту, чтобы тепло отводилось напрямую.

Пластиковые солнечные ячейки и лампы. Наиболее многообещающим применением в области энергетики и окружающей среды, ведущим к устойчивому строительству, является разработка топливных элементов и фотоэлектрических элементов.

Замена обычных ламп на светодиоды только в Соединенных Штатах может обеспечить экономию энергии до 100 миллиардов долларов к 2025 году и сократить выбросы углерода на 200 миллионов тонн в год.

Биомиметические материалы. Биомиметика - это наука подражания природе, а биомиметические материалы стремятся воспроизвести лучшие свойства природных материалов. Примеры, такие как соты, дающие легкую структуру с исключительной механической прочностью, кость рога более жесткая, чем любые искусственные керамические композиты, лист лотоса, создающий самоочищающиеся поверхности, кожа хамелеона, меняющая цвет в зависимости от окружающей среды, и т. д. Благодаря достижениям нанотехнологий исследования биомиметических материалов обеспечивают продуктивный подход к новым материалам и молекулярному производству.

Умные материалы. Умные материалы – это материалы, свойства которых разработаны для контролируемого изменения под воздействием внешних стимулов, таких как температура, сила, влажность, электрический заряд, магнитные поля и pH. Примерами являются пьезоэлектрики, терморезистивные материалы, сплавы с памятью формы (SMA), полихромные, хромогенные материалы и т. д. Подобно пьезоэлектрикам, которые изменяют свою форму под действием электрического поля, SMA изменяют форму из-за магнитных полей. На них концептуализирована интеллектуальная железобетонная конструкция (IRCS). IRCS имеет несколько функций, в том числе самовосстановление, гашение собственных колебаний и самоконтроль за состоянием здоровья. В этом случае будет использоваться особый тип пьезокерамики, называемый PZT

(цирконат-титанат свинца), который обладает сильным пьезоэлектрическим эффектом, и особый тип SMA, называемый нитинолом, который имеет хорошую коррозионную стойкость и большое напряжение срабатывания. Предлагаемая бетонная конструкция армируется мартенситными нитиноловыми тросами методом пост-натяжения. Мартенситный нитинол значительно увеличивает демпфирующие свойства бетона и его способность выдерживать большие удары. При наличии трещин из-за взрывов или землетрясений за счет электрического нагрева кабелей SMA, кабели SMA сжимаются и закрывают трещины. Чтобы обнаружить возможные трещины внутри бетонной конструкции, пластирь PZT используется в качестве исполнительного механизма для генерации волн и других распределенных. Пластири PZT используются в качестве датчиков для регистрации полученных сигналов вибрации.

Нанотехнологии в пожарной защите. Огнестойкость стальных конструкций часто обеспечивается нанесением покрытия методом распыления цемента, который не пользуется большей популярностью, потому что он должен быть толстым, иметь тенденцию быть хрупким и для улучшения адгезии необходимы добавки полимера. Однако исследования наноцемента (состоящего из наноразмерных частиц) могут создать новую парадигму в этой области применения. Это достигается путем смешивания углеродных нанотрубок (УНТ) с цементным материалом для изготовления волокнистых композитов, которые могут унаследовать некоторые выдающиеся свойства нанотрубок, такие как прочность. Полипропиленовые волокна также рассматриваются как метод повышения огнестойкости, и это более дешевый вариант, чем обычная изоляция. УНТ могут также использоваться для производства материалов защитной одежды из-за их огнестойкости.

Углеродные нанотрубки. Углеродные нанотрубки представляют собой форму углерода, имеющую цилиндрическую форму, название происходит от их нанометрового диаметра. Они могут составлять несколько миллиметров в длину и может иметь один «слой» или стенку (однослойная нанотрубка) или более одна стенка (многостенная нанотрубка) (Lu et al., 2010).

Применение нанотрубок подобно дисперсному армированию: увеличивает прочность на сжатие и растяжение во всех направлениях. В дополнение, высокая адгезия, проводимость (больше, чем у меди), упругая деформируемость, прочность (более прочная, чем у стали), химический состав поверхности, высокая стабильность - вот некоторые из свойств, которые УНТ обеспечивают благодаря своей структуре и топологии [1-4,7-9].

Основные свойства (табл. 1).

Таблица 1

Свойства углеродных нанотрубок (УНТ)

Название свойства	Характеристики
Отношение длины к диаметру	60 (SWCNT)
Площадь поверхности	~ 300 м ² / г (SWNT)
Плотность	Меньше (2,60 г / см ³ для MWNT)
Теплопроводность	350К-8К (SWCNT)
Относительное удлинение	100% (на основе CNT) растягиваемый)
Модуль Юнга	1,25 ТПа (SWCNT), 0,9 ТПа (MWCNT)
Коэффициент ядовитости	0,06-0,55 (SWCNT)
Прочность на разрыв	75 ГПа (SWCNT) <60 ГПа (MWCNT)
Прочность на сжатие	100-150 ГПа (MWCNT)

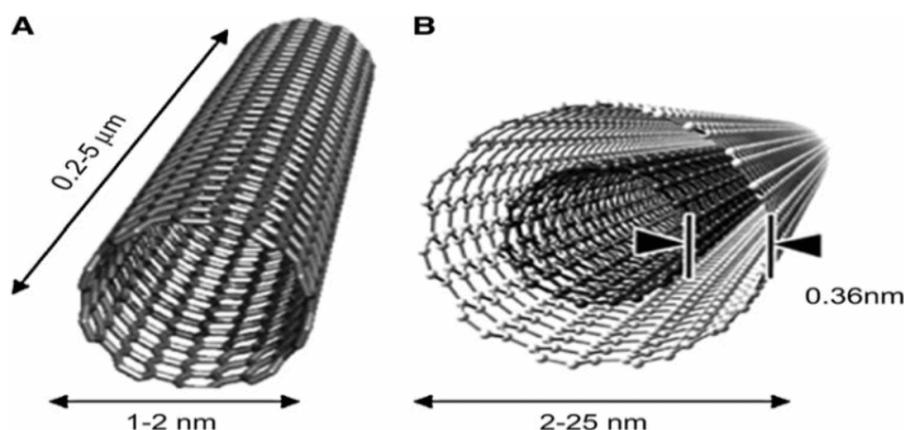


Рис. 1. Одностенные углеродные нанотрубки

Повышение прочности на более длительный период времени и продление срока службы наряду с повышением прочности на сжатие и повышением прочности на растяжение за счет повышения прочности на изгиб сообщается в более ранних исследовательских работах, когда УНТ смешивали с асфальтом и бето-

ном. Снижение выбросов парниковых газов, потребление энергии, затраты на техническое обслуживание, устойчивость к влаге – вот некоторые из преимуществ использования асфальта и бетона, содержащих наночастицы.

Электрохромические окна. Измерение интенсивности света в течение часов с чередованием темноты и характеристик прозрачности солнечного света для окна обеспечивается, когда удаление ионов происходит из-за приложения высокого напряжения, а характеристики пропускания к окнам обеспечивают высвобождение хромогенов и ионов на низком уровне. напряжение из-за разного цвета хромогена, присутствующего в оксиде вольфрама, который действует как электрохромный слой, из валентной зоны оксида никеля электроны ускользают, и электроны переходят в состояния W 5d оксида вольфрама при приложении заряда, тем самым помогая в происходит процесс изменения цвета, емкость обеспечивается противоэлектродом, а пористый полупроводник, содержащий рабочий электрод, разделен слоем изолятора, слой проводящих оксидов (например, $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ = Indium Tin Oxide) помещается между двумя слоями стекла, которые составляют электро хромированные окна. Между слоями проводящих оксидов зажаты еще три центральных слоя. Помещение покупается для чередования затемнения (непрозрачности) и чередования яркости (прозрачности) с помощью режима переключателя и интеллектуальной системы управления, которая составляет работу этих окон.

Свойства электрохромных устройств (табл. 2).

Таблица 2

Свойства электрохромических устройств

Видимый - около ИК (инфракрасный) от 1,0% до 80%
Напряжение переключения составляет 0,5 - 3,0 вольт
Общий вводимый заряд до 50 мс (милликулонов)
Время переключения: от 100 мсек до 60 секунд (мсек = милли секунда)
Память: 1-24 часа
Циклический срок службы: 10К -5М циклов
Прогнозируемый срок службы до 20 лет
Рабочая температура: от -30 ° с до 70 ° С (с = температура)
Общая толщина покрытия: ~ 2 мкм (μ = микрометр)
Приемлемая стоимость : 100 \$ / м2
приемлемый нейтральный цвет

Нанопластины. Увеличение плотности, прочности на сжатие (Правый пенополиуретан с наноглиной демонстрирует прочность 210 кПа), модуля Юнга (4,18 ГПа при 5% загрузке наноглины) и прочности на разрыв ($20,8763 \pm 0,789$ МПа) наряду с заполнением. Сообщается о воздушных зазорах, когда используется комбинация обычного портландцемента и наноглины, такой как металлический нано-каолин, и то же самое представлено на рис. 2 и 3 соответственно. Износ структур предотвращается наличием отрицательных зарядов и разделением слоев из-за сколов, вызванных проникновением воды, что приводит к увеличению площади поверхности ($700-800 \text{ м}^2 / \text{г}$) в вулканическом пепле и глинах смектитового типа.

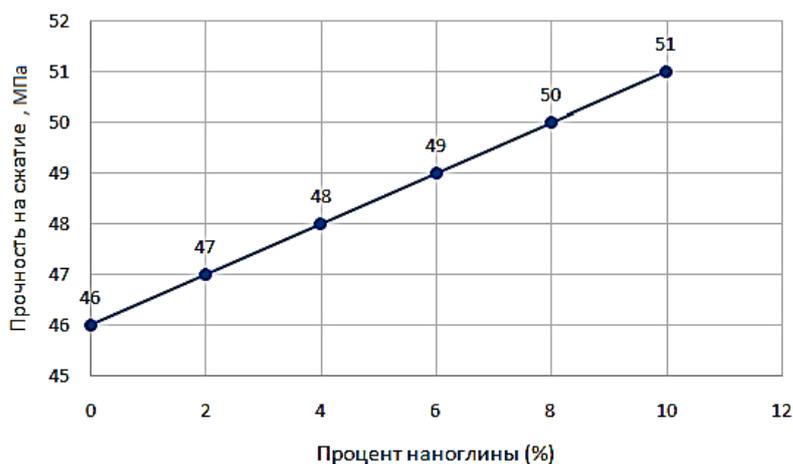


Рис. 2. Прочность на сжатие гидратированного раствора НМК в течение 28 суток

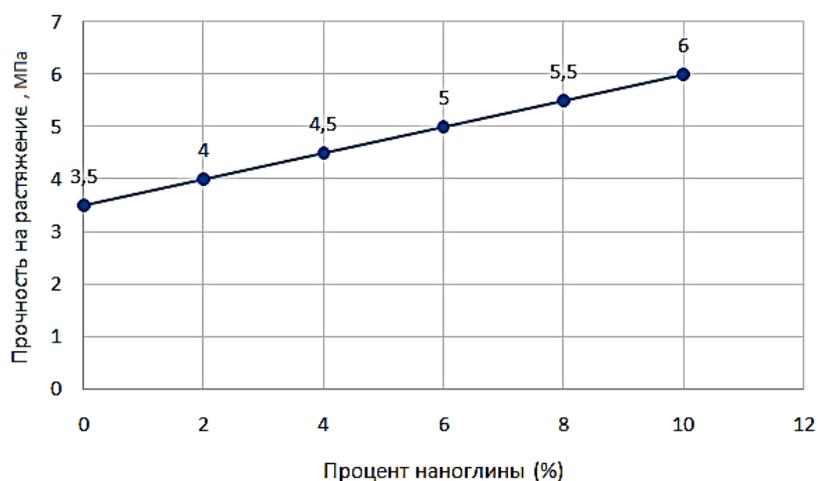


Рис. 3. Предел прочности при растяжении гидратированного раствора НМК в течение 28 суток

Нанокерамическое покрытие. Отсутствие красителей и металлов в сочетании с невмешательством, предлагаемым при работе с беспроводным оборудо-

дованием, и способностью отражать УФ-лучи солнца, делает нанокерамические оконные пленки Huper optik® ударопрочными (коэффициент Пуассона = 0,44 для аморфного кремния), идеальный материал для снижения охлаждающих нагрузок / счетов и улучшения вкусовых качеств здания.

Наноккомпозиты. Такие свойства, как коррозионная стойкость и термостойкость (до 152°C), обеспечение барьера от проникновения газов, теплопроводность, повышение прочности на изгиб и растяжение (до 770 МПа) при использовании в сочетании с полимером, делают наноккомпозитные материалы идеальным выбором для использования в качестве износостойких покрытий в зданиях, при возведении колонн и настилов мостов и изготовлении конструкционных панелей.

Нанофибры. Высокотемпературная (до 300°C в случае арамидного нановолокна) изоляция (0,96 на 10% веса углеродных нановолокон, помещенных в графит, другие источники говорят, что графитизированные имеют значение 0,052) услуги обеспечивают нановолокна. Летом температура снижается из-за наличия тонкопленочных наноразмерных покрытий из нержавеющей стали в шторах masa [1-4,7-9].

Неизоцианатные гибридные полиуретановые полы: оптимальный состав и служебные свойства. Гибридные неизоцианатные полиуретановые (HNIPU) материалы образуются в результате реакции между аддуктами олигомерных циклокарбонатов с первичными ди- и полиаминами и эпоксидной смолой олигомеры. Эти материалы не имеют пор из-за реакции их образования нечувствителен к влаге наполнителей или поверхности основания. Химическая стойкость полученного материал, содержащий внутримолекулярные водородные связи, в 1,5-2 раза больше, чем материал та же химическая структура.

Монолитные двухкомпонентные напольные покрытия HNIPU используются для производства бесшовных полы, где решающее значение имеют чистота, долговечность и стойкость к истиранию.

Неизоцианатные полиуретановые материалы образуются в результате реакции между олигомерными циклокарбонаты и первичные ди- и полиамины,

приводящие к увеличению гидролитической стабильности гетероцепных полимеров (табл.3).

Таблица 3

Основные эксплуатационные свойства покрытия

Свойства	Индексация
Сплошной/цельный, %	100
Жизнеспособность (удвоение начальной вязкости), в часах	2-4
Время отверждения	4-7 дней при 18 - 22С ⁰
Внешний вид фильма	сплошной гладкий
Твердость карандаша	> 2Н
Прочность на удар, кг * см	50
Коэффициент химической стойкий	
H ₂ SO ₄ 10% при 60 С ⁰	0,90 - 0,95
NaOH, 10% при 60 С ⁰	0,95 -1,0
H ₂ O, при 60 С ⁰	0,95 -0,90

Химическая стойкость неизоцианатных полиуретанов может быть увеличена путем добавления неорганических порошкообразных веществ в процессе производства. Вещества избирательно взаимодействуют с водой и агрессивной средой (кислотами, щелочами и солями), образуя систему высокопрочных гидратных комплексов в прочные неорганические адгезионные цементы. При взаимодействии со средой кристаллогидраты проникают в микропоры и микро трещины материала. Этот процесс «лечит» материал и создает покрытие с высокой внешней устойчивостью к воде и растворителям, высокой адгезией к различным субстратам.



Рис. 4. Настил Triborough Bridge и Tunnel Authority Randall's Island, Нью-Йорк
Новые высококачественные монолитные полы ECPU 2851TM (Polymate Ltd.-INRC).

Монолитное двухкомпонентное неизоцианатное покрытие для пола ЕСПУ 2851 разработано на основе циклокарбонатных и эпоксидных олигомеров. Покрытие предназначено для изготовления бесшовных полов внутри помещений.

Подобное монолитное напольное покрытие может найти применение в:

- Предприятия легкой и пищевой промышленности, общественного питания;
- Предприятия химической, лакокрасочной и фармацевтической промышленности;
- Предприятия электронной промышленности и точного машиностроения;
- Предприятия машиностроительной и авиакосмической промышленности;
- Предприятия деревообрабатывающей промышленности;
- Медицинские учреждения и объекты бытового обслуживания;
- Торговые помещения и склады;
- Помещения с повышенными требованиями к декоративности: торговые и выставочные залы, телевизионные студии и др.

На рис.5 показана рекомендуемая структура напольного покрытия ЕСПУ 2851.

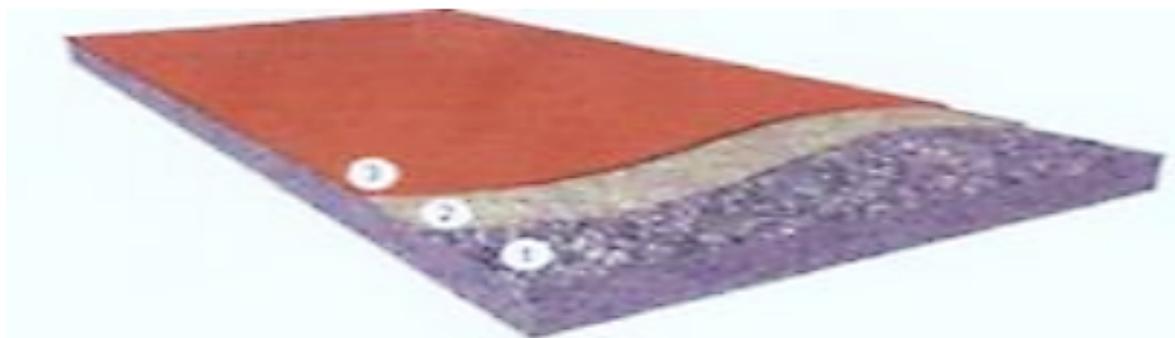


Рис. 5. Рекомендуемый состав напольного покрытия ЕСПУ 2851:

1 – подложка; 2 – грунтовка; 3 – покрытие ЕСПУ 2851 толщиной 0,5-3 мм

Нанотехнологии для дерева. Дерево состоит из нанотрубок или «нанофибрилл». Лигноцеллюлозные поверхности в наномасштабе могут открыть но-

вые возможности для таких вещей, как самостерилизующиеся поверхности, внутреннее самовосстановление и электронные лигноцеллюлозные устройства, предоставление отзывов о производительности продукта и условиях окружающей среды во время службы (Mann, 2006).

Покрытия с высокими водоотталкивающими свойствами на основе диоксида кремния и алюминия наночастицы и гидрофобные полимеры подходят для использования в древесине [1-4,7-9].

Внедрение нанотехнологий в строительство

1) По сравнению с обычным TiO_2 , TiO_2 в наномасштабе демонстрирует увеличение площади поверхности на 500% и уменьшение непрозрачности на 400%. Текущие уровни производства нано- TiO_2 достигли примерно 4 миллионов тонн по цене от 45 до 50 долларов за кг по сравнению с 2,5 доллара за кг для обычного TiO_2 .

2) Мировой рынок CNT растёт очень быстро: с 51 миллиона долларов в 2006 году вырос более чем на порядок.

3) Наномодифицированный бетон сокращает сроки строительства, сокращая трудоемкие (и дорогие) задачи. Также это может снизить стоимость ремонта и обслуживания.

4) Производство красок и покрытий: нано-оксид алюминия и диоксид титана имеют в четыре-шесть раз больше износостойкости, с удвоенной ударной вязкостью и прочностью связи.

5) Потенциальный мировой рынок нанокompозитов оценивается в 340 миллиардов долларов на следующие два десятилетия (Roco and Bainbridge 2001).

6) Рынок систем противопожарной защиты составил около 45 миллиардов долларов в 2004 году и растёт в более чем в 2 раза.

7) Самовосстанавливающийся асфальт, восстанавливающие и омолаживающие наночастицы для асфальта (Partl et al. 2006) и самосборные полимеры улучшают асфальтобетонную смесь.

8) Нанодатчики, встроенные в материалы инфраструктуры, могут обеспечить при минимальных затратах полностью интегрированные и автономные механизмы прогнозирования и прогнозирования отказов для капитальных сооружений (например, резервуаров, атомных электростанций и мостов).

Недостатки:

1) Из-за своего малого размера частицы наночастицы могут отрицательно влиять на дыхательные пути и пищеварительный тракт, а также на кожу или поверхность глаз, что подвергает рабочих опасности.

2) Поскольку отрасли, связанные с нанотехнологиями, являются относительно новыми, тип работника, занятого исследованиями и разработками в строительстве (или даже некоторыми полевыми приложениями), должен иметь междисциплинарный опыт.

3) Новая политика в контексте нанотехнологий потребует сотрудничества между различными уровнями правительства, агентствами НИОКР, производителями и другими отраслями.

4) Относительно высокая стоимость.

5) Время коммерциализации продукта велико [1-4].

Разработка долговечных строительных композитов, поглощающих углекислый газ, в КФУ [5]

Учёные Крымского федерального университета синтезируют новые строительные материалы, при производстве которых поглощается углекислый газ. Об этом сообщил доцент кафедры строительного инжиниринга и материаловедения Академии строительства и архитектуры КФУ Александр Бахтин. На реализацию проекта учёные получили совместный грант Российского фонда фун-

даментальных исследований и Совета министров Республики Крым в размере 400 тысяч рублей на год.

«Основная цель проекта заключается в разработке новых строительных композитов на основе доломитового вяжущего карбонатного типа твердения. Твердение осуществляется за счет поглощения углекислого газа и преобразования его в нерастворимые соединения. В результате получается прочный каменный материал. Также в исходную сырьевую смесь вводятся наночастицы оксидов титана и вольфрама, способные поглощать фотоны солнечного света», – рассказал доцент кафедры строительного инжиниринга и материаловедения Академии строительства и архитектуры Крымского федерального университета Александр Бахтин.

Как отмечает специалист, при этом в процессе происходит разложение широкого спектра вредных веществ, а изделия такого типа способны удалять загрязнители с поверхности, что способствует повышению долговечности материала. За счет средств гранта учёные проведут исследования структуры композитов методом рентгеновской компьютерной томографии, в результате чего будут получены данные для разработки промышленной модели создания уникальных строительных материалов.

«Рассматриваемая технология является инновационной не только в России, но и в мире, так как на сегодняшний день ещё нет примеров полномасштабного производства таких композитов. Аналогичные нашему исследования активно ведутся в Англии, США и Канаде. Технологии, при которых углекислый газ поглощается, а не поступает в окружающую среду, сегодня являются наиболее актуальными. Продукт, получаемый в их результате, имеет высокую добавленную стоимость и является шагом к «зеленой» экономике», – добавил Александр Бахтин.

Результаты работы учёных представлены в статье «Intensive Ways of Producing Carbonate Curing Building Materials Based on Lime Secondary Raw Materials», опубликованной в международном журнале «Materials».

Органические нанопорошки для промышленного производства. Получение нанопорошков органических продуктов: полимеров и аграрных продуктов является одной из важнейших задач современных нанотехнологий. Основным методом получения таких порошков является диспергирование [10]. Обзор методов диспергирования органических полимеров и продуктов был изложен в работе [11]. Была разработана технология, обеспечивающая получение органических частиц размером 900-1300 нанометров [12].

Для измельчения пластичных органических веществ, необходимо применить принцип гипер-резонанса, описанного в работе по волновой теории прочности полимеров [13], испытания которых подтвердили возможность получения порошков с размерностью менее 500 нм (табл. 4).

Таблица 4

Данные экспериментального диспергирования

Вещество	Первый распространённый размер	Второй распространённый размер	Потребление энергии на 1 кг вещества
Виноградная косточка	244,3 nm \ 93,1 %	11,25 nm \ 6,9 %	7 kW / kg
Гриб Рейши	197,5 nm \ 70,06 %	143,3 nm \ 29,7 %	8 kW / kg
Амарант	288,9 nm \ 100%	0,000	5 kW / kg
Овес	482,8 nm \ 97,36 %	467,6 nm \ 2,64 %	8 kW / kg

Нанопорошок виноградной косточки применяется в основном в медицине, как средство при варикозном расширении вен и обладает мощным антигистаминным и противопаразитарным действием [14].

Нанопорошок гриба Рейши содержит микроэлементы (особенно высокий уровень германия), органические кислоты, полисахариды, кумарины, витамины, фитонциды. Наиболее важными соединениями гриба являются тритерпены, полисахариды, ганодермовые кислоты и германий. Именно эти соединения обуславливают лечебные свойства гриба как средство для усиления иммунитета и подавления развития опухолей различного происхождения, повышения насыщенности крови кислородом. Также помогает нормализовать давление, снизить уровень холестерина, препятствует образованию тромбов [15].

Нанопорошок Амаранта – легко усвояемый, идеально сбалансированный белок и протеины, благодаря чему могут активно применяться в рационе спортсменов для увеличения мышечной массы. Входящая в его состав растительная клетчатка, улучшает работу кишечника, способствует снижению веса и очищению кишечника, нано-порошок Амаранта входит в состав детского и лечебного питания [12].

Потребители нанопорошка овса имеют самый высокий ЗПИ (здоровый пищевой индекс) и более низкие веса тела, окружности талии, и индексы массы тела. Использование такого порошка овса, благодаря наличию пищевых волокон и полифенолов – авенатрамитов предупреждает заболеваемость раком толстого кишечника. Особенно широко этот нанопорошок используется в косметике так как выполняет множество функций: это и противовоспалительный компонент, и вяжущий агент, и смягчающее вещество, и защитный элемент, способствующий регенерации кожи после повреждений (восстанавливает защитный барьер эпидермиса); также обеспечивает коже существенное увлажнение, обладает антиоксидантными свойствами – тормозит развитие окислительного стресса, индуцированного ультрафиолетовым излучением [13].

Заключение. На исследования, связанные с нанотехнологиями, поступают значительные средства от транснациональных корпораций и венчурных инвестиций. Многие крупнейшие мировые компании, такие как IBM, Intel, Motorola, Lucent, Boeing, Hitachi и т.д.

Время, необходимое для коммерциализации продукта, велико, потому что отрасли могут предпочесть мониторинг разработки в исследовательских агентствах и лабораториях, прежде чем делать значительные инвестиции. Кроме того, развитие нанотехнологий, особенно в сочетании с биомиметическими исследованиями, приведет к поистине революционным подходам к проектированию и производству материалов и конструкций с гораздо более высокой эффективностью, устойчивостью и приспособляемостью к изменяющейся окружающей среде.

Был проведен обширный обзор литературы по свойствам и применению наноматериалов, которые делают их полезными в качестве части строительных материалов. Это значительно поможет читателям, таким как инженеры-строители, архитекторы, подрядчики, быстро получить представление о доступности наноматериалов, которые могут быть учтены при проектировании устойчивых и прочных конструкций.

С дальнейшим развитием светодиодных и OLED-технологий и прогрессом в изоляционных материалах и интеллектуальном остеклении, концепция зданий и городов, способных удовлетворить собственные потребности в энергии, становится реальностью.

Список литературы

1. Кукина О.Б. Энциклопедический справочник «Справочник по наноматериалам и нанокompозитам для энергетических и экологических применений» химия, физика и механика материалов. 2020. № 3(26). 160 с.

2. Артамонова О.В., Кукина О.Б., Солохин М.А. Исследование кинетики гидратации и набора прочности цементного камня модифицированного комплексной нанодобавкой. В сборнике: деформация и разрушение материалов и наноматериалов (dfmn-13). V международная конференция, сборник материалов. 2013. С. 638-640.

3. Nonisocyanate hybrid polyurethane floorings based on cyclic carbonates: optimal compositions and service properties, O.L. Figovsky 2019, J. Phys.: Conf. Ser. 1425 012185.

4. Nanomaterials for Construction Engineering-A Review B. B. Das and Arkadeep Mitra International Journal of Materials, Mechanics and Manufacturing, Vol. 2, No. 1, February 2014 DOI: 10.7763/IJMMM.2014.V2.96.

5. Материалы портала «Научная россия» 2 февраля 2021 г. <https://scientificrussia.ru/>.

6. Nanotechnology and Its Application in Civil Engineering

7. Кукина О.Б., Вострикова Г.Ю., Макеев А.И. Повышение сопротивления разрушению строительных компонентов контактно-конденсационного твердения на основе модифицирования и оптимизации их структуры. В сборнике: деформация и разрушение материалов. Сборник статей по материалам первой международной конференции. 2006. С. 517-519.
8. Артамонова О.В., Кукина О.Б., Солохин М.А. Исследование структуры и свойств цементного камня, модифицированного комплексной нанодобавкой деформация и разрушение материалов. 2014. № 11. С. 18-22.
9. Figovsky O., Beilin D. Green Nanotechnology. Pan Stanford Publisher, 2017, 538 p.
10. Грязнов И., Фиговский О. Новая технология изготовления полимерных порошков. Нанотехнологии в строительстве, том 7, №5 и 6, 2016.
11. US Patent 8,485,456. July 16, 2013.
12. WO Patent application 2013/168437. November 14, 2013.
13. Фиговский О. Повышение защитных свойств неметаллических коррозионностойких материалов. Журнал ВХО им. Д.И. Менделеева, том 33, №3, 1988.
14. Караматов И., Абдувохидов А. Лечебные свойства косточек винограда (обзор). Биология и интегративная медицина, №1, 2018.
15. Вассер С., Вайс А. Лекарственные грибы. ГрибРейши (*Ganoderma lucidum* (Curtis: Fr.) P. Karst). Хайфский университет, 1997.

References

1. Kukina O.V. Encyclopedia «Handbook of nanomaterials and nanocomposites for energy and environmental applications». Chemistry, physics and mechanics of materials. 2020. No. 3 (26). 160p.
2. Artamonova O.V., Kukina O.V., Solokhin M.A. Investigation of the kinetics of hydration and strength gain of cement stone modified with a complex nanoaddi-

tive. In the collection: deformation and destruction of materials and nanomaterials (dfmn-13). V International conference, collection of materials. 2013. P. 638-640.

3. Non-isocyanate hybrid polyurethane floor coverings based on cyclic carbonates: optimal compositions and performance properties, OL Figovsky 2019, J. Phys.: Conf. Ser. 1425 012185.

4. Nanomaterials for Construction Machinery-Review by B.B. Das and Arkadeep Mitra International Journal of Materials, Mechanics and Manufacturing, Vol. 2, No. 1, February 2014 DOI: 10.7763/IJMMM. 2014. V2. 96.

5. Materials of the portal «Scientific russia» February 2, 2021 <https://scientificrussia.ru/>.

6. Nanotechnologies and their application in civil engineering <https://studycorgi.com/nanotechnology-and-its-application-in-civil-engineering/>.

7. Kukina O.B., Vostrikova G.Yu., Makeev A.I. Increasing the resistance to destruction of building components of contact-condensation hardening on the basis of modification and optimization of their structure. In the collection: deformation and destruction of materials. Collection of articles based on the materials of the first International Conference. 2006. P. 517-519.

8. Artamonova O.V., Kukina O.B., Solokhin M.A. Investigation of the structure and properties of cement stone modified with a complex nanoadditive deformation and destruction of materials. 2014. No. 11. P. 18-22.

9. Figovsky O., Beilin D. Green nanotechnology. Pan Stanford Publisher, 2017, 538 p.

10. Gryaznov I., Figovsky O. New technology for the production of polymer powders. Nanotechnologies in Construction, Volume 7, Nos. 5 and 6, 2016.

11. US Patent 8,485,456. July 16, 2013.

12. Patent Application WO 2013/168437. 14 November 2013.

13. Figovsky O. Improving the protective properties of non-metallic corrosion-resistant materials. Journal of the D.I. Mendeleev VHO, volume 33, No. 3, 1988.

14. Karamatov I., Abduvokhidov A. Medicinal properties of grape seeds (review). Biology and integrative medicine, No. 1, 2018.

15. Wasser S., Weiss A. Medicinal mushrooms. Reishi mushroom (*Ganoderma lucidum* (Curtis: Fr.) P. Karst). HaifaUniversity, 1997.

Фиговский Олег Львович – д-р техн. наук, президент Ассоциация изобретателей Израиля, иностранный член РААСН

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

Шуваев Дмитрий Игоревич – студент группы МИОФ-201 строительного факультета Воронежского государственного технического университета

Волокитина Анастасия Владимировна – студент группы БАМТ181 дорожно-транспортного факультета Воронежского государственного технического университета

**ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ГИПСОВОГО ВЯЖУЩЕГО.
ПРОИЗВОДСТВО СТРОИТЕЛЬНОГО ГИПСА, ФИБРОГИПСА**

А.Т. Подымская, В.Г. Черноусенко, А.В. Волокитина*

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

**Адрес для переписки: Подымская Анна Тимофеевна,*

E-mail: elena36-73@rambler.ru

В данной работе рассматриваются физико-химические процессы при реализации технологий получения гипсового вяжущего, процесс производства строительного гипса безобжиговыми технологиями. Рассмотрены различные способы для улучшения свойств материалов: диспергированный обжиг, создание термодинамической нестабильной системы, изменение энергии Гиббса, энергия активации, дифференциально-термический анализ. Значительное внимание уделено рассмотрению методики получения строительных композитов из нового перспективного материала фиброгипса. Установлено, что такие материалы являются экологически чистыми, эффективными с экономической и технической точки зрения. На сегодняшний день уже идет строительство с применением данных материалов, что подтверждает целесообразность проделанной научно-практической работы, результатов исследований, проводимых не один десяток лет.

Ключевые слова: гипс, строительные композиты, безобжиговые технологии, энергия активации, закон Гиббса, дифференциально-термический анализ, фиброгипс

**TECHNOLOGY FOR THE PRODUCTION OF GYPSUM BINDER.
PRODUCTION OF GYPSUM, FIBROCAPSA**

A.T. Podymskaya, V.G. Chernousenko, A.V. Volokitina*

**Corresponding author: Podilska Anna Timofeevna, E-mail: elena36-73@rambler.ru*

This paper discusses the physical and chemical processes in the implementation of technologies for the production of gypsum binder, the process of production of construction gypsum by non-firing technologies. Various methods for improving the properties of materials are considered: dispersed firing, creating a thermodynamic unstable system, changing the Gibbs energy, activation energy, differential thermal analysis. Considerable attention is paid to the method of obtaining building composites from a new promising fibrogypse material. It is established that such materials are environmentally friendly, effective from an economic and technical point of view. To date, construction is already underway with the use of these materials, which confirms the expediency of the scientific and practical work done, the results of research conducted for more than a dozen years.

Keywords: gypsum, building composites, non-firing technologies, activation energy, Gibbs' law, differential thermal analysis, fibrogyps.

Введение. В настоящее время ведётся много научных работ для улучшения строительной индустрии, разработка новых перспективных материалов, которые не несут вред экологии и обладают высокими технологическими свойствами.

Цель работы изучить получение строительного гипса и рассмотреть новый перспективный материал фиброгипс, актуальные энергоэффективные безобжиговые технологии.

Рассмотрим технологический подход изготовления гипсового вяжущего. Первоначально происходит измельчение гипсового камня (дроблении и помол) и дегидратация. Степень дробления гипсового камня перед тепловой обработкой устанавливается в соответствии с типом теплового аппарата. В запарочные аппараты материал попадает кусками размером до 400 мм, во вращающиеся печи – 10:35 мм, а в варочные баки – в порошкообразном состоянии.

На первом этапе берут для производства строительного гипса натуральный гипсовый камень, либо гипсовые отходы химической промышленности.

Гипсовый камень имеет формулу $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (двуводный гипс) плюс примеси: SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 . Он имеет 4 сорта в зависимости от содержания сульфата кальция ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$):

I сорт 95%

II сорт 90%

III сорт 80%

IV сорт 70%

Наиболее распространенные технологические схемы условно можно представить следующим образом:

1. Дробление → помол → варка
2. Дробление → сушка → помол → варка
3. Дробление → сушка + помол → варка
4. Дробление → помол → варка → помол
5. Дробление → сушка + помол → варка → помол
6. Дробление → обжиг → помол
7. Дробление → обжиг + помол
8. Дробление → запаривание → помол [1].

Промышленные отходы, содержащие гипс, также активно применяются для получения строительного гипса, например, фиброгипс, фосфогипс, фторогипс, борогипс и др.



Чтобы получить гипсовое вяжущее из сырья, первоначально нужно произвести его дегидратацию (отщепление молекул воды).

Схематично этот процесс представлен на рис. 1.

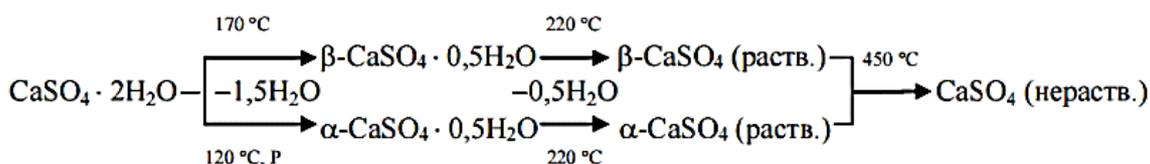


Рис. 1. Дегидратация (отщепление молекул воды)

На практике в производственной деятельности применяются температуры, относящиеся к более высоким диапазонам. Таким образом, варьируя условия, в которых производится нагревание, можно получать либо α , либо β -модификации.

Вследствие того, что в реальной производственной деятельности нагрев производится до более высоких температур, чем требуется в соответствии с теоретическими расчетами, то в гипсе, предназначенном для применения в строительной деятельности, имеется как растворимый, так и нерастворимый ангидрит. Это значительно сказывается на присущих ему технологических характеристиках.

Строительный гипс, который был подвергнут пережжению, с течением времени увеличивает качество, становится более прочным, чем до этого. Что касается недожженного гипса, то на его схватывание необходимо больше времени. Кроме того, после завершения строительства его прочность не только не повышается, но и, наоборот, снижается. Отметим, что влажный гипс оказывает интенсифицирующее влияние на схватывание. Связано это с тем, что ангидрит растворяется крайне быстро, в связи, с чем он трансформируется в двуводный. Что касается сырого гипса, то он образует единый большой кристаллов.

Чтобы производить гипс, удовлетворяющий требованиям предприятий строительной отрасли, необходимо осуществлять его выпуск с применением печей вращающегося типа. Кроме того, необходимы варочные котлы, а также технологические устройства, обеспечивающие помол и обжиг.

Описать алгоритм производства гипса, предназначенного для применения в строительной деятельности, можно следующим образом:

1. Дробление гипсового камня (на этой стадии производственного процесса применяется специальное дробильное оборудование, которое, как правило, является шнековым или щелковым).

2. Перемолка гипсового камня в мельнице.

3. Нагревание гипсового камня.

4. Томление гипса.

5. Перемалывание, осуществляемое повторно [2].

6. Обжиг, физическое и химическое диспергирование [2].

Диспергирование обжигом создаёт термодинамически нестабильную систему. Сам процесс диспергирования обжигом энергозатрачен и характерен большими потерями тепла и выбросами углекислого газа, что приводит к тепловому и пылевому загрязнению атмосферы планеты. При практическом использовании гипс как термодинамическая система стремится избавиться от свободной энергии, что происходит при соединении гипса водой.

Гипс обладает очевидной растворимостью в воде (приблизительно 2 г/л при 20°C). Хорошей практической характеристикой гипса считается то, что водорастворимость его при увеличении температуры доходит до максимума при 37-38 °C, а затем стремительно падает.

Максимальное снижение растворимости выявлено при температурах выше 107 °C вследствие образования «полугидрата» - $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$. Растворимость гипса повышается при наличии определенных электролитов (например, NaCl, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и минеральных кислот).

Из смеси гипс кристаллизуется в виде характерных игловидных кристаллов, белых или окрашенных примесями. Растворяясь в воде, из-за большой внутренней энергии смесь стремится, уменьшить свою поверхность ростом кристаллов. Так как она является термодинамически нестабильной системой, в расчёт необходимо брать не только внешнюю поверхность, но и внутреннюю поверхность этих компонентов. Получается, что в структуре минеральных компонентов вода, нагреваясь, выходит из состава, делая эти материалы пористыми.

В природных условиях гипс может находиться в таком состоянии, как дигидратное (представлено химическим соединением $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), а также безводном (химическая формула – CaSO_4). В соответствии с принципом Ле Шателье, гидратация гипса происходит через кристаллизацию. Таким образом, в процессе гидратации гипса он растворяется, после чего возникает насыщенный раствор. Способность гипса к растворимости в воде составляет порядка 10 г/л (если вести расчет на CaSO_4). Полугидратное соединение продолжает подвергаться процессу кристаллизации, после чего возникает двугидрат. Его способность к растворению в воде является ограниченной и равняется 2 г/л CaSO_4 . Таким образом, появляется пересыщенный раствор и его превращение происходит посредством кристаллизации. На рисунке 2 продемонстрировано устройство кристаллической решетки, наличием которой характеризуется двуводный гипс [3].

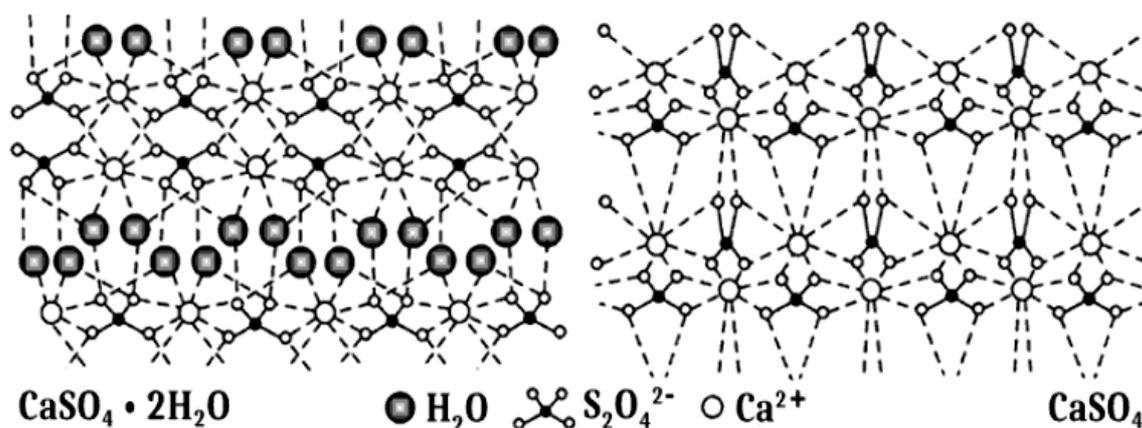


Рис. 2. Кристаллические решетки химических соединений $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, CaSO_4

Химическое взаимодействие, в ходе которого происходит затвердевание гипса, может быть описано следующим уравнением: $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O} + 1,5\text{H}_2\text{O} = \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 19,3 \text{ кДж}$. Из него можно сделать вывод, что при гидратации гипса выделяется определенное количество энергии (таким образом, реакцию необходимо рассматривать как экзотермическую). Количество генерируемой энергии составляет 113 кДж на каждый килограмм вещества. При этом темпе-

ратура в среде реакции может повышается до значений 500 градусов Цельсия, до таких значений она доходит при условии только тогда, когда имеют место крупные гипсовые отливки, в которых не имеется песка.

Как было продемонстрировано А. Байковым, в случае, когда происходит затвердевание полуводного гипса, идет также процесс коллоидизации. Появляющийся в результате этого двуводный гипс изначально является коллоидным. Выражается это в отсутствии связи между частичками гипса, каждая из которых обладает собственной гидратной оболочкой. Таким образом, вяжущее вещество оказывается пластичным. Однако двугидрат, который, как уже было упомянуто ранее, первоначально является коллоидным, затем идет процесс кристаллизации., при этом с течением времени геометрические размеры кристаллов становятся все более и более значительными. По мере процесса водного испарения кристаллы начинают объединяться, постепенно образуя одно мощное формирование. Данный процесс, требует значительных временных затрат и завершается только спустя неделю после его начала. В этом времени гипс приобретает максимальную твердость: после этого она практически не будет меняться ни в меньшую, ни в большую сторону. Чтобы вода, которая находится в избытке, испарялась быстрее, применяется такой метод, как сушка. Вследствие того, что сульфат кальция, который уже подвергся гидратации, возможно вернуть в первоначальное состояние, сушка должна производиться максимально осторожным образом, без превышения необходимых температур (достаточной является отметка в 700 градусов Цельсия). Если же данное условие не будет соблюдено, то по принципу Ле Шателье равновесие химического взаимодействия станет нарушенным: будет нарастать интенсивность дегидратации сульфата кальция. Из-за этого будет увеличиваться количество исходного полуводного соединения, из-за чего прочность готового изделия снизится [4].

Запас внутренней энергии, которая сконцентрирована в материалах, применяемых для обжига, значителен. Таким образом, с термодинамической точки

зрения является выгодным, чтобы кристалл гидрата увеличивался в размерах, что приводит к высокой прочности.

Когда происходит какое-либо химическое взаимодействие, то одновременно имеют место два процесса. Во-первых, частицы, имеющие простую структуру, стремятся сформировать более сложное образование. Во-вторых, сложные структуры демонстрируют стремление распасться, образовав несколько более простых.

Отметим, что данные процессы не являются взаимно зависимыми, и то, какой именно из них процесс будет преобладать, зависит от конкретной ситуации (если быть точным, то от того, какая реакция принесет большее изменение величины). Отличие энергий между данными величинами и определяет размер свободной энергии, которая может быть поглощена или выделена в процессе проведения химического взаимодействия. Чтобы понять, каким является энергетический выход химического взаимодействия, следует воспользоваться следующим выражением:

$$\Delta G = G_{\text{кон}} - G_{\text{исх.}}$$

Если давление и температура в процессе протекания химического взаимодействия не меняются, то уравнение Гиббса приобретает следующий вид:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S.$$

В этом случае изменения Гиббсовой энергии принимают во внимание, как степень энтропии, так и изменение количества энергии, имеющейся в веществах, участвующих в химическом взаимодействии.

Отметим, что в зависимости от знака энергии Гиббса можно делать следующие выводы об энергетических особенностях протекания химического взаимодействия:

1. В случае, если ($\Delta G < 0$), то химическое взаимодействие реализуется в прямом направлении.
2. В случае, если ($\Delta G = 0$), то реакция не может протекать (иными словами, состояние остается равновесным).
3. В случае, если ($\Delta G > 0$), то химическое взаимодействие может происходить только в обратном направлении [5].

Вступление в контакт с сушильным агентом воздух, который разогрет до высокой температуры, имеет своим следствием увеличение температуры изделий, а также выделение влаги. Временной промежуток, который завершается с достижением отметки K_1 , скорость сушки характеризуется постоянным значением. Когда первая критическая точка преодолевается, то скорость осушения снижается (таким образом, материал начинает приобретать равновесную влажность). На рисунке 3 продемонстрирована кривая изменения скорости по мере ее продвижения к завершению.

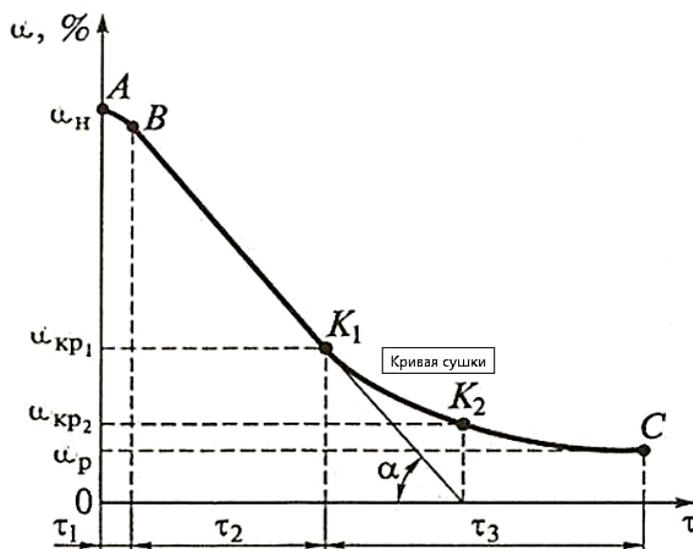


Рис. 3. Кривая сушки

После того, как преодолевается вторая критическая точка, то при продолжении сушки влага перестает перемещаться к поверхности материала. При

этом процесс испарения не останавливается, однако он становится направленным вглубь осушаемого материала.

Отметим, что описанная в предыдущих абзацах принципиальная схема осушения материалов, обладающих капиллярно-пористой структурой, в зависимости от внешних условий может определенным образом трансформироваться. Свое влияние на данный процесс оказывают, в частности, нагрев теплового носителя, химические характеристики осушаемых материалов, скорость протекания процесса тепловой отдачи, а также величины критических точек.

Гипс, в отличие от иных материалов, характеризующихся капиллярно-пористой структурой, обладает некоторыми специфическими особенностями. В частности, это практически полное отсутствие устойчивости к температурному воздействию.

Как было выявлено в результате множества исследований, температурный диапазон, при достижении которого осуществляется дегидратация двуводного гипса (при условии, что в нем отсутствуют какие-либо примеси), находится в пределах от 103 до 107 градусов Цельсия. Но при этом в зависимости от разных условий данная отметка может снизиться и вплоть до 70 градусов Цельсия. В качестве специфической особенности гипса стоит рассматривать и то, что гидратационное взаимодействие носит экзотермический характер. При этом никаких явлений, которые могли бы свидетельствовать об усадке гипса, не возникает [6].

Когда процесс агрегирования кристаллогидратов только начинается, на его скорость воздействует большое количество разнообразных факторов, носящих преимущественно физический характер. Таким образом, действие, имеющееся у этих факторов, может (и должно) быть описано в математических выражениях. Так, скорость, с которой агрегаты растут в размерах, определяется диффузией растворенного вещества. Если пересыщение раствора является низким (при $a < 1,4$), то скорость, с которой агрегат растет в размерах, зависит от протекания дислокационного механизма.

Как только степень пересыщения в растворе становится максимально низкой, то дислокационный механизм становится активированным. Как определено в результате экспериментальных исследований, энергия активации диффузии сложного типа составляет $= 34440$ Дж/моль. Данное значение является в 1,65 раза большим, чем энергия, которая возникает при объемной диффузии.

Если концентрация вещества в растворе продолжает нарастать (что означает, что пересыщение увеличивается), то порядок увеличения кристаллического массива в размерах становится кинетическим. В этой ситуации происходит появление двумерных зародышевых кристаллов (данный процесс был подробно изучен Фольмером). Таким образом, энергия связи, возникающей между гипсовыми молекулами, составляет $E = 7350$ Дж/моль. Что касается энергии активации, необходимой для того, чтобы начала возникать кристаллическая решетка гипса, то ее можно охарактеризовать как равную $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - E = 51408$ Дж/моль.

Если происходит такой процесс, как затворение гипса, предназначенного для применения в строительных целях, то во всех случаях необходимо обеспечивать избыточное количество воды. Таким образом, появляется насыщенный гипсовый раствор, в котором происходит обволакивание кристаллов вновь появившихся новообразований (это значит, что кристаллогидраты оказываются отделенными друг от друга, поскольку между ними имеется насыщенный раствор). Чтобы прочность продолжала повышаться, следует добиться сращивания множества маленьких кристаллогидратов в один массив (что, как мы уже обращали внимание ранее, связано со значительными временными затратами). Сократить их можно в том случае, если удастся добиться снижения (минимизации) количества воды затворения, а также интенсификации процесса сушки массы, подвергаемой затвердеванию. Для этого нужно создавать специальные условия (например, максимально снижать влажность воздуха в сушильной камере). Как только вода полностью удаляется, гипс становится максимально прочным. В процессе проведения сушки гипсового раствора не требуется пре-

вышать температуру в 700 градусов Цельсия, иначе активизируется процесс дегидратации [7].

В результате экспериментального исследования было определено, что частицы, размер которых составляет 100 нм и менее, могут самостоятельно формировать структуры в кристаллогидратах. Но при этом процесс, в ходе которого материалы подвергаются диспергированию, характеризуется некоторыми особенностями. К примеру, если диспергируются материалы, которые имеют естественную влажность, то происходит комование, протекающее на фоне самостоятельного повышения температуры смеси. То же самое можно зафиксировать и в том случае, если перемешивать между собой составы, куда входят элементы, характеризующиеся малой величиной водотвердого отношения. В соответствии с теорией, которая была разработана такими учеными, как Ландау, Дерягиным, Овербеком и Фервеем, между химическими веществами, у которых имеется двуэлектрический слой, могут осуществляться взаимодействия, как отталкивания, так и притяжения. Первые из них возникают вследствие того, что имеет место расклинивающее давление.

Размер энергии, которая имеет своим следствием отталкивание частиц друг от друга, имеет связь с величиной электрокинетического потенциала, наличием которого характеризуется диффузный слой. Кроме того, свое влияние на данный процесс оказывают также и удаленность частиц друг от друга. На рисунке 3 продемонстрирован график зависимости между энергией отталкивания и удаленностью частиц друг от друга. Анализируя график, который представлен на рис. 3, можно сделать следующие выводы. Если удаленность частиц друг от друга очень большая или очень маленькая, то преимущественными становятся процессы притяжения. Если же удаленность частиц друг от друга находится в диапазоне 5-10 нм, то происходит отталкивание.

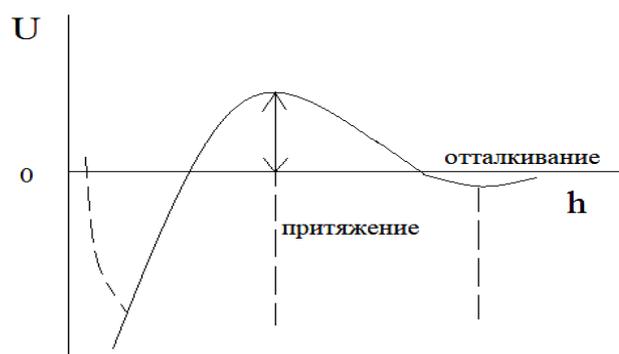


Рис. 4. Влияние удаленности частиц друг от друга на процессы отталкивания и притяжения между ними

В рамках исследования, предпринятого при написании настоящей работы, было произведено изучение особенностей фосфогипса, производимого на мощностях Уваровского завода. В продукции, которая выпускается на рынок данным производственным предприятием, имеются полигидрат и дигидратсульфата кальция. Кроме того, в ее состав включаются также силикаты и фториды (в небольших количествах).

Когда экспериментальное исследование было завершено, мы пришли к следующему выводу. Если использовать современные инструментальные методы и способы определения химических свойств материалов, то можно эффективно разрабатывать и производить продукцию для строительства, не применяя такую технологическую операцию, как обжиг. Система взаимодействия высокодисперсных коллоидных систем, связанный со строением диффузного слоя частиц минеральных компонентов, толщиной гидратных пленок, водородным показателем и температурой; получены теоретические зависимости прочности [8]. Кроме того, это предоставляет возможность выпускать стеновые материалы, прочность на сжатие которых достигает отметки в 20 МПа, без использования при этом сложного и дорогостоящего производственного оборудования [9].

Что касается специфики использования фиброгипсокомпозита в строительной деятельности, то она заключается в следующем. Это, во-первых, преимущественное содержание в объеме фиброгипсокомпозита закрытых сферических воздушных пор (таким образом, концентрация капилляров минимальна). Во-вторых, это создание упорядоченной кристаллической структуры, характеризующейся повышенной устойчивостью к внешним воздействиям. В-третьих, увеличение жизненного цикла использования фосфогипса происходит на территории предприятия, производящего отход, поэтому затраты на логистику, строительство помещений минимальны, влияние рисков практически полностью нивелируется [10]. В-четвертых, было выявлено, что фосфогипс может быть применен в качестве строительного материала без ограничений по радиоактивности [11]. В-пятых, безотходная технология переработки фосфогипса с выделением редкоземельных металлов и одновременным производством стеновых строительных материалов, что помогает решить экологические проблемы городов [12].

Если используется фибра, которая представляет собой нити, характеризующиеся разным соотношением по толщине и длине, то происходит появление трубчатых кристаллогидратов. Их формирование имеет своим следствием существенное увеличение устойчивости материала к изгибу, а также сжатию.

Предшествующая работа была посвящена изучению нового материала - фиброгипса, приготовленного с отходами пиления (тырса) ракушника, результат испытаний показал, что образец ГТШ (гипс+тырса+шлак) продемонстрировал максимум нагрузки на изгиб 13,91 kN, ГТФ (гипс+тырса+фибра) 22,94 kN, ГТФШ (гипс+тырса+фибра+шлак) 35,37 kN, при этом сопротивление на сжатие ГТШ (гипс+тырса+шлак) 5,56 МПа, ГТФ (гипс+тырса+фибра) 9,18 МПа, ГТФШ (гипс+тырса+фибра+шлак) 14,30 МПа. В целом строительная тырса (пылевидная, мелкозернистая) характеризуется стойкостью к атмосферным воздействиям и изменениям температурного режима, экологичностью, низкой стоимостью, хорошими тепло- и звукоизоляционными качествами.

В строительном производстве этот материал может иметь спрос благодаря своим привлекательным технологическим и эксплуатационным свойствам.

Согласно генетическому признаку для строительных материалов наиболее широко используют следующие важнейшие виды горных пород:

❖ Осадочные, образовавшиеся путем осаждения продуктов разрушения останков животных и растений на протяжении миллионов лет.

❖ Магматические, которые по условиям образования делятся на глубинные и эффузивные породы.

❖ Метаморфические, появились под воздействием химически активных газообразных веществ и горячих растворов, циркулирующих в породах, а также под влиянием высокой температуры и давления.

Мы можем сделать вывод, что можно создать прочные и долговечные строительные конструкции из гипса с различными добавками в нашем случае из фибросипса с отходами пиления ракушняка, сопоставимых по прочности горным породам, которые приобретают прочность безобжиговым способом естественного твердения. Предел прочности при сжатии ГТФ композита в 1,7 раза выше, чем у композита ГТШ. Причем предел прочности при сжатии ГТФ с добавлением шлака увеличивается более, чем в 1,5 раза [13].

Подведем итог, новые методики исследований помогают диагностировать свойства материалов и обеспечивать возможность разрабатывать энергоэффективные безобжиговые строительные композиты с использованием местного сырья, с прочностью до 15 –20 МПа.

Список литературы

1. Технология производства гипсовых вяжущих. – URL: <https://studfile.net/preview/6230975/page:6/> (дата обращения: 10.02.2021).

2. Свойства, получение, применение строительного гипса. - URL: <https://lazarty.ru/stati/svoystva-poluchenie-primenenie-stroitelnogo-gipsa/> Заглавие с экрана. (дата обращения: 10.02.2021).

3. Гипс. - URL: Заглавие с экрана. (дата обращения: 11.02.2021).

4. Методичка по химии. - URL: (дата обращения: 11.02.2021).
5. Энергия Гиббса. Энергия Гельмгольца. Направление процесса. - URL: <http://zadachi-po-khimii.ru/obshaya-himiya/energiya-gibbsa-energiya-gelmgolca-napravlenie-processa.html>. (дата обращения: 11.02.2021).
6. Комплексные методы скоростной сушки гипсовых изделий. - URL: http://alyos.ru/enciklopediya/stroitelnie-materiali_1978/kompleksnie_metodi_skorostnoj_sushki_gipsovih_izdelij.html. (дата обращения: 11.02.2021).
7. Теория твердения строительного гипса. - URL: <https://pandia.ru/text/80/328/68303.php>. (дата обращения: 11.02.2021).
8. Золотухин С.Н., Кукина О.Б., Абраменко А.А., Волков В.В., Еремин А.В., Волокитина О.А. Безобжиговые строительные материалы из отвалного фосфогипса // Saarbrucken, 2020.
9. Ожогина Л.В., Черепихина Р.Г., Гайдина Н.М., Прибытков А.В., Парусимов И.В. Перспективы развития безобжиговых технологий получения строительных материалов, изделий и конструкций // Химия, физика и механика материалов. Выпуск: 1(24).С. 137-149.
10. Кукин Л.А., Околелова Э.Ю., Кукина О.Б., Волокитина О.А. Инновационный способ увеличения жизненного цикла использования фосфогипса как фактор импортозамещения и экономического роста // Фундаментальные исследования. 2020. № 5. С. 95-99.
11. Zolotukhin S.N., Kukina O.B., Varabash D.E. Structure-forming role and properties of phosphogypsum in unburned technology of wall materials and rare-earth metals concentrate simultaneous production // В сборнике: IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. International Conference on Construction, Architecture and Technosphere Safety - 2. Building Materials and Products. 2019. С. 022028.
12. Zolotukhin S.N., Kukina O., Mishchenko V., Larionov S. Waste-free phosphogypsum processing technology when extracting rare-earth metals // Advances in Intelligent Systems and Computing (см. в книгах). 2019. Т. 983. С. 339-351.

13. Семёнова А.Т., Цыплаков А.Н., Черноусенко Г.И., Шокин В.О., Кукина О.Б, Хорохордина Е.А. Исследование эффективности применения панелей из фиброгипса в строительстве с использованием отходов пиления ракушняка// Химия, физика и механика материалов. Выпуск: 2(25). С. 17-25.

Подымская Анна Тимофеевна – студент группы мТМС 191 факультета радиотехники и электроники Воронежского государственного технического университета

Черноусенко Григорий Иванович – иностранный член Академии строительства Украины, автор-разработчик технологии строительной системы «Монопор», представитель ЗАО НПО «Стройтехавтоматика» г. Воронеж

Волокитина Анастасия Владимировна – студентка БАМТ181 дорожно-транспортного факультета Воронежского государственного технического университета

УДК 57.089.67, 616.74-018.38-089.843

**ИСКУССТВЕННЫЕ СУХОЖИЛИЯ НА ОСНОВЕ
ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА**

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

Человеческие опорные ткани, такие как сухожилия, на 70% состоят из воды, но несмотря на это, они являются прочными и жесткими даже после миллиона двигательных актов благодаря упорядоченной структуре анизотропных веществ. Однако, в отличие от сухожилий, многие гидрогели с таким же высоким содержанием воды не показывают высокой прочности, ударной вязкости или сопротивления усталости. Синтетические гидрогели создаются с использованием таких методов, как электроспиннинг, экструзия, композитинг, литье замораживанием, самосборка и механическое растяжение, – для улучшения механических характеристик. В данной статье представлена стратегия создания многомерной иерархической гидрогелевой архитектуры с использованием высаливания вместе с замораживанием. Полученные гидрогели из поливинилового спирта являются сильно анизотропными, их стенки пор размером порядка микрометра похожи на соты, которые, в свою очередь, содержат взаимосвязанные сетки из нанофибрилл. Эти гидрогели содержат 70-95 процентов воды и обладают свойствами, которые выгодно отличаются от свойств других прочных гидро-

гелей и даже натуральных сухожилий; например, предельное напряжение $23,5 \pm 2,7$ мегапаскалей, уровень деформации $2\,900 \pm 450$ процентов, ударная вязкость 210 ± 13 мегаджоулей на кубический метр, энергия разрушения 170 ± 8 килоджоулей на квадратный метр и порог усталости $10,5 \pm 1,3$ килоджоулей на квадратный метр. Представленная стратегия может быть применима для других полимеров и может расширить область применения гидрогелей в условиях, требующих более высоких механических нагрузок.

Ключевые слова: сухожилия, гидрогель, полимеры, имплантаты, высаливание, литье вымораживанием

ARTIFICIAL TENDONS BASED ON POLYVINYL ALCOHOL

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 Oktiabria, 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*

Human supporting tissues, such as tendons, are 70% water, but despite this, they are strong and rigid even with repeated repetition of more than one million locomotion per year due to the hierarchical structure of anisotropic substances at various length scales. Synthetic hydrogels have been created using techniques such as electrospinning, extrusion, compositing, freeze-casting, self-assembly, and mechanical stretching to improve mechanical performance. However, unlike tendons, many hydrogels with the same high water content do not show high strength, impact strength, or fatigue resistance. This article presents a strategy for creating a multidimensional hierarchical hy-

drogel architecture using freeze-out salting out treatment. The resulting polyvinyl alcohol hydrogels are highly anisotropic, containing micrometer-sized honeycomb-like pore walls, which in turn contain interconnected nanofibril networks. These hydrogels contain 70–95 percent water and have properties that compare favorably with those of other durable hydrogels and even natural tendons; e.g. ultimate stress 23.5 ± 2.7 megapascals, strain levels $2,900 \pm 450$ percent, impact strength 210 ± 13 megajoules per cubic meter, fracture energy 170 ± 8 kilojoules per square meter, and fatigue threshold 10.5 ± 1.3 kilojoules per square meter. The presented strategy can be applied to other polymers and can expand the field of application of structural hydrogels under conditions requiring higher mechanical loads.

Keywords: tendons, hydrogel, polymers, implants, salting out, freeze-casting

Введение. Древесина легкая и прочная; перламутры твердые и упругие; мышцы и сухожилия мягкие и жесткие. Эти природные материалы демонстрируют комбинацию обычно противоречащих друг другу механических свойств, которая объясняется их иерархической структурой. По сравнению с естественными сухожилиями обычные гидрогели с неплотным сшиванием, низким содержанием твердых веществ и однородной структурой являются относительно слабыми и хрупкими для использования в реальных ситуациях, которые часто требуют длительных сроков службы, высокой устойчивости к нагрузкам или ударам и большой деформации. Определенный прорыв в укреплении и повышении жесткости гидрогелей был сделан за счет введения механизмов рассеяния энергии во время нагрузки, таких как формирование двойной сетки, имеющей двойное сшивание, самосборку, индуцирование гидрофобной агрегации и создание нанокристаллических доменов. Эти методы в первую очередь ориентированы на композиционную и молекулярную инженерию, включая ограниченные структурные изменения в узком масштабе длины (молекулярный или наноразмерный) и относительно простые структуры по сравнению со сложными природными аналогами.

Другие достижения основаны на подходах к проектированию конструкций с помощью создания анизотропных структур в гидрогелях путем литья замораживанием, механического растяжения и композитинга. Например, направ-

ленное замораживание или ледяной шаблон (литье замораживанием) широко используется из-за его общей применимости к различным полимерам. Однако гидрогели на основе ледяного шаблона с микровыравниванием показали механические характеристики, сравнимые или более низкие, чем у гомогенных прочных гидрогелей, полученных методами молекулярной инженерии. Механическое растяжение также использовалось для создания анизотропных микро/наноструктур. В качестве альтернативы, вместо создания в реакционной смеси анизотропных структур внутри гидрогеля с помощью литья замораживанием и механического растяжения, также изучались методы композитинга путем добавления чужеродных микро/наноразмерных армирующих волокон в гидрогель. Гидрогели и гидрогелевые композиты имеют значительно улучшенную прочность и вязкость разрушения по сравнению с гомогенными вязкими гидрогелями, но также имеют ограниченную растяжимость или содержание воды. Эти подходы к структурной инженерии сосредоточены на оптимизации микро/наноструктур существующих гидрогелей, однако по-прежнему сложно создавать одновременно прочные, жесткие, растяжимые и устойчивые к усталости гидрогели с более сложными иерархическими структурами, например, наблюдаемых в природных материалах, при этом используя общий подход.

Формирование иерархически анизотропного гидрогеля, содержащего прочные и растяжимые волокна одного и того же состава, было бы многообещающим для изготовления гидрогелей с одновременно высокими прочностью, ударной вязкостью, растяжимостью и порогом усталости. Изменение агрегатных состояний полимера может быть реализовано простым добавлением определенных ионов; это известно как эффект Хофмайстера, при котором различные ионы обладают особой способностью осаждать полимеры. Между тем, направленное замораживание может наделять гидрогели анизотропными структурами в более крупных (микрометровых и миллиметровых) масштабах, одновременно способствуя концентрации молекул. В данной статье предложено создавать гидрогели, используя комбинацию подходов молекулярной и структурной инженерии. Комбинируя направленное литье замораживанием и

последующую обработку высаливанием, которые синергетически создают гидрогелевые структуры на различных масштабах длины от миллиметра до молекулярного уровня (рис. 1), были созданы прочные, жесткие, растяжимые и устойчивые к усталости гидрогели с иерархической и анизотропной структурой (обозначаются как гидрогели НА-PVA / желатин / альгинат).

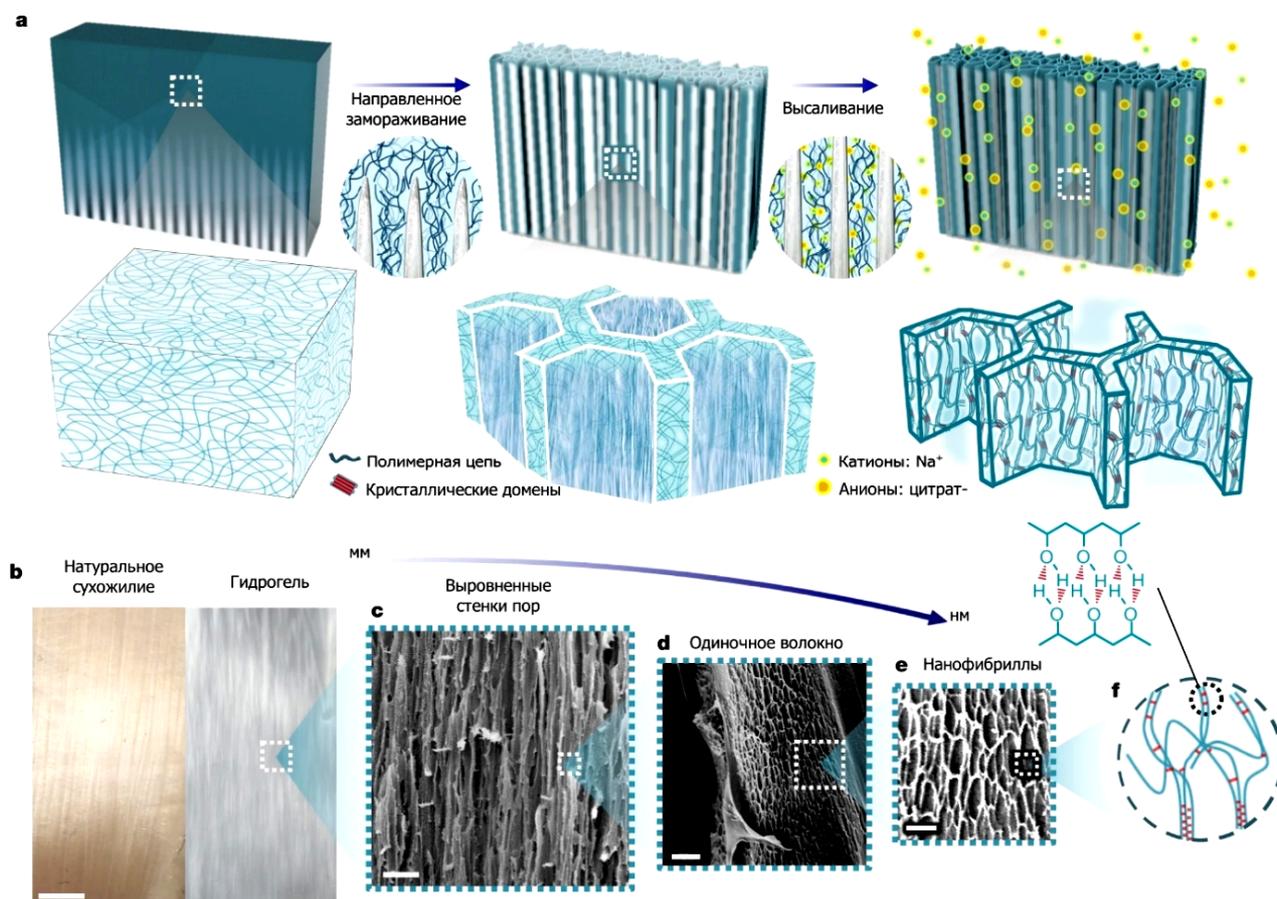


Рис. 1. Изготовление и иерархические структуры гидрогелей НА-PVA.

(а) Процедура изготовления гидрогелей НА-PVA путем замораживания и высаливания. Структурное образование и концентрация, сборка и агрегация полимерных цепей в процессе изготовления с высаливанием и замораживанием. (б) Макроскопическое изображение реального сухожилия и гидрогеля НА-5PVA. Масштабная линейка 5 мм. (с-е) РЭМ-изображения, показывающие микроструктуру (с) и наноструктуру (d, e) гидрогеля НА-5PVA. Масштабные линейки: 50 мкм (с); 1 мкм (d); 500 нм (e). (f) Молекулярная иллюстрация полимерных цепей, агрегированных в нановолокна

Результаты и обсуждение

Используя поливиниловый спирт (ПВС) в качестве модельной системы, раствор ПВС сначала был направленно заморожен, а затем погружен в космоторопный солевой раствор (рис. 1 а). Сотовидная микросеть с выровненными

стенками пор была создана в процессе направленного замораживания (рис. 1 а, б). Для выбора космотропных ионов были протестированы различные виды, тем самым был получен широкий настраиваемый диапазон микроструктур и механических свойств гелей. Из них цитрат натрия показал лучшую высаливающую способность. Под влиянием космотропных ионов предварительно сконцентрированные цепочки ПВС сильно самослипались и отделялись от исходной гомогенной фазы, что, в свою очередь, формировало сеть нанофибрилл на поверхности выровненных стенок пор микрометрового размера (рис. 1d-f). Фазовый переход ПВС происходил с течением развития структуры и образования кристаллов (рис. 2 с-е), не разделенная по фазам часть ПВС оставалась между нанофибриллами в виде непрерывной мембраны, которая заполняла сеть нанофибрилл (рис. 1 е).

Направленное замораживание концентрированного ПВС способствовало выравниванию стенок пор и увеличению локальной концентрации ПВС до более высоких значений, чем номинальная концентрация, тогда как высаливание сильно индуцировало агрегацию и кристаллизацию ПВС путем разделения фаз с образованием нанофибрилл. Чтобы понять синергетические эффекты замораживания и высаливания в этом комбинированном методе, была разработана серия методов приготовления геля с одним или несколькими опущенными факторами для прямого сравнения (рис. 3). В качестве контрольных образцов гидрогели ПВС, полученные только путем направленного замораживания (рис. 3с) или только высаливанием, показали более низкую прочность, ударную вязкость и растяжимость, чем гидрогели НА-PVA (рис. 3 а). Структурно направленно замороженный гидрогель ПВС без последующего высаливания показал только выровненные стенки пор без сетчатых нанофибрилл (рис. 3с), что свидетельствует о слабой агрегации полимерных цепей в отсутствие высаливания. С другой стороны, прямое высаливание ПВС без предварительного замораживания не привело к образованию гидрогеля, а вместо этого образовало рыхлые и беспорядочно перепутанные фибриллы, это предполагает, что предварительное замораживание раствора ПВС обеспечивает необходимое удержание и предва-

рительное концентрирование цепочек ПВС для эффективного разделения фаз при последующем высаливании с образованием прочного материала. Таким образом, метод высаливания вместе с замораживанием представляет собой уникальную синергию, которая органично объединяет преимущества двух методов для усиления эффекта агрегации и имеет решающее значение для одновременного достижения высокой прочности, ударной вязкости, растяжимости и структурной иерархии в HA-PVA гидрогелях.

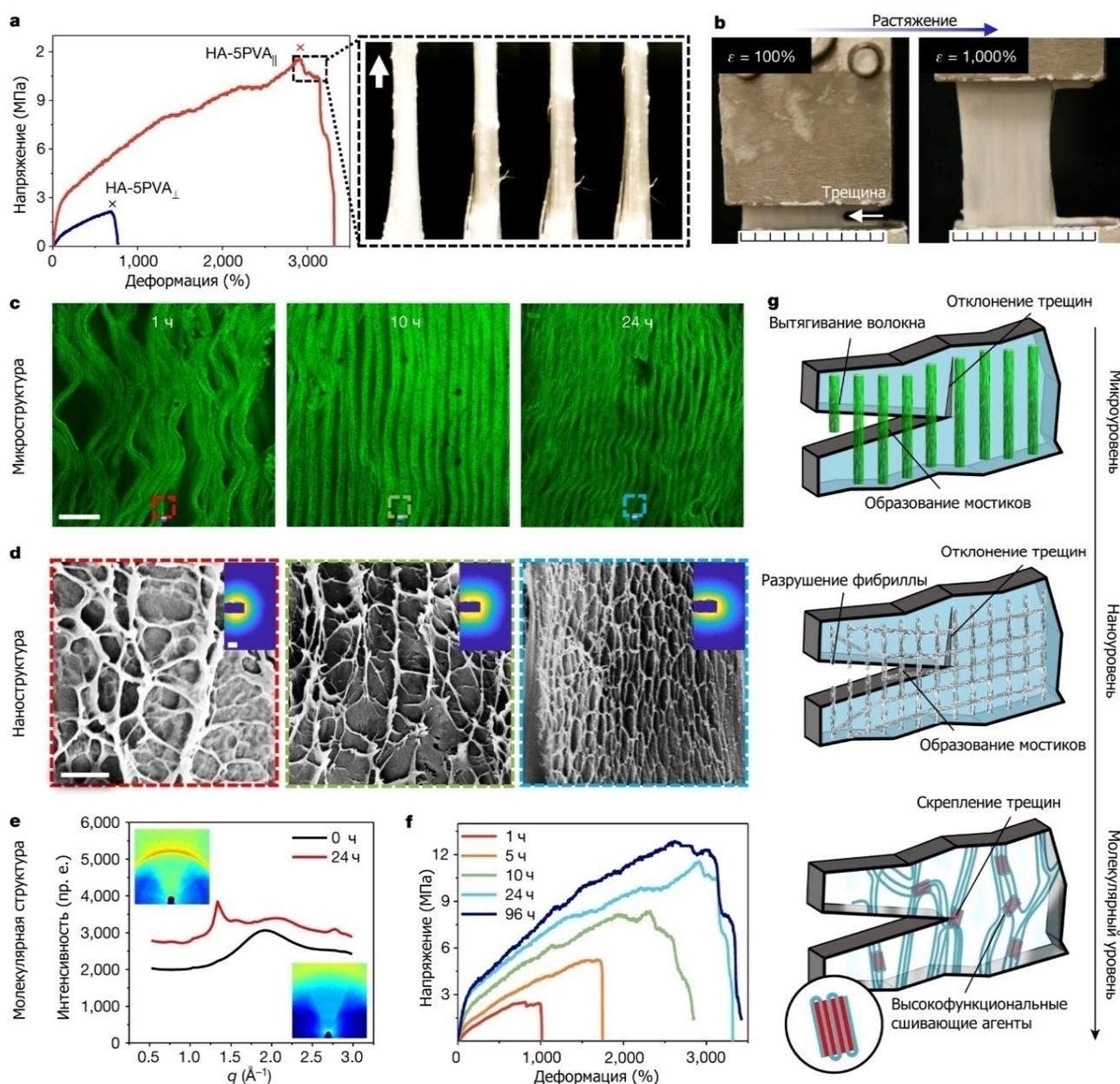


Рис. 2. Механические свойства и структурное развитие HA-PVA гидрогеля. (а) Кривая растяжения гидрогеля HA-5PVA в параллельном (||) и перпендикулярном (⊥) направлениях относительно направления выравнивания. На изображении справа показан фиброзный разрыв гидрогеля HA-5PVA_⊥. (б) Растяжение гидрогеля HA-5PVA_⊥ с предварительно

созданной трещиной. ε – деформация. (с) Конфокальные изображения, показывающие микроструктуру гидрогелей НА-5PVA₁ после различных периодов высаливания в 1,5 М цитрате натрия. Масштабная линейка 50 мкм. (d) РЭМ-изображения, демонстрирующие образование сети наночастиц в микроструктуре в процессе высаливания. Масштабная линейка 5 мкм. На вставках показаны соответствующие модели SAXS (small angle X-ray scattering, малоугловое рассеяние рентгеновского излучения) лиофилизированного гидрогеля НА-5PVA₁; масштабная линейка 0,01 Å⁻¹. (е) Изображение широкоугольного рентгеновского рассеяния (wide-angle X-ray scattering, WAXS) гидрогеля НА-5PVA₁ (вверху) по сравнению с гидрогелем ПВС с таким же содержанием полимера, полученным повторными циклами замораживания-оттаивания (внизу), и соответствующая интегральная интенсивность рассеяния с вектором рассеяния $q = 0,5-3 \text{ \AA}^{-1}$. Пик при $q = 1,35 \text{ \AA}^{-1}$ соответствует кристаллическому пику около угла дифракции $2\Theta = 18^\circ$, полученному с помощью дифракции рентгеновских лучей 8 кэВ. Масштабная линейка 0,5 Å⁻¹; произвольные единицы. (f) Кривая растяжения гидрогелей НА-5PVA₁ после различных периодов высаливания в 1,5 М цитрате натрия. (g) Механизмы упрочнения

Упрочнение. Гидрогели НА-PVA показали отличные механические свойства в параллельном и перпендикулярном направлениях относительно направления выравнивания благодаря индуцированной анизотропии (обозначенной как НА-xPVA, где x – прекурсор PVA, %). Примечательно, что гидрогели НА-5PVA продемонстрировали превосходную ударную вязкость 175 ± 9 мегаджоулей на кубический метр при растяжении в направлении, параллельном выравниванию, со сверхвысоким предельным напряжением $11,5 \pm 1,4$ МПа и предельной деформацией $2900 \pm 450\%$ после 24 часов высаливания (рис. 2а). Даже при растяжении в относительно более слабом перпендикулярном направлении гидрогель НА-5PVA был таким же прочным, как и ранее сообщалось о жестких гидрогелях. Гидрогель НА-5PVA показал постепенный режим разрушения со ступенчатым разрушением и вырыванием волокон, что типично для высокоанизотропных материалов (рис. 2, а, справа). Заметного распространения трещин перпендикулярно направлению растяжения во время растягивающей нагрузки гидрогеля не наблюдалось. Даже с уже существующими трещинами гидрогель показал высокую способность к затуплению трещин, а первоначальная трещина не продвигалась в материал при сильных деформациях, что указывает на нечувствительность к дефектам (рис. 2b).

Необычная комбинация высокой прочности и высокой ударной вязкости коррелировала с тремя структурными аспектами на микрометровом, наномет-

ровом и молекулярном уровнях, которые развивались во время синтеза (рис. 2с-е), тем самым объединяя различные механизмы упрочнения и уплотнения. Например, уплотнение выровненных стенок микропор (рис. 2с) и наноприбрилл (рис. 2d) усилило материал за счет увеличения плотности материала и упрочнило его за счет увеличения диссипации энергии во время разрушения. Кроме того, возрастающая кристалличность во время высаливания (рис. 2е) усиливала каждую наноприбриллу и улучшала эластичность материала благодаря кристаллическим доменам, действующим как жесткие, высокофункциональные сшивающие агенты, и повышала жесткость прибрилл в силу их способности задерживать разрушение отдельных прибрилл путем скрепления трещин (рис. 2g). В общем, механизм упрочнения заключался в основном в структурном уплотнении благодаря водородным связям и образованию кристаллических доменов, а механизмами уплотнения были вытягивание, образование мостиков и рассеяние энергии прибриллами (рис. 2g). Во время развития этих структур в нескольких масштабах длины прочность, растяжимость и ударная вязкость гидрогеля НА-РVA увеличивались одновременно (рис. 2f).

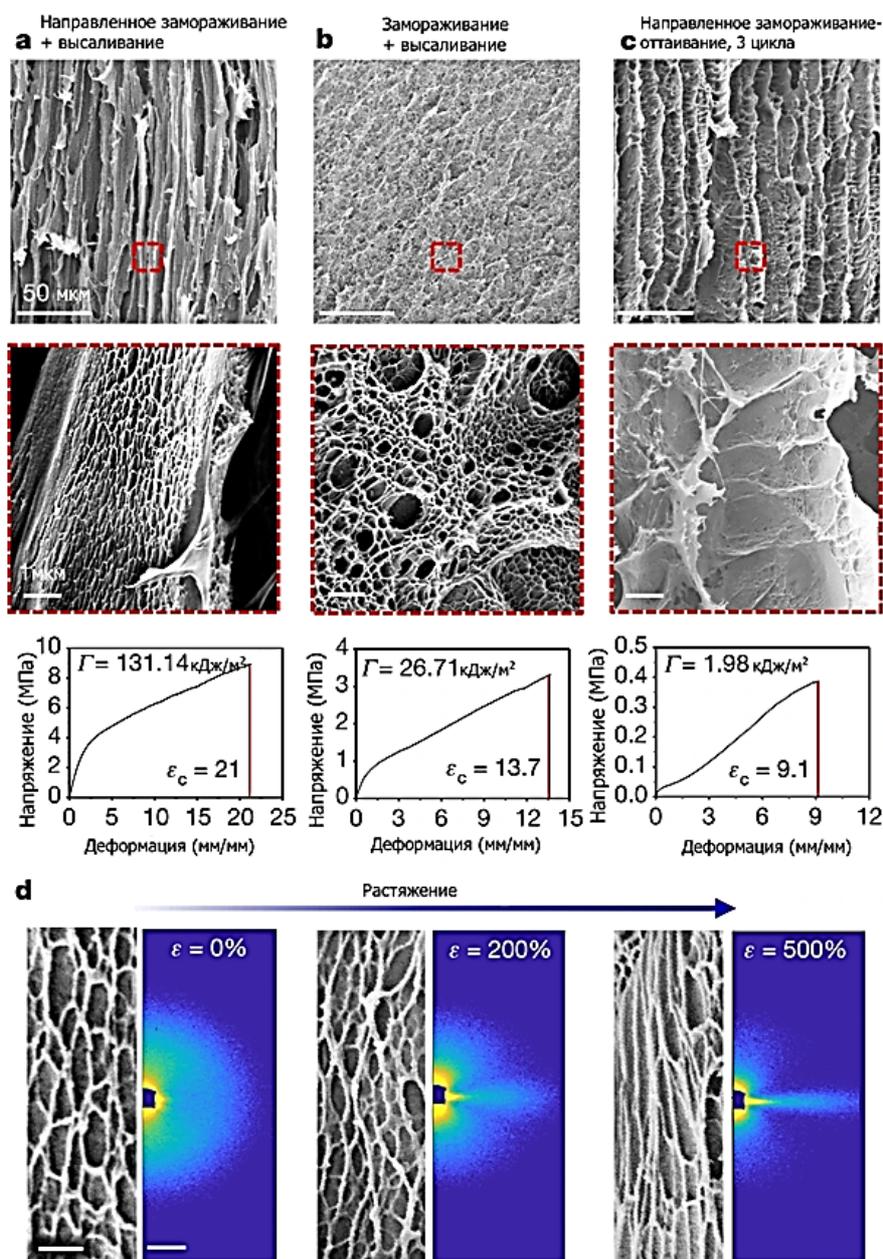
Корреляция структура-свойство. В данной статье объединяются три структурных аспекта в различных масштабах длины. Чтобы определить их роль в синергетическом упрочнении и уплотнении, были сравнены механические характеристики (критическое напряжение σ_c , критическая деформация ϵ_c и энергия разрушения Γ) ряда гидрогелей ПВС с различными комбинациями этих трех структурных аспектов (рис. 3а-с) с обычным химически сшитым гидрогелем ПВС. Формирование только кристаллических доменов с низкой плотностью или выровненных стенок пор (рис. 3с) с помощью обычного метода замораживания-оттаивания не показало заметного улучшения механических характеристик, тогда как образование сеток наноприбрилл (рис. 3b) привело к увеличению прочности почти на два порядка и ударной вязкости на четыре порядка по сравнению с исходным уровнем. Добавление анизотропной микроструктуры (посредством направленного замораживания) дополнительно увеличило проч-

ность и ударную вязкость, но это увеличение было менее выраженным (рис. 3 а). Был сделан вывод, что среди множества вышеупомянутых механизмов, каждый из которых играет важную роль, влияние сети наночибрилл было особенно заметным одновременно для высокой прочности, жесткости и растяжимости.

Образованные наночибриллы не были жесткими, а скорее растягивались и деформировались вместе с гидрогелем во время растяжения, как показано на изображениях, полученных с помощью сканирующего электронного микроскопа (РЭМ) на рис. 3d. Наночибриллы становились все более выровненными после растяжения, на что указывает растяжение на изображении малоуглового рассеяния рентгеновских лучей (SAXS) перпендикулярно направлению нагрузки (рис. 3d). Среднее расстояние между наночибриллами уменьшилось с примерно 350 нм до примерно 200 нм (рис. 3 d), когда деформация увеличилась с 0% до 500%. Эти растяжимые наночибриллы упрочняют и повышают жесткость гидрогеля аналогично жестким волокнам, используемым в композитных гидрогелях, но при этом они растягиваются для сохранения растяжимости гидрогеля, что является ключом к достижению высокой прочности, ударной вязкости и растяжимости одновременно. С точки зрения механики разрушения, во-первых, формирование непрерывно связанной сети облегчает передачу напряжения между отдельными фибриллами и предотвращает скольжение между фибриллами, и, таким образом, рассеяние энергии перед началом трещины не ограничивается близостью вершины трещины, а скорее распространяется на всю сеть. Равным образом соединение наночибрилл посредством непрерывной сети увеличивает их длину, а более длинные полимерные волокна вдоль направления напряжения приводят к более высокой ударной вязкости. Во-вторых, энергию разрушения аморфного гидрогеля можно рассчитать как

$$\Gamma \propto U_f N_f \quad (1)$$

где U_f – энергия, необходимая для разрыва одиночной полимерной цепи, а N_f – количество разорванных полимерных цепей. Из-за сильной агрегации и кристаллических доменов в нановибриллах энергия, необходимая для разрушения того же количества кристаллизованных полимерных цепей, намного выше, чем энергия, необходимая для неупакованных аморфных цепей. Вся основная масса гидрогеля представляет собой непрерывную сеть микрометрового размера, содержащую вышеупомянутые прочные сети нановибрилл, которые в значительной степени объясняют его высокую прочность, ударную вязкость и растяжимость.



и последующего высаливания. (b) Гидрогель 5PVA, приготовленный методом равномерного замораживания и последующего высаливания (ненаправленной заморозки, в отличие от (a)). (c) Гидрогель 5PVA, приготовленный путем направленного замораживания и оттаивания в течение трех циклов (без высаливания, в отличие от (a)). Масштабные линейки: 50 мкм (верхний ряд), 1 мкм (средний ряд, увеличенные РЭМ-изображения). (d) РЭМ-изображения (слева), показывающие деформацию сети, подобной сети наночибрилл, во время растяжения и соответствующие изображения SAXS в реакционной смеси (справа). Масштабные линейки: 1 мкм (РЭМ-изображения); $0,025 \text{ \AA}^{-1}$ (SAXS-изображения).

Возможность настройки и сопротивление усталости. Плотность выровненных стенок микропор и наночибрилл варьировалась путем изменения исходной концентрации ПВС от 2% до 20%, достигнутые предельные напряжения равны $23,5 \pm 2,7$ МПа, $16,1 \pm 1,8$ МПа и $11,5 \pm 1,4$ МПа и соответствующие им предельные деформации $1,400 \pm 210\%$, $1800 \pm 330\%$ и $2900 \pm 450\%$ после 24 часов высаливания (рис. 4, а). Для гидрогелей с достаточной структурной плотностью и концентрацией ПВС выше 5% предельное напряжение увеличивалось с концентрацией ПВС, тогда как предельная деформация уменьшалась при увеличении концентрации ПВС, а общая ударная вязкость повышалась с концентрацией ПВС. Энергия разрушения варьировалась от 131 ± 6 кДж/м² до 170 ± 8 кДж/м², когда концентрация ПВС увеличивалась с 5 до 20 процентов массовой доли, согласно измерениям с предварительно вырезанной трещиной перпендикулярно волокнам. Следует отметить, что наблюдалось отклонение трещин для гидрогелей HA-5PVA и HA-10PVA во время измерений энергии разрушения, а значительное уменьшение размера трещин делает эти гидрогели нечувствительными к ним. Таким образом, измеренная энергия разрушения зависит от размера трещины. Для одинакового размера трещины энергия разрушения HA-5PVA была в 5 и 65 раз выше, чем у гидрогеля только с наночибриллами (рис. 3, b) и гидрогеля только с выровненной пористой микроструктурой (рис. 3, c) соответственно, где измеренная энергия разрушения является истинным свойством материала.

Также были изучены обратимость и возможность повторного использования гидрогелей HA-PVA, путем проведения нескольких тестов нагрузки-разгрузки (рис. 4b). Для всех испытанных образцов наблюдался механический

гистерезис (рис. 4b), что указывало на присутствие «жертвенных» связей (в данном случае в первую очередь водородных связей), которые разрываются во время деформации. Максимальное напряжение увеличивалось с увеличением количества циклов растяжения благодаря улучшенному выравниванию, вызванному растяжением. Область гистерезиса не показала очевидного уменьшения в течение десяти циклов, что указывает на то, что «жертвенные» водородные связи, ответственные за диссипацию энергии, были в основном обратимыми.

Сопротивление усталости – еще один важный критерий для структурных гидрогелей, и его предел обычно намного ниже, чем энергия разрушения. Чтобы обеспечить точное измерение, был использован относительно жесткий НА-20PVA, в котором отклонение трещин было менее вероятно. Гидрогели НА-20PVA показали отличную устойчивость к усталости с порогом усталости $10,5 \pm 1,3$ кДж/м² (рис. 4c), что в восемь раз выше, чем наивысшее зарегистрированное значение для существующих прочных гидрогелей. Никакого распространения или отклонения трещин не наблюдалось в течение более 30 000 циклов с высокой скоростью выделения энергии. В высокоустойчивых гидрогелях НА-PVA кристаллические домены и сети волокон используются в качестве прочных барьеров для трещин, как например, в сухожилиях и других прочных природных материалах.

В целом, гидрогели НА-PVA показали высокие значения предельного напряжения и деформации, которые значительно превосходили значения, наблюдаемые во многих описанных жестких гидрогелях (рис. 4d), при этом общая ударная вязкость увеличилась с 4 до 103 раз (рис. 4e). Гидрогели НА-PVA продемонстрировали превосходную ударную вязкость от 175 ± 9 МДж/м³ до 210 ± 13 МДж/м³ при отсутствии дефектов, что является прямым результатом сочетания их высокой прочности и высокой пластичности (рис. 4e). При содержании воды в этих гидрогелях более 70% эти значения ударной вязкости намного выше, чем у безводных полимеров, таких как полидиметилсилоксан (ПДМС), кевлар и синтетический каучук, даже превосходят прочность натуральных сухожилий и паучьего шелка (рис. 4f).

Универсальность и настраиваемость. Используя стратегию высаливания вместе с замораживанием, был также изготовлен желатиновый и альгинатный гидрогели с улучшенными механическими свойствами. Обычные 2%-ные гидрогели желатина являются слабыми и хрупкими, тогда как гидрогель НА-2 желатин может быть растянут до 4 МПа и деформации 550%, что привело к более чем 1000-кратному увеличению ударной вязкости (с $0,0075 \pm 0,0006$ МДж/м³ до $11,9 \pm 1,7$ МДж/м³) (рис. 4g). Аналогичным образом, НА-5 альгинат, который представляет собой чистый альгинатный гидрогель без сшивки кальцием, показал предельную прочность $1,1 \pm 0,2$ МПа и более чем 20-кратное увеличение ударной вязкости по сравнению с гидрогелем альгината, сшитого кальцием. Основываясь на сочетании высокой прочности, растяжимости и сопротивления усталости гидрогелей НА-PVA, была продемонстрирована легкость настройки дополнительных свойств (например, электропроводности) для их применения в других областях. Например, пропитывая гидрогель НА-PVA проводящим полимером (например, полипирролом; ПП), гидрогель можно функционализировать так, чтобы он имел электрическую проводимость, не влияя на его прочность или ударную вязкость (рис. 4h).

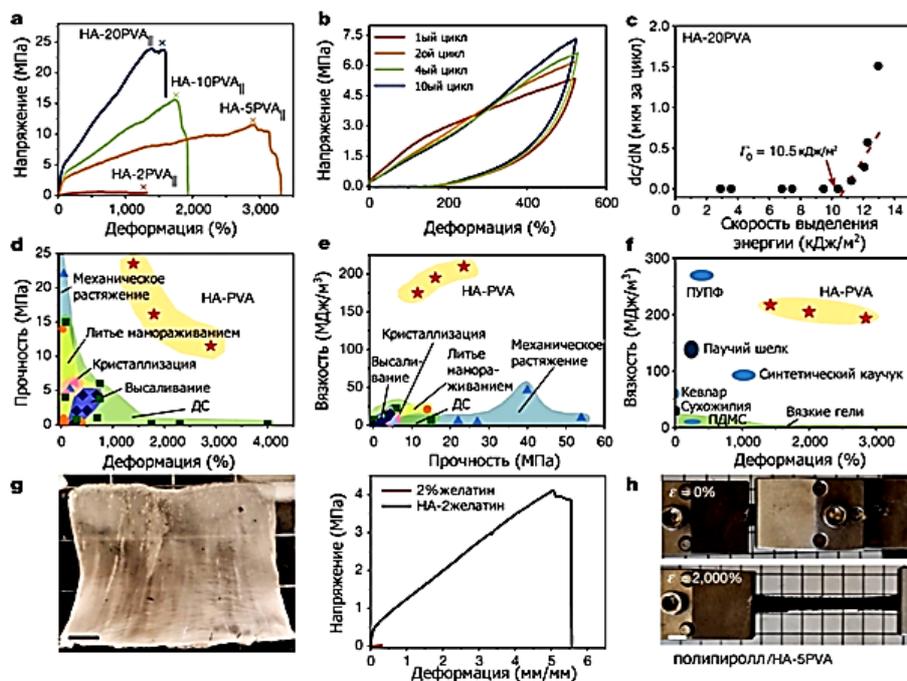


Рис. 4. Настраиваемые механические свойства и универсальность гидрогелей, полученных высаливанием вместе с замораживанием. (a) Кривые напряжение-деформация НА-2PVA_I,

5PVA₁, 10PVA₁ и 20PVA₁ гидрогелей после 24 ч высаливания в 1,5 М цитрата натрия. (b)

Циклическая нагрузка гидрогеля HA-5PVA₁ до 500% деформации. (c) Распространение трещины за цикл нагрузки, dc/dN , при увеличении скорости выделения энергии. Скорость выделения энергии контролировалась соответствующей максимальной деформацией. (d-f)

Диаграммы Эшби зависимости предела прочности при растяжении от предельной деформации при растяжении (d), вязкость в сравнении с пределом прочности при растяжении (e), вязкость в зависимости от предельной деформации при растяжении (f) гидрогелей HA-PVA, других вязких гидрогелей и других вязких материалов. (g) Фотография гидрогеля

HA-2желатина, полученного тем же способом, что и HA-PVA (слева), и кривые напряжение-деформация HA-2желатина и обычного 2%-ного гидрогеля желатина (справа).

Масштабная линейка 5 мм. (h) Растяжение гидрогеля HA-5PVA₁, пропитанного

полипироллом. Масштабная линейка 5 мм. ДС – двухсеточные гидрогели;

ПУПФ – полиуретан с памятью формы

Выводы. В данной статье были описаны гидрогели с иерархической структурой, которые сочетают в себе высокую прочность, ударную вязкость, растяжимость и сопротивление усталости, используя подход высаливания вместе с замораживанием. Учитывая, что эффект Хофмайстера существует для различных полимеров и систем растворителей, можно сделать вывод, что представленная стратегия не ограничивается системами, представленными в данной статье. Можно предсказать, что с помощью представленной стратегии изначально слабые гидрогели могут быть применены в медицине, робототехнике, энергетике и аддитивном производстве.

Список литературы

1. Маганарис, С. Н. и Пол, Дж. П. Механические свойства сухожилий человека *in vivo*. *J. Physiol.* (Лондон), 521, 307-313 (1999).
2. Гу, Л., Цзян, Ю. и Ху, Дж. Масштабируемые сверхпрочные волокна, похожие на паучий шелк, с использованием псевдопротеинового полимера. *Adv. Mater.* 31, 1904311 (2019).
3. Hong, S. et al. 3D-печать сильно растяжимых и прочных гидрогелей в сложные ячеистые структуры. *Adv. Mater.* 27. С. 4034-4040 (2015).
4. Xiang, C. et al. Растяжимые и устойчивые к усталости материалы. *Матер. Сегодня* 34, 7-16 (2020).

5. Huang, Y. et al. Матрицы, рассеивающие энергию, обеспечивают синергетическое упрочнение мягких композитов, армированных волокном. *Adv. Funct. Mater.* 27, 1605350 (2017).
6. Zhang, H. et al. Выровненные двух- и трехмерные структуры путем направленной заморозки полимеров и наночастиц. *Nat. Mater.* 4. С. 787–793 (2005).
7. Чжан, Х. Шаблонирование льда и сублимационная сушка для пористых материалов и их применения (Wiley-VCH, 2018).
8. Цинь, Х., Чжан, Т., Ли, Н., Конг, Х. П. и Ю, С. Х. Анизотропные и самовосстанавливающиеся гидрогели с возможностью множественного срабатывания. *Nat. Commun.* 10, 2202 (2019).
9. Mredha, M. T. I. et al. Анизотропные жесткие многослойные гидрогели с программируемой ориентацией. *Mater. Horiz.* 6. С. 1504–1511 (2019).
10. Mredha, M. T. I. et al. Простой метод изготовления анизотропных гидрогелей с идеально выровненными иерархическими волокнистыми структурами. *Adv. Mater.* 30, 1704937 (2018).
11. Вегст, У.Г.К., Бай, Х., Сайз, Э., Томсиа, А.П. и Ричи, Р.О. Биоинспирированные конструкционные материалы. *Nat. Mater.* 14. С. 23–36 (2015).
12. Sun, J.-Y. и другие. Очень эластичные и прочные гидрогели. *Nature* 489, 133–136 (2012).
13. Гонг, Дж. П., Кацуяма, Ю., Курокава, Т., Осада, Ю. Гидрогели с двойной сеткой и чрезвычайно высокой механической прочностью. *Adv. Mater.* 15, 1155–1158 (2003).
14. Ху, Х., Ватанхах-Варносфадерани, М., Чжоу, Дж., Ли, К. и Шейко, С. С. Слабая водородная связь позволяет создавать твердые, прочные, жесткие и эластичные гидрогели. *Adv. Mater.* 27, 6899–6905 (2015).
15. Лин, П., Ма, С., Ван, Х. и Чжоу, Ф. Полученный методом молекулярной инженерии гидрогель с двойными поперечными связями, обладающий сверхвысокой механической прочностью, ударной вязкостью и хорошим самовосстановлением. *Adv. Mater.* 27. С. 2054–2059 (2015).

16. He, Q., Huang, Y. и Wang, S. Hofmeister способствовали одноэтапному изготовлению пластичных и прочных гидрогелей желатина. *Adv. Funct. Mater.* 28, 1705069 (2018).
17. Lin, S. et al. Гидрогели против усталостного разрушения. *Sci. Adv.* 5, eaau8528 (2019).
18. Бай Р., Янг Дж., Морелль Х. П. и Суо З. Устойчивые к дефектам гидрогели при статических и циклических нагрузках. *Макромол. Rapid Commun.* 40, 1800883 (2019).
19. Лин, С., Лю, Дж., Лю, Х. и Чжао, Х. Гидрогели, подобные мышцам, устойчивые к усталости, полученные путем механической тренировки. *Proc. Natl Acad. Sci. USA* 116, 10244–10249 (2019).
20. Иллеперума, В.Р.К., Сан, Дж. Й., Суо, З. и Влассак, Дж. Дж. Прочные гидрогели, армированные волокном. *Extreme Mech. Lett.* 2014. Т. 1. С. 90–96.
21. Lin, S. et al. Создание жестких, прочных и эластичных гидрогелевых композитов с помощью гибридной сшивки в наномасштабе и армирования волокон на макроуровне *Soft Matter* 10, 7519–7527 (2014).
22. Кинг, Д.Р., Окумура, Т., Такахаша, Р., Курокава, Т., Гонг, Дж. П. Двойные макромасштабные сети: критерии проектирования для оптимизации прочности и ударной вязкости. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 11, 35343–35353 (2019).
23. Фан, Х. и Гонг, Дж. П. Изготовление биоинспирированных гидрогелей: проблемы и возможности. *Macromolecules* 53, 2769–2782 (2020).
24. Чжао, Х. Многоуровневая многомеханическая конструкция жестких гидрогелей: создание диссипации в эластичных сетях. *Мягкое вещество* 10, 672–687 (2014).
25. Wang, Z. et al. Эластичные материалы с высокой прочностью и низким гистерезисом. *Proc. Natl Acad. Sci. USA* 116, 5967–5972 (2019).
26. Ивасея, М., Ватанабе, М., Ямаура, К., Дай, Л. Х. и Ногучи, Х. Высокоэффективные пленки, полученные из систем PVA / Na₂SO₄ / H₂O и PVA / CH₃COONa / H₂O. *J. Mater. Sci.* 40, 5695–5698 (2005).

27. Чжан Ю. и Кремер П. С. Взаимодействие между макромолекулами и ионами: ряд Хофмайстера. *Curr. Opin. Chem. Биол.* 10, 658–663 (2006).
28. Ван де Витте, П., Дейкстра, П. Дж., Ван Ден Берг, Дж. У. А. и Фейен, Дж. Процессы разделения фаз в растворах полимеров в связи с образованием мембран. *J. Membr. Sci.* 117, 1–31 (1996).
29. Лейк, Дж. Дж. И Томас, А. Г. Прочность высокоэластичных материалов. *Proc. R. Soc. A* 300, 108–119 (1967).
30. Кинлох, А. Дж. И Янг, Р. Дж. (Ред.) Поведение полимеров при разрушении (Springer Science & Business Media, 1984).
31. Джонстон, И. Д., Маккласки, Д. К., Тан, К. К. Л. и Трейси, М. С. Механическая характеристика объемного Sylgard 184 для микрофлюидики и микротехники. *J. Micromech. Microeng.* 24, 035017 (2014).
32. Вуд, Л. А. Одноосное растяжение и сжатие в зависимости напряжения от деформации резины. *Rubber Chem. Technol.* 51, 840–851 (1978).
33. Ebrahimi, D. et al. Шелк - его загадки, как его делают и как используют. *ACS Biomater. Sci. Англ.* 1. С. 864–876 (2015).

References

1. Maganaris, C. N. & Paul, J. P. In vivo human tendon mechanical properties. *J. Physiol. (Lond.)* 521, 307–313 (1999).
2. Gu, L., Jiang, Y. & Hu, J. Scalable spider-silk-like supertough fibers using a pseudoprotein polymer. *Adv. Mater.* 31, 1904311 (2019).
3. Hong, S. et al. 3D printing of highly stretchable and tough hydrogels into complex, cellularized structures. *Adv. Mater.* 27, 4034–4040 (2015).
4. Xiang, C. et al. Stretchable and fatigue-resistant materials. *Mater. Today* 34, 7–16 (2020).
5. Huang, Y. et al. Energy-dissipative matrices enable synergistic toughening in fiber reinforced soft composites. *Adv. Funct. Mater.* 27, 1605350 (2017).

6. Zhang, H. et al. Aligned two- and three-dimensional structures by directional freezing of polymers and nanoparticles. *Nat. Mater.* 4, 787–793 (2005).
7. Zhang, H. *Ice Templating and Freeze-Drying for Porous Materials and their Applications* (Wiley-VCH, 2018).
8. Qin, H., Zhang, T., Li, N., Cong, H. P. & Yu, S. H. Anisotropic and self-healing hydrogels with multi-responsive actuating capability. *Nat. Commun.* 10, 2202 (2019).
9. Mredha, M. T. I. et al. Anisotropic tough multilayer hydrogels with programmable orientation. *Mater. Horiz.* 6, 1504–1511 (2019).
10. Mredha, M. T. I. et al. A facile method to fabricate anisotropic hydrogels with perfectly aligned hierarchical fibrous structures. *Adv. Mater.* 30, 1704937 (2018).
11. Wegst, U. G. K., Bai, H., Saiz, E., Tomsia, A. P. & Ritchie, R. O. Bioinspired structural materials. *Nat. Mater.* 14, 23–36 (2015).
12. Sun, J.-Y. et al. Highly stretchable and tough hydrogels. *Nature* 489, 133–136 (2012).
13. Gong, J. P., Katsuyama, Y., Kurokawa, T. & Osada, Y. Double-network hydrogels with extremely high mechanical strength. *Adv. Mater.* 15, 1155–1158 (2003).
14. Hu, X., Vatankhah-Varnoosfaderani, M., Zhou, J., Li, Q. & Sheiko, S. S. Weak hydrogen bonding enables hard, strong, tough, and elastic hydrogels. *Adv. Mater.* 27, 6899–6905 (2015).
15. Lin, P., Ma, S., Wang, X. & Zhou, F. Molecularly engineered dual-crosslinked hydrogel with ultrahigh mechanical strength, toughness, and good self-recovery. *Adv. Mater.* 27, 2054–2059 (2015).
16. He, Q., Huang, Y. & Wang, S. Hofmeister effect-assisted one step fabrication of ductile and strong gelatin hydrogels. *Adv. Funct. Mater.* 28, 1705069 (2018).
17. Lin, S. et al. Anti-fatigue-fracture hydrogels. *Sci. Adv.* 5, eaau8528 (2019).
18. Bai, R., Yang, J., Morelle, X. P. & Suo, Z. Flaw-insensitive hydrogels under static and cyclic loads. *Macromol. Rapid Commun.* 40, 1800883 (2019).

19. Lin, S., Liu, J., Liu, X. & Zhao, X. Muscle-like fatigue-resistant hydrogels by mechanical training. *Proc. Natl Acad. Sci. USA* 116, 10244–10249 (2019).
20. Illeperuma, W. R. K., Sun, J. Y., Suo, Z. & Vlassak, J. J. Fiber-reinforced tough hydrogels. *Extreme Mech. Lett.* 1, 90–96 (2014).
21. Lin, S. et al. Design of stiff, tough and stretchy hydrogel composites via nanoscale hybrid crosslinking and macroscale fiber reinforcement. *Soft Matter* 10, 7519–7527 (2014).
22. King, D. R., Okumura, T., Takahashi, R., Kurokawa, T. & Gong, J. P. Macroscale double networks: design criteria for optimizing strength and toughness. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 11, 35343–35353 (2019).
23. Fan, H. & Gong, J. P. Fabrication of bioinspired hydrogels: challenges and opportunities. *Macromolecules* 53, 2769–2782 (2020).
24. Zhao, X. Multi-scale multi-mechanism design of tough hydrogels: building dissipation into stretchy networks. *Soft Matter* 10, 672–687 (2014).
25. Wang, Z. et al. Stretchable materials of high toughness and low hysteresis. *Proc. Natl Acad. Sci. USA* 116, 5967–5972 (2019).
26. Iwaseya, M., Watanabe, M., Yamaura, K., Dai, L. X. & Noguchi, H. High performance films obtained from PVA/Na₂SO₄/H₂O and PVA/CH₃COONa/H₂O systems. *J. Mater. Sci.* 40, 5695–5698 (2005).
27. Zhang, Y. & Cremer, P. S. Interactions between macromolecules and ions: the Hofmeister series. *Curr. Opin. Chem. Biol.* 10, 658–663 (2006).
28. van de Witte, P., Dijkstra, P. J., Van Den Berg, J. W. A. & Feijen, J. Phase separation processes in polymer solutions in relation to membrane formation. *J. Membr. Sci.* 117, 1–31 (1996).
29. Lake, G. J. & Thomas, A.G. The strength of highly elastic materials. *Proc. R. Soc. A* 300, 108–119 (1967).
30. Kinloch, A. J. & Young, R. J. (eds) *Fracture Behaviour of Polymers* (Springer Science & Business Media, 1984).

31. Johnston, I. D., McCluskey, D. K., Tan, C. K. L. & Tracey, M. C. Mechanical characterization of bulk Sylgard 184 for microfluidics and microengineering. *J. Micromech. Microeng.* 24, 035017 (2014).
32. Wood, L. A. Uniaxial extension and compression in stress-strain relations of rubber. *Rubber Chem. Technol.* 51, 840–851 (1978).
33. Ebrahimi, D. et al. Silk – its mysteries, how it is made, and how it is used. *ACS Biomater. Sci. Eng.* 1, 864–876 (2015).

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 4-го курса лечебного факультета Воронежского государственного медицинского университета им. Н.Н. Бурденко

УДК: 664:614.3

**PREPARATION OF NANOPOWDERS FROM PLANT RAW MATERIALS
BY HYPERRESONANCE GRINDING**

*S. Sokol, M. Fedorin, O. Figovsky**

Department of Science, Technology and Education of the World Alliance

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

Method of hyper-resonance desparation was applying for producing four types of organic nanopowders. We have discussed arias of application of such nano-powders.

Keywords: nanopowders of natural products, hyper resonance dispersion, application of nanopowders from vegetable raw materials

**ПОЛУЧЕНИЕ НАНОПОРОШКОВ ИЗ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ
МЕТОДОМ ГИПЕРРЕЗОНАНСНОГО ИЗМЕЛЬЧЕНИЯ**

*С. Сокол, М. Федорин, О. Фиговский**

Департамент науки, технологий и образования Альянса Народов Мира

**Адрес для переписки: Фиговский Олег, E-mail: figovsky@gmail.com*

Предложен метод получения нанопорошков – продуктов из растительного сырья с использованием гиперрезонансного диспергатора. Обсуждены результаты нанодиспергирования продуктов на примере виноградной косточки, грибов Рейша, амаранта и овса. Показана перспективность применения природных нанопорошков в качестве биологически активных добавок.

Ключевые слова: нанопорошки природных продуктов, гиперрезонансное диспергирование, применение нанопорошков из растительного сырья

Obtaining nano-powders of organic products: polymers and agrarian products is one of the most important tasks of modern nanotechnology. The main method of obtaining such powders is dispersion [1]. A review of dispersion methods of organic polymers and products was outlined in [2]. Using the principles of abrasive vortex dispersion, a technology was developed which provides obtaining organic particles of 900-1300 nano-meters in size [3]. Subsequent regrinding by the piezoelectric method made it possible to increase the dispersibility of organic nano-powders by 10-15%. Similar results were obtained by Japanese researchers [4]. Consequently, in order to grind plastic substances such as organics, it is necessary to apply a completely different principle of influencing the matter to be grinded.

To grind plastic organic substances, it is necessary to apply a completely different principle of impact on the matter to be grinded, for example, using the principles of hyper-resonance, described earlier in the work on the wave theory of the strength of polymers [5]. Nano-powders of 4 kinds of organic products were obtained using the original hyper-resonance dispersant; tests of which confirmed the possibility of obtaining powders with a dimension less than 500 nm - see Table.

Experimental dispersion data

Substance	first common size	second common size	Energy consumption per 1 kg of substance
Grape seed	244.3 nm \ 93.1%	11.25 nm \ 6.9%	7 kW / kg
Reishi mushroom	197.5 nm \ 70.06%	143.3 nm \ 29.7%	8 kW / kg
Amaranth	288.9 nm \ 100%	0.000	5 kW / kg
Oats	482.8 nm \ 97.36%	467.6 nm \ 2.64%	8 kW / kg

As can be seen from Table, for the first time showed the possibility of obtaining nano-powders of organics on the example of 4 types of products with sizes less than 500 nm, and in most cases less than 300 nm.

Grape seed nano-powder is mainly used in medicine as a remedy for varicose veins and has powerful antihistamine and antiparasitic effects [6].

Reishi mushroom nano-powder contains trace elements (especially high levels of germanium), organic acids, polysaccharides, coumarins, vitamins, phytoncides. The most important compounds of the mushroom are triterpenes, polysaccharides, ganodermic acids and germanium. It is these compounds are responsible for the therapeutic properties of the mushroom as a means to enhance immunity and suppress the development of tumors of different origin, increasing the oxygen saturation of the blood. It also helps to normalize blood pressure, lower cholesterol levels, prevents the formation of blood clots [7].

Academician N.V. Vavilov predicted that amaranth will be the main cereal crop of the XXI century. Amaranth nano-powder is easily digestible, perfectly balanced protein and proteins, so it can be actively used in the diet of athletes to increase muscle mass. It contains vegetable fiber, which improves intestinal function, promotes weight loss and cleansing of the intestines, Amaranth Nano-Powder is included in children's and therapeutic foods [8].

Consumers of nano-oat powder have the highest BMI (healthy food index) and lower body weights, waist circumference, and body mass indexes. Use of such oat powder, due to the presence of dietary fiber and polyphenols - avenatramides prevents the incidence of colorectal cancer. This nano-powder is especially widely used in cosmetics since it performs many functions: it is an anti-inflammatory component, an astringent, a softening agent, and a protective element that promotes skin regeneration after injuries (restores the protective barrier of the epidermis); it also provides the skin with essential moisture, has antioxidant properties - inhibits the development of oxidative stress induced by ultraviolet radiation [9].

Research has now begun on nano-dispersion of engineering thermoplastics, particularly fluoroplastics.

References

1. Figovsky O., Beilin D. Green Nanotechnology. Pan Stanford Publisher, 2017, 538 p.

2. Gryaznov I., Figovsky O. A new technology for polymer powders // Nano-technology in Construction, Vol. 7, No. 5, 2015. P.20-53. DOI: 10.15828/2075-8545-2015-7-5-20-45.
3. US Patent 8,485,456. July 16, 2013.
4. WO Patent application 2013/168437. November 14, 2013.
5. Figovsky O. Increasing the protective properties of nonmetallic corrosion-resistant materials // Journal of the D.I. Mendeleev All-Russian Chemical Society, Vol. 33, No. 3, 1998. P. 31-36.
6. Karamatov I., Abduvokhidov A. Therapeutic properties of grape seeds (review) // Biology and integrative medicine, No. 1, 2018. P. 49-86
7. Wasser S., Weis A. Medicinal Mushrooms. Reishi Mushroom (*Ganoderma lucidum* (Curtis: Fr.) P. Karst. - Haifa University, 1997. 39 p.
8. The Oxford Companion to Food / Alan Davidson, Tom Jaine. - Oxford University Press, 2014. 960 p.
9. Medical Herbalism / David Hoffman. - Healing Arts Press. 2003. 672 p.

Сокол Сергей – сотрудник Департамента науки, технологий и образования Альянса Народов Мира

Федорин Михаил – сотрудник Департамента науки, технологий и образования Альянса Народов Мира

Фиговский Олег – глава Департамента науки, технологий и образования Альянса Народов Мира

УДК 691.175.664

**ОБ ИЗОБРЕТЕНИЯХ ОЛЕГА ФИГОВСКОГО,
СДЕЛАННЫХ В СССР**

А.З. Штейнбок

Ассоциация изобретателей Израиля, Израиль, 34750, г. Хайфа, ул. Шимкина, 3а

Олег Львович Фиговский - академик, автор более 500 изобретений в различных областях науки, признан одним из ведущих изобретателей мира. Часть его изобретений, созданных в СССР, не были опубликованы. Настоящая статья посвящается некоторым из них и подчеркивает его креативность и разносторонность.

Ключевые слова: защитный слой, противокоррозионная защита, антикоррозионная композиция защита, защита бетона, защита труб, вулканизаторы, слоистый материал, композитные материалы

**ABOUT THE INVENTIONS OF OLEG FIGOVSKY,
MADE IN THE USSR**

A. Steinbock

Israeli Association of inventors, 3a Shimkin street, Haifa, 34750, Israel

Oleg Lvovich Figovsky - academic, author of over 500 inventions in various fields of science, known as one of the world's leading inventors. Some of his inventions, created in the USSR, have not been published. This article focuses on some of them, highlighting his creativity and versatility.

Keywords: protective layer, anticorrosive protection, anticorrosive composition protection, concrete protection, pipe protection, vulcanizers, laminated material, composite materials

Статья посвящена одной из сторон научного творчества профессора Фиговского Олега Львовича, почетного профессора Воронежского государственного технического университета, автора журнала «Химия, физика и механика материалов». Она конкретизирует и продолжает тему статьи [1].

Академик Олег Фиговский является главой департамента науки, технологий и образования Альянса народов мира; так имеет не только много научных работ, том числе монографий и энциклопедий, но признан одним из ведущих изобретателем мира, награждённым IFIA призом «Golden Angel» и Presidential Green Chemistry Awards (США) за создание более 500 изобретений, из которых более 300 нашли промышленное применение. О нескольких последних из них было рассказано в статье Александра Лейкина [2].

Однако созданные ранее в СССР им изобретения в основном ранее не публиковались и малоизвестны кругу учёных и инженеров. Некоторым этим изобретениям и посвящена настоящая статья.

Так в изобретении (SU 1167862) описан способ изготовления композиционного материала каркасного типа, когда каркас образовывался щебнем, скреплённым хлорсульфированным полиэтиленом с последующим заполнением каркаса полимерраствором на основе фурановых олигомеров. Полученный материал обладает высокой прочностью при изгибе и стойкостью в щелочных растворах.

В изобретении (SU 399186) предложена наполненная композиция для монолитных покрытий полов с повышенной радиационной стойкостью и пожаробезопасностью на основе глицидилхлорполиолов, аминифенольного отвердителя и баритового наполнителя. Композиция предназначена для предприятий радиохимической промышленности.

Согласно изобретению (SU 1205546) создано многослойное антикоррозионное покрытие, включающее металлизационный алюминиевый слой (120-

200 мкм), грунтовочный фторлонэпоксидный слой, содержащий смесь ингибиторов (50-70 мкм) и покровной фторлонэпоксидный слой (120-130 мкм). Такое покрытие обладает повышенными защитными свойствами в горячих кислотных средах.

Новый слоистый материал описан в изобретении (SU 1120600), включает слой фаолита, слой стеклопластика, второй слой фаолита, второй слой стеклопластика, третий слой фаолита и слой высокомодульного стеклопластика на основе резольной фенолформальдегидной смолы, модифицированной полифениленполиизоцианатом. При динамических нагрузках от собственного веса изделия при строповке по линейной и цилиндрической образующим предложенный слоистый материал выдерживает испытания на динамические нагрузки и селективно повышает его химическую стойкость. Предлагаемый слоистый материал рекомендуется для изготовления элементов царггазоотводящих стволов вытяжных башен и цилиндрического оборудования диаметром до 12 метров в производствах минеральных удобрений, чёрной и цветной металлургии.

Ещё более стойкий в плавиковой кислоте слоистый материал согласно изобретению (SU 1173648) получен на основе углеродной ткани, пропитанной раствором эпоксидной смолы в фуриловом спирте с добавлением порошка $Al_2O_3 \times AlF_3$. В изобретении впервые для углепластиков был использован принцип «позитивной коррозии», выдвинутый акад. Олегом Фиговским.

Композиция для противокоррозионных покрытий согласно изобретению (SU 1106169) с высокой стойкостью к действию растворов аммиака и его солей включает эпоксидную смолу и сланцевую смолу – продукт конденсации фракций сланцевых смол фурфуриловым спиртом и гексаметилентетрамином, а в качестве отвердителя продукт конденсации диэтилентриамин с бутилметакрилатом.

В изобретении (SU 1110783) описаны замещённые циклогексилциклокарбонаты в качестве мономеров для синтеза неизоцианатных полиацетальуретанов. По сравнению клеем «Ацетур» клеи с использованием таких мономеров имеют лучшие адгезионные показатели и применяются для склеивания полиэтиленовых плёнок.

Способ защиты бетона от коррозии по изобретению (SU 520005) предполагает нанесение не менее 3 слоёв: первого из 100% эластомера холодной вулканизации, второго из полипропиленовой ткани, пропитанной стирольным раствором диметакрилата полиглицидилдиана с отвердителем и третьего слоя из полипропиленовой ткани, пропитанной ненасыщенной полиэфирной смолой «Слокрил-1» с отвердителем, с последующим слоем смолы «Слокрил-1» с отвердителем и наполненной 2% порошкообразного поликарбоната. Способ рекомендуется для защиты бетонных очистных сооружений, аппаратов Дора и другой аппаратуры предприятий целлюлознобумажной промышленности.

Оригинальный способ защиты бетона от коррозии, согласно изобретению (SU 987986), включает пропитку бетона водным раствором эпоксидной диметилгидантоиновой эпоксидной смолы, аминафенольного отвердителя и натриевой соли нафталинформальдегидной смолы и нанесением через 20-50 часов слоя отверждаемой эпоксидной композиции. Данный способ обеспечивает высокую ударную стойкость монолитного облицовочного слоя при защите от коррозии технологического оборудования и строительных конструкций.

Полимерная антикоррозионная композиция (SU 1253121) на основе борсодержащей эпоксидной смолы (продукт конденсации алкилрезорциновой эпоксидной смолы с оксифенильным эфиром борной кислоты), сланцевого феноламинного модификатора (продукт конденсации сланцевых смол с гексаметилентетраамином) и аминного отвердителя имеет меньшее время отверждения при низких температурах, что важно для ремонтных работ в атомной и химической промышленности.

Для повышения маслостойкости монолитных эпоксидных полов предлагается (SU 1361932) использовать в качестве модификатора окисленный скипидар, а в качестве отвердителя продукт взаимодействия гексаметилендиамина с алифатической эпоксидной смолой, модифицированный моноизоцианатом на основе толуилендиизоцианата и 2-этилгексанола. Такие монолитные маслостойкие полы имеют повышенную межслойную адгезию и применимы для предприятий машиностроения и автозаправочных станций.

Устройство для формования криволинейных стеклопластиковых труб (SU 1360053), интересно тем, что снабжено механизмом изменения шпуль продольных лент, выполненным в виде клиновидных элементов, размещённых между держателями шпуль продольных лент, установленных вместе с ними в неподвижной кольцевой составляющей, и средством слежения за изменением кривизны изделия, выполненным в виде роликов, закреплённых на подпружиненных штоках, установленных в неподвижных радиальных направляющих, причём каждый шток ролика, его неподвижная направляющая и клиновидный элемент имеют тяги, соединённые в общий шарнир. Это обеспечивает при намотке различных по форме участков трубы (вогнутых или выпуклых) смещение продольных лент в зависимости от кривизны поверхности оправки.

Состав для покрытия по изобретению (SU 1277600) содержит жидкий линейный полибутадиен, порошкообразную серу, ускорители серной вулканизации и технический углерод. Состав готовят следующим образом:

- серу, ускорители вулканизации и половину расчётного количества низкомолекулярного полибутадиена перемешивают в ламинарном смесителе в течение 1-1,5 часов при комнатной температуре;

- затем добавляют технический углерод и смесь перемешивают в виде густой пасты в течении 1,5 часов;

- далее в смеситель 2-3 порциями добавляют вторую часть низкомолекулярного полибутадиена и после каждой порции перешивают смесь в течении часа;

- окончательную гомогенизацию состава ведут в течение 2-3 часов.

Состав наносится на поверхность защищаемого металлического оборудования слоем 2-3 мм и вулканизуется за один цикл 4-5 часов при температуре 150 оС. Эбонитовые покрытия из данного состава обладают высокой химической стойкостью в серной и соляной кислотах и едком натрии и имеют прочность при растяжении 26-29 МПа.

Слоистый материал для бионических конструкций согласно изобретению (SU 11140338) содержит два наружных слоя из композиционного материала и

средний прерывистый слой из высокомодульного материала, причём наружный слой выполнен из хлорсульфополиэтиленового стеклопластика, а другой – из пластифицированной поливинилхлоридной плёнки, армированный нетканой сеткой из стеклоровинга; средний прерывистый слой выполняется из листовой стали или высокопрочной фанеры, причём в местах прерывистости наружные слои скреплены полиуретановым клеем. Слоистый материал предназначен для быстровозводимых строительных конструкций в экстремальных погодных условиях Арктики.

Способ получения комбинированного металлизационно-полимерного покрытия защищён авторским свидетельством (SU 1279229). Способ включает нанесение газо-термическим методом слоя хромоникелевой стали, пропитку этого слоя 75-80% фурано-эпоксидным лаком, отверждаемым алифатическим диамином и нанесения 2-3 слоёв фуранового лака кислотного отверждения с армированием первого слоя углеродной тканью. Способ обеспечивает долговременную защиту при эксплуатации в горячей соляной кислоте и смесях её с серной и плавиковой кислотами.

Состав для покрытий, согласно изобретению (SU 1282534), включает смесь оксидов алюминия, меди и кадмия, метилцеллюлозы, латекс натурального или синтетического каучука, серу, оксид цинка и диэтилдитиокарбомат цинка. Покрытие выполняют 10-12 слоёвым с послойной сушкой при 25 оС. Используется для защиты технологического оборудования в средах производства экстракционной фосфорной кислоты.

Стеклопластик для облицовки строительных конструкций и технологического оборудования с увеличенной стойкостью в жидких неорганических средах (SU 1058193) выполняется на основе химически стойкого терморезистивного ненасыщенного полиэфирного связующего, отверждаемого редокс-системой с гелеклеточным слоем на основе того же связующего, наполненного тонкодисперсными порошками, выбранными из группы, включающей кислый фосфат меди и силикат железа, или окись меди, окись марганца и окись ванадия, или металлического висмута и оксида висмута 5-20% от массы связующего. По-

рошкообразный наполнитель образует с проникающей средой систему неорганического клея-цемента, взаимодействующего с проникающей кислотой или щёлочью и имеющего после отверждения прочность при сжатии до 40 МПа. Стеклопластик имеет высокую стойкость в 30% NaOH и 30% KOH, в горячей 37% фосфорной кислоте и 20% азотной кислоте и используется на производствах минеральных удобрений, чёрной и цветной металлургии.

Способ защиты от коррозии бетонных и металлических поверхностей (SU 671393) путём последовательного нанесения бутил-каучуковой мастики, наполненной дисперсным углеродным материалом, облицовочного слоя на основе эпоксидно-фуранового полимерраствора (отвердитель: изометилтетрагидрофталевый ангидрид), или футеровку шлакоситалловой плиткой на замазке из полиэфирной смолы ПН-15, или футеровку кислотоупорным кирпичом на силикатной замазке с расшивкой швом замазкой Арзамит-5; после чего через каучуковый слой пропускают электрический ток мощностью 400-650 ватт/кв. метр в течении до 12 часов. Данный способ защиты от коррозии особенно эффективен при ремонтных работах или при производстве противокоррозионных работ при низких температурах в районах Сибири, Дальнего Востока и Крайнего Севера.

В изобретении (SU 707258) описан способ получения эпоксициклокарбонатных смол, ставший прообразом получения олигомеров – сырья для неизоцианатных полиуретанов – нового класса сетчатых полимеров. Способ основан на обработке эпоксидных бис- и три- функциональных олигомеров углекислым газ при 120-135°C и давлении 3.5-15 атм в присутствии солянокислого гидразина. Реализация способа за счёт сокращения технологического цикла и изменения аппаратного оформления позволило значительно снизить стоимость получения таких смол. Описано получение оксиароматических эфиров замещённых карбаминовых кислот (SU 722032) по реакции между ариленциклокарбонатами и ароматическими аминами при температуре до 100°C. Эти соединения используются как транквилизаторы, а их синтез позволяет исключить работу с ток-

сичными изоцианатами и хлорформиатами и повышает выход целевого продукта.

Способ устройства полов для атомных электростанций, обладающих высокой износо- и радиационной стойкостью и десорбируемостью (SU 1184302), включает грунтовку цементно-песчаной стяжки водным раствором ацетоформальдегидной смолы с добавлением полиэтиленполиаминов и динатрийметилен-бис-нафталин сульфата. Кроме атомных электростанций способ найдёт применение при производстве приборов и медицинских препаратов, где имеются повышенные требования к чистоте и беспыльности и стойкости к ударным воздействиям.

Способ вулканизации хлорсульфополиэтилена по изобретению (SU 348069) основан на применении в качестве вулканизирующего агента продукта конденсации фенолов, формальдегида и алкиламинов (основания Маниха). Это позволило получать прозрачные эластичные вулканизаты высокой химической стойкости.

Стыковое раструбное соединение трубчатых элементов строительных конструкций из термопластов, бронированных стеклопластиком (SU 440922), допускающее взаимное смещение элементов по оси соединения. Достигается это тем, что поверхность закладного конца одного из трубчатых элементов покрыта фторопластовой плёнкой, а на внутреннюю поверхность раструбного конца другого элемента нанесён слой эпоксидной смолы в активном растворе, при чём раструбный зазор под тиоколовым заполнением перекрыт стекложгутом, а внутренние поверхности закладного и раструбного элементов соединены между собой компенсатором. Данное стыковое соединение обеспечивает долговечность конструкций в условиях значительных деформаций и агрессивных воздействий.

Однокомпонентный клей для ПВХ-покрытий на судах и железнодорожном транспорте (SU 456539) состоит из изоцианатного преполимера, азотсодержащего полиола, касторового масла, изоцианатного преполимера, сополимера окиси пропилена с тетрагидрофураном и обезвоженного органического

растворителя. Клей обеспечивает в 3 раза меньшие внутренние напряжения при плоском напряжённом состоянии (определено по отражению ультразвуковых волн при критическом угле падения) и обеспечивает более 10-кратное увеличение прочности при расслаивании после 180 суток пребывания в 5% гидроокиси кальция и в горячей воде.

Состав для противокоррозионных покрытий для алюминиевых сплавов (SU 770145) на основе эпоксидной диановой смолы и карбоксинитрозофторкаучука, отверждаемый трис-(диметиламинометил)резорцином имеет пониженную температуру отверждения при повышенной стойкости в горячей серной кислоте. Состав рекомендуется для ремонтных работ в авиации.

В изобретении (SU 1455679) приводится полимерная композиция для защитных футеровок и бипластмасс на основе поливинилиденфторида или сополимера винилиденфторида с тетрафторэтиленом с дополнительным введением смеси окислов магния и бериллия. Её использование существенно повышает стабильность адгезионной связи футеровок и бипластмасс в минеральных кислотах.

Способ получения покрытий для обратной гидроизоляции бетонных подземных сооружений (SU 1455442) включает нанесение специального грунта на основе смеси полиизоцианата и тетрафурфурилоксисилана по влажному бетону и последующее нанесение через 35-55 минут эпоксидной композиции. Оценку долговечности покрытий производили по обобщённой функции желательности, что выявило высокую эффективность способа для защиты бетонных подземных коллекторов и сооружений.

В настоящем кратком обзоре приведена только малая часть исторических изобретений академика Олега Фиговского, но данная публикация даёт возможность оценить его креативность и разносторонность.

Список литературы

1. Рудаков О.Б., Панфилов Д.В., Садыков С.О. Профессору Фиговскому Олегу Львовичу - 80 лет. Творческий путь ученого // Химия, физика и механика материалов. 2020. № 1 (24). С. 5-15.

2. Leykin A. Novel inventions of academician Oleg Figovsky // Инженерный вестник Дона. 2017. №1 (http://www.ivdon.ru/uploads/article/pdf/IVD_53_Leykin.pdf_c3cb5ec401.pdf).

Referens

1. Rudakov O.B., Panfilov D.V., Sadykov S.O. Professoru Figovskomu Olegu L'vovichu - 80 let. Tvorcheskij put' uchenogo // Himija, fizika i mehanika materialov. 2020. № 1 (24). S. 5-15.

2. Leykin A. Novel inventions of academician Oleg Figovsky // Inzhenernyj vestnik Dona. 2017. №1 (http://www.ivdon.ru/uploads/article/pdf/IVD_53_Leykin.pdf_c3cb5ec401.pdf).

Штейнбок Аркадий Залманович – член Ассоциации изобретателей Израиля, начальник департамента Альянса Народов Мира, лектор колледжа Шенкарь (Израиль)

ПРЕПОДАВАТЕЛЬ ДОЛЖЕН ЛЮБИТЬ СТУДЕНТОВ...



Барсукова Лариса Георгиевна – кандидат химических наук, доцент кафедры химии ВГАСУ. Кандидатскую диссертацию, посвященную вопросам синтеза медицинских препаратов (антикоагулянтов крови), защитила в 1971 году в Воронежском государственном университете. Общий трудовой стаж 50 лет, в Воронежском государственном архитектурно-строительном университете работала с 1970 по 2014 годы. Имеет более 140 научно-методических публикаций.

Накануне 80-летнего Юбилея мы встретились с Л.Г. Барсуковой, чтобы поговорить о её жизненном пути, о работе преподавателя химии и о взглядах на преподавания химии в техническом вузе. Безусловно, она мой любимый преподаватель Химии, работавший на нашей кафедре. Будучи начинающим преподавателем, я посещала все её лекции и по общей химии, и особенно по органической химии. Её лекции слушались на одном дыхании и были похожи на поэзию! Общение с ней всегда очень эмоциональное, а разговор у нас с Ларисой Георгиевной получился очень душевный и увлекательный.

Ольга Владимировна Артамонова (О.В.): Лариса Георгиевна, расскажите для начала немного о себе, где вы родились, как складывалась ваша жизнь в сложные военные и послевоенные годы?

Лариса Георгиевна (Л.Г.): Родилась я перед самой войной 7 февраля 1941 г. в селе Касторное Курской области. Военные годы я практически не помню, в памяти только постоянное перемещение на поездах, т.к. мой папа был железнодорожник, и мы постоянно переезжали. Хорошо себя помню, когда мы уже переехали в г. Воронеж это был 1946 г. и нам дали маленькую комнатку в рабочем общежитии на втором этаже. Хорошо помню наши детские игры, вокруг было много ребятишек и мы играли на железной дороге, на рельсах, в ва-

гонах. А вот ещё, что я помню ужасное из своего детства, так это нашествие крыс на город. Мне даже очень часто сняться сны, что я бегу от этих крыс, а они по рельсам за мной, причем большой ордой. Это очень страшно! Я помню, что когда мама уходила из дома и оставляла меня одну, то я залезла на высокий подоконник, а внизу было много крыс, а я сижу в ужасе, и смотрю на них. Потом на всю жизнь осталось это ощущение ужаса, даже при виде одной крысы.

Я училась с удовольствием в школе № 9 г. Воронежа, это была одна из лучших школ города, закончила её с золотой медалью и сразу поступила в ВГУ на химический факультет вечернее отделение и работала два года на железной дороге электриком (заряжала батареи в электроцехе), работа была посменная в четыре смены. А потом меня перевели на дневное отделение химического факультета, мне сразу удалось сдать сессию на все пятерки и мне назначили повышенную стипендию. Я окончила университет и стала работать в Институте прикладной химии ВГУ в лаборатории хроматографических и сорбционных процессов, а потом я поступила в аспирантуру и успешно защитилась.

О.В.: Когда Вы начали работать на кафедре химии ВИСИ?

Л.Г.: Я начала работать на кафедре химии ещё до защиты кандидатской диссертации. На кафедре в те годы преподавали не только общую, но и аналитическую, органическую, физическую, коллоидную химию, причём в большом объёме, для студентов химико-технологической специальности «Химическая технология керамики». Кафедра была настоящим химическим факультетом в миниатюре, а поэтому квалификация преподавателей требовалась соответствующая. На кафедру искали органика и мне предложили место. Я начинала преподавать органическую и коллоидную химию. О.В. Нейман заложила очень хорошие методические основы учебного процесса, а требования к проведению занятий были едиными, обсуждались и совершенствовались.

О.В.: По вашему мнению, какие черты характера нужно в себе воспитывать, что быть хорошим преподавателем?

Л.Г.: Главное быть открытым, доступным, честным. Вот честность для меня это важнейшее качество с рождения до смерти, терпеть не могу предате-

лей! Я всегда со студентами жила одной жизнью. Иногда мне говорят: «Она его невзлюбила!», а мне это не понятно, как можно студента невзлюбить?

О.В.: А Вы всегда любили студентов? И даже плохих?

Л.Г.: Да, я всегда любила студентов! И даже плохих. И даже когда они мне дерзили, я всегда пыталась выяснить почему? Вот он мне говорит какую-нибудь гадость, а я ему говорю: «Что случилось? У тебя какие-то неприятности?» И знаешь, они мне почти сразу начинают рассказывать и про свои трудности, и про своих любимых, и что у них с родителями происходит.

О.В.: То есть, преподаватель должен быть филантропом в широком смысле этого слова, любить людей – студентов?

Л.Г.: Да, именно, он должен любить людей, вот именно всяких! И стараться делать их хорошими, открытыми, честными и т.д.

О.В.: Очень интересно, а как правильно учить студента химии. Какие методики Вы использовали для обучения студентов? Я прекрасно помню, что студенты Вас очень любили и шли на Ваши занятия с удовольствием! А ещё, все знали, что если ты учился у Барсуковой, то ты химию знаешь 100%! Как вы это делали Лариса Георгиевна?

Л.Г.: Если честно я не знаю, как я это делала!

Во-первых, конечно я пыталась с ними говорить доступным языком, и говорить о Химии не как о какой-то великой науке, а как о фундаменте нашей жизни. Химия это все, что нас окружает, она вхожа буквально в каждый дом, это то с чем мы живем постоянно. Мне кажется, Химия это основа всего! Поэтому это нужно полюбить.

Во-вторых, конечно нужно самому преподавателю, очень хорошо знать свой предмет, а главное очень его любить. Вот представляешь, ко мне приходили студенты на практические занятия, которые длились по 6 часов, представляешь какая ему «каторга», если он не любит этот предмет или преподавателя! Поэтому нужно научить студента относиться к этому предмету с любовью, тогда он не заметит, как прошли эти 6 часов. Он будет идти на занятия с радостью, т.к. он будет думать: «Вот сейчас я пойду на Химию, и мы там будем делать, что-то новое и интересное».

О.В.: С преподаванием, ясно, главное любовь! К Студенту, к своему предмету, к Химии. Но помимо Химии, я знаю, что вы очень любили ещё одну дисциплину «Концепции современного естествознания», которую мы с Вами совместно поставили на нашей кафедре, и которую я сейчас читаю, к сожалению, только для бакалавров, обучающихся по направлению «Реклама и связь с общественностью».

Л.Г.: Я думаю, что это очень важная и интересная дисциплина. Она позволяет образовывать студентов вообще, а главное именно она дает студентам понять, что Химия это что-то большее, чем просто наука. Именно эту дисциплину, с её философским началом, нужно преподавать для всех специальностей в техническом Вузе. И здесь, мне хотелось бы сделать Вам комплимент, при подготовке и разработке этого курса, вы понимали меня с полуслова, как ни кто другой. Мне было очень легко и интересно с Вами работать над учебно-методическими материалами, посвященными этому курсу.

О.В.: Лариса Георгиевна, а Вам удавалось сочетать преподавательскую и научно-исследовательскую деятельность в вузе?

Л.Г.: Сочетать удавалось, но делать это сложно. Сначала у меня были интересы в области медицинской химии, но постепенно интересы сместились в область строительных материалов. Я очень старалась разобраться в проблемах строительного материаловедения, и прежде всего, это было связано с модифицированием цементных систем различными органическими и поверхностно-активными добавками (суперпластификаторами), полимерами. Я сотрудничала с кафедрой железобетонных конструкций, в частности с Золотухиным С.Н (прим. ныне Кафедра строительных конструкций, оснований и фундаментов), с кафедрой вяжущих веществ и материалов с Перцевым В.Т. и Власовым В.В. и другими (прим. ныне Кафедра технологии строительных материалов, изделий и конструкций). Началось все с того, что они приносили мне свои экспериментальные результаты и просили объяснить, почему у них происходят те или иные явления и процессы, и у меня получалось им это объяснить и самой в этом разобраться.

О.В.: Лариса Георгиевна для Вас, что было главное в работе на кафедре учебная, методическая или научная деятельность?

Л.Г.: Свою деятельность на кафедре я, прежде всего, оцениваю по своим отношениям со студентами. Я их любила, они были для меня всегда главным! И мне кажется, они это чувствовали. И если я сейчас о чем-то вспоминаю и хочу что-то повторить, то это именно работу со студентами. Я и теперь, иногда иду по улице, и они продолжают со мной здороваться, причем всегда называют меня по имени: «Здравствуйте, Лариса Георгиевна!» Как бы подчеркивая, что они меня хорошо помнят, как преподавателя. Помню, ещё одного студента, который очень не любил химию, и не хотел ей заниматься (особенно органической химией), но все-таки выучил. Благополучно закончил институт, отправился на работу на Дальний Восток, потом приехал в отпуск, пришел ко мне повидаться и говорит: «Лариса Георгиевна, вы не поверите, кем я теперь работаю, главным инженером на маслозаводе! Это сплошная органика! Я Вас каждый день вспоминаю!». Это очень забавно и мне приятно.

Вот с преподавателями в университете мне не всегда удавалось найти общий язык. Мне кажется, они меня не всегда понимали. В науке, пожалуй, я не реализовала свой потенциал, не сложилось. А вот со студентами у меня получалось всегда, и найти общий язык, и научить их Химии. Помню, я преподавала на факультете инженерных систем и сооружений, студенты слабые и двоек я ставила много, декан факультета меня ругал, что я снижаю успеваемость. И вот на факультете провели опрос среди студентов на лучшего преподавателя факультета, и опрос показал, что я лучший преподаватель. Мне это было очень приятно! Это лучший комплимент! После этого ко мне все стали относиться очень уважительно.

И вообще, мне кажется, очень важно быть уважаемым преподавателем. Это складывается из многих факторов: из знаний и умений преподавателя своего предмета, которые он передает студентам; из его моральных качеств; из его душевных качеств.

О.В.: Расскажите о своей жизни после завершения работы на кафедре.

Л.Г.: Сначала ко мне приходили заниматься химией школьники и студенты, я с удовольствием давала частные консультации. Уделяю много времени внуку Георгию, мне хочется, чтобы он учил стихи, читал, имел свое мнение к предмету. Потом стала больше времени уделять своим увлечениям. Я со студенчества хожу в филармонию, сейчас у меня всегда абонемент на целый год, очень люблю театр, посещаю обязательно Платоновский фестиваль искусств.

О.В.: Лариса Георгиевна, я вижу на Вашем столе много книг и знаю, что вы всегда очень много читали, а какие книги Вы сейчас читаете?

Л.Г.: Вот сейчас я читаю потрясающую книгу Ольги Рожнёвой «Полынь скитаний» и переосмысливаю свою жизнь; ещё мне очень нравится Лев Гумилев (прим. у Л.Г. полное собрание его сочинений), его книги действительно несут людям знания!

В заключении, хотелось отметить, что Лариса Георгиевна очень скромный, умный и эмоциональный человек. Беседа с ней убеждает, что работа это большая часть жизни, которая в её случае строилась на любви. И вероятно необходимо иметь большое любящее сердце, чтобы делать её приятной не только для себя, но и для студентов, которые начинали любить и учить дисциплину «Химия» благодаря ей. Преподаватели нашей кафедры научились у Ларисы Георгиевны умению создавать четкую концепцию по каждой теме занятий и умело доносить её до студентов, писать методические указания и учебные пособия понятным любому студенту языком, разбираться очень глубоко в частных научных проблемах строительного материаловедения. А главное, это её яркому эмоциональному общению и готовности познавать новое и интересное.

Л.Г. Барсукова, О.В. Артамонова

Научное издание

ХИМИЯ, ФИЗИКА И МЕХАНИКА МАТЕРИАЛОВ

Выпуск № 1 (28), 2021

Научный журнал

В авторской редакции

*Дата выхода в свет: 09.04.2021.
Формат 60×84 1/8. Бумага писчая.
Усл. печ. л. 16,4. Уч.-изд. л. 14,9.
Тираж 500 экз. Заказ № 70
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