Stroitel'nye Materialy [Construction Materials]

ISSN 0585-430X

СТРОИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ®

№1-2

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ И ПРОИЗВОДСТВЕННЫЙ ЖУРНАЛ ИЗДАЕТСЯ С 1955 г. WWW.RIFSM.RU ЯНВАРЬ-ФЕВРАЛЬ 2018 г. (756)

25 ЛЕТ В РОССИИ
JAHRE IN RUSSLAND

КНАУФ в каждой стране особенный: здесь трудятся граждане страны, здесь добывается местное сырье, здесь работают заводы, и местные потребители определяют направления нашего развития. КНАУФ во всех странах одинаковый: единые стандарты знаменитого немецкого качества продукции, единые требования к производству, охране труда и экологии, сервисная поддержка. И опыт, накопленный в каждой стране, делает компанию КНАУФ более эффективной, а продукцию — инновационной!
За 25 лет деятельности в России компания КНАУФ инвестировала 1,5 миллиарда евро, построила и реконструировала 17 заводов и на этом не заканчивает, а продолжает свое развитие!

КНАУФ вместе с Россией!
Четверть века в масштабах страны!

www.knauf.ru
ООО «КНАУФ ГИПС»

KNAUF
Немецкий стандарт

ЛИТОКС®

ПРОДУКТ НАУКОЕМКИХ ТЕХНОЛОГИЙ

СУХИЕ СТРОИТЕЛЬНЫЕ СМЕСИ

от производителя – лидера Северо-Кавказского региона

ООО «ЧЕРКЕССКСТРОМ» 25 лет на благо России

Производственный комплекс «ЧЕРКЕССКСТРОМ» это:

- Собственные месторождения глины и гипсового камня
- Завод по производству гипсового вяжущего
- Завод сухих строительных смесей Литокс на гипсовом вяжущем
- Завод сухих строительных смесей Литокс на цементном вяжущем
- Керамзитовый завод



Сухие строительные смеси ТМ Литокс – решение для профессионального строительства



Штукатурные смеси



Плиточные клеи



Монтажные смеси



Декоративные штукатурные смеси



Ремонтные смеси



Шпаклевочные смеси



Ровнители и наливные полы



Гидроизоляционные материалы



Гипсовые вяжущие



Грунтовочные составы

Преимущества партнерства с ООО «ЧЕРКЕССКСТРОМ»

Опыт и высокотехнологичное производство	Гарантия высоко качества продукции	Постоянное взаимодействие и поддержка партнеров	
25 лет успешного производства строительных материалов широкой номенклатуры	Производство в соответствии с требованиями ГОСТов и международных стандартов	Проведение обучения, бесплатных мастер классов на территории партнеров	Выпуск более 200 тыс. т сухих строительных смесей ежегодно
Использование современного оборудования российских и зарубежных производителей	Внедрение современных научных разработок	Техническая поддержка	Складские запасы более 7.5 тыс. т
Применение эффективных химических добавок	Собственный испытательный центр	Информационное обеспечение	Отгрузка как автомобильным, так и железнодорожным транспортом
	Контроль качества от сырья до готовой продукции		

ЛИТОКС.РФ

Учредитель журнала:
ООО Рекламно-издательская фирма «СТРОЙМАТЕРИАЛЫ»
Журнал зарегистрирован Министерством РФ по делам печати, телерадиовещания и средств массовой информации ПИ №77–1989
Входит в Перечень ВАК и государственный проект **РИНЦ**

ЕЖЕМЕСЯЧНЫЙ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ И ПРОИЗВОДСТВЕННЫЙ ЖУРНАЛ

СТРОИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ®

№ 1–2

Основан в 1955 г. (756) январь/февраль 2018 г.

Главный редактор:
ЮМАШЕВА Е.И.,
инженер-химик-технолог, почетный строитель России

Редакционный совет:
РЕСИН В.И.,
председатель, д-р экон. наук, профессор, академик РААСН (Москва)
АСКАДСКИЙ А.А.,
д-р хим. наук, профессор (Москва)
БУРЬЯНОВ А.Ф.,
д-р техн. наук, директор Российской гипсовой ассоциации (Москва)
БУТКЕВИЧ Г.Р.,
канд. техн. наук, член правления Ассоциации «Недра» (Москва)
ВАЙСБЕРГ Л.А.,
д-р техн. наук, профессор, академик РАН (Санкт-Петербург)
ВЕРЕЩАГИН В.И.,
д-р техн. наук, профессор (Томск)
ГОРИН В.М.,
канд. техн. наук, президент Союза производителей керамзита и керамзитобетона (Самара)
ЖУРАВЛЕВ А.А.,
Президент Ассоциации «Недра» (Москва)
КОРОЛЕВ Е.В.,
д-р техн. наук, профессор (Москва)
КРИВЕНКО П.В.,
д-р техн. наук, профессор (Украина)
ЛЕОНОВИЧ С.Н.,
д-р техн. наук, профессор (Беларусь)
ЛЕСОВИК В.С.,
д-р техн. наук, профессор, член-корреспондент РААСН (Белгород)
ОРЕШКИН Д.В.,
д-р техн. наук, профессор (Москва)
ПИЧУГИН А.П.,
д-р техн. наук, профессор (Новосибирск)
ПУХАРЕНКО Ю.В.,
д-р техн. наук, профессор, член-корреспондент РААСН (Санкт-Петербург)
ФЕДОСОВ С.В.,
д-р техн. наук, профессор, академик РААСН (Иваново)
ФИШЕР Х.-Б.,
доктор-инженер (Германия)
ХОЗИН В.Г.,
д-р техн. наук, профессор (Казань)
ЧЕРНЫШОВ Е.М.,
д-р техн. наук, профессор, академик РААСН (Воронеж)
ШЛЕГЕЛЬ И.Ф.,
канд. техн. наук (Омск)
ШТАКЕЛЬБЕРГ Д.И.,
д-р техн. наук, профессор (Израиль)
ЯКОВЛЕВ Г.И.,
д-р техн. наук, профессор (Ижевск)

© ООО РИФ «СТРОЙМАТЕРИАЛЫ», журнал «Строительные материалы»®, 2018

К проведению X Международной конференции «Нанотехнологии в строительстве», 13–17 апреля, Хургада, Египет

Н.П. ЛУКУТЦОВА, С.Н. ГОЛОВИН
Агрегативная устойчивость водных суспензий галлуазитовых нанотрубок **4**

Г.Д. ФЕДОРОВА, Г.Н. АЛЕКСАНДРОВ, А.П. СКРЯБИН, К.Ф. БАИШЕВ
Влияние оксида графена на прочность при сжатии цементного камня **11**

А.Н. РЯЗАНОВ, В.И. ВИННИЧЕНКО, И.В. НЕДОСЕКО, В.А. РЯЗАНОВА, А.А. РЯЗАНОВ
Структура и свойства известково-зольного цемента и его модификация **18**

С.А. ЛХАСАРАНОВ, Л.А. УРХАНОВА, С.Л. БУЯНТУЕВ
Исследование фазового состава цементного камня с углеродными наноматериалами. **23**

Ю.Н. ГИНЧИЦКАЯ, Г.И. ЯКОВЛЕВ, Р. ДРОХИТКА, Г.Н. ПЕРВУШИН, В.Ф. ХРИТАНКОВ, Д.С. КОЛБИНА, Ю.А. БАЛОБАНОВА
Исследование структуры и свойств наномодифицированной строительной керамики **27**

В.Г. ХОЗИН, Р.К. НИЗАМОВ, Л.А. АБДРАХМАНОВА
Закономерности совмещения поливинилхлоридных композиций с дисперсиями углеродных нанотрубок **33**

А.П. ПИЧУГИН, В.Ф. ХРИТАНКОВ, В.В. БАНУЛ, А.Ю. КУДРЯШОВ
Влияние наноразмерных добавок на адгезионную способность защитных полимерных покрытий. **39**

Л.А. УРХАНОВА, А.Ц. ЦЫДЫПОВА
Влияние золя кремнекислоты на физико-механические свойства полистиролбетона **45**

М.О. БАТИН, А.П. ПИЧУГИН, В.Ф. ХРИТАНКОВ, А.Ю. КУДРЯШОВ
Повышение биологической стойкости полов из модифицированной древесины введением наноразмерных добавок **52**

Премия имени И.А. Гришманова за 2017 г. *(Информация)* **58**

В порядке обсуждения

И.А. ГАРЬКИНА, А.М. ДАНИЛОВ, Е.В. КОРОЛЕВ
Эволюция представлений о композиционных материалах с позиций смены парадигм **60**

Материалы и технологии

А.А. ДАВИДЮК, И.М. РУМЯНЦЕВ
Контроль прочности конструкций из высокопрочного бетона на стадии эксплуатации высотных зданий **63**

«ЧЕРКЕССКСТРОМ» – лидер производства сухих строительных смесей на Северном Кавказе *(Информация)* **68**

Адрес редакции: Россия, 127434, Москва, Дмитровское ш., д. 9, стр. 3
Тел./факс: (499) 976-22-08, (499) 976-20-36
E-mail: mail@rifsm.ru **http:**//www.rifsm.ru

Авторы опубликованных материалов несут ответственность за достоверность приведенных сведений, точность данных по цитируемой литературе и за использование в статьях данных, не подлежащих открытой публикации. Редакция может опубликовать статьи в порядке обсуждения, не разделяя точку зрения автора. Перепечатка и воспроизведение статей, рекламных и иллюстративных материалов возможны лишь с письменного разрешения главного редактора. Редакция не несет ответственности за содержание рекламы и объявлений.

Founder of the journal:
«STROYMATERIALY»
Advertising-Publishing Firm, OOO

The journal is registered
by the RF Ministry of Press,
Broadcasting and Mass
Communications,
PI № 77–1989

Monthly scientific-technical and industrial journal

STROITEL'NYE MATERIALY®

№ 1–2

Founded in 1955 (756) January/February 2018

Editor-in-chief

YUMASHEVA E.,
engineer-chemist-technologist,
Honorary Builder of Russia

Editorial Board

RESIN V.,
Chairman, Doctor of Sciences (Economy),
Professor (Moscow)

ASKADSKIY A.,
Doctor of Sciences (Chemistry),
Professor (Moscow)

BUR'YANOV A.,
Doctor of Sciences (Engineering), Director
of the Russian Association of gypsum
(Moscow)

BUTKEVICH G.,
Candidate of Sciences (Engineering),
member of the Board of Association
«Nedra» (Moscow)

VAYSBERG L.,
Doctor of Sciences (Engineering),
Academician of RAS
(St. Petersburg)

VERESHCHAGIN V.,
Doctor of Sciences (Engineering),
Professor (Tomsk)

GORIN V.,
Candidate of Sciences (Engineering),
President of the Union of Haydite and
Haydite Concrete Producers (Samara)

ZHURAVLEV A.,
President of the Association «Nedra»
(Moscow);

KOROLEV E.,
Doctor of Sciences (Engineering),
Professor (Moscow)

KRIVENKO P.,
Doctor of Sciences (Engineering),
Professor (Ukraine)

LEONOVICH S.,
Doctor of Sciences (Engineering),
Professor (Belarus, Minsk)

LESOVIK V.,
Doctor of Sciences (Engineering),
Corresponding Member of RAACS
(Belgorod)

ORESHKIN D.,
Doctor of Sciences (Engineering),
Professor (Moscow)

PICHUGIN A.,
Doctor of Sciences (Engineering),
Professor, Member of the Russian Academy
of Natural Sciences (Novosibirsk),

PUKHARENKO Yu.,
Doctor of Sciences (Engineering),
Professor (St. Petersburg)

FEDOSOV S.,
Doctor of Sciences (Engineering),
Professor, Academician of RAACS (Ivanovo)

FISHER H.-B.,
Doctor-Engineer (Germany, Weimar)

KHOZIN V.,
Doctor of Sciences (Engineering),
Professor (Kazan)

CHERNYSHOV E.,
Doctor of Sciences (Engineering),
Professor, Academician of RAACS
(Voronezh)

SHLEGEL I.,
Candidate of Sciences (Engineering),
OOO «INTA-Stroy» (Omsk)

SHTACKELBERG D.,
Doctor of Sciences (Engineering),
Professor (Israel)

YAKOVLEV G.,
Doctor of Sciences (Engineering),
Professor (Izhevsk)

To realization of the X International conference «Nanotechnologies in construction», 13–17 April, Hurgada, Egypt

N.P. LUKUTTSOVA, S.N. GOLOVIN
Aggregative Stability of Aqueous Suspensions of Halloysite Nanotubes **4**

G.D. FEDOROVA, G.N. ALEXANDROV, A.P. SCRYABIN, K.F. BAISHEV
Influence of Graphene Oxide on Compressive Strength of Cement Paste **11**

A.N. RIAZANOV, V.I. VINNICHENKO, I.V. NEDOSECO, V.A. RIAZANOVA, A.A. RIAZANOV
Structure and Properties of Lime–Ash Cement and its Modification **18**

S.A. LKHASARANOV, L.A. URKHANOVA, S.L. BUIANTUEV
Research of the Phase Composition of Cement Stone with Carbon Nanomaterials **23**

Yu.N. GINCHITSKAYA, G.I. YAKOVLEV, R. DROCHITKA, G.N. PERVUSHIN, V.F. KHRITANKOV, D.S. KOLBINA, Yu.A. BALOBANOVA
Research of Structure and Properties of Nanomodified Ceramics **27**

V.G. KHOZIN, R.K. NIZAMOV, L.A. ABDRAKHMANOVA
Regularities of Combining Polyvinyl Chloride Composites with Carbon Nanotubes Dispersions **33**

A.P. PICHUGIN, V.F. HRITANKOV, V.V. BANUL, A.Yu. KUDRYASHOV
Influence of Nano–Dimensional Additives on Adhesion Ability of Protective Polymer Coatings **39**

L.A. URKHANOVA, A.Ts. TSYDYPOVA
Influence of Silica Sol on Physico–Mechanical Properties of Polystyrene Concrete **45**

M.A. BATIN, A.P. PICHUGIN, V.F. KHRITANKOV, A.Y. KUDRYASHOV
To Improve the Biological Resistance Floors Made of Modified Wood the Introduction of Nanoscale Additives **52**

The Award Named after I.A. Grishmanov: 2017 *(Information)* **58**

As a matter for discussion

I.A. GARKINA, A.M. DANILOV, E.V. KOROLEV
Eevolution of Representations about Composite Materials from the Positions of Changing the Paradigm **60**

Materials and technologies

A.A. DAVIDYUK, I.M. RUMAYANTSEV
Strength Control of Structures Made of High–Strength Concrete at the Stage of Operation of High–Rise Buildings **63**

«CHERKESSKSTROM» is the Leader in the Production of Dry Construction Mixtures in the North Caucasus *(Information)* **68**

Autoclaved Cellular Concrete – 10 Years of Industry Development Together with National Association of Autoclaved Gas Concrete *(Information)* **70**

V.V. STOLYAROV, N.V. SHCHEGOLEVA, A.V. KOCHETKOV, V.Yu. ZADVORNOV
Basic Formulas of the Risk Theory When Summating Lognormal Distribution Laws **73**

Editorial address: 9/3 Dmitrovskoye Highway,
127434, Moscow, Russian Federation
Tel./fax: (499) 976-22-08, 976-20-36
Email: mail@rifsm.ru http://www.rifsm.ru/

The authors of published materials are responsible for the accuracy of the submitted information, the accuracy of the data from the cited literature and for using in articles data which are not open to the public. The Editorial Staff can publish the articles as a matter for discussion, not sharing the point of view of the author. Reprinting and reproduction of articles, promotional and illustrative materials are possible only with the written permission of the editor-in-chief. The Editorial Staff is not responsible for the content of advertisements and announcements.

Строительные материалы № 1–2

Автоклавный газобетон – 10 лет развития отрасли вместе с НААГ *(Информация)* **70**

В.В. СТОЛЯРОВ, Н.В. ЩЕГОЛЕВА, А.В. КОЧЕТКОВ, В.Ю. ЗАДВОРНОВ
Основные формулы теории риска при суммировании логнормальных законов распределения **73**

Н.С. СОКОЛОВ
Технология обеспечения устойчивости ограждения котлована **81**

Д.М. МОГНОНОВ, С.А. СТЕЛЬМАХ, О.Ж. АЮРОВА, М.Н. ГРИГОРЬЕВА, О.С. ОЧИРОВ, С.Л. БУЯНТУЕВ, С.Н. ЛЕБЕДЕВА, С.Д. ЖАМСАРАНОВА
Антисептик для деревянных строительных конструкций и изделий на основе водорастворимых полигуанидинов **91**

А.М. ИБРАГИМОВ, Т.Н. ВАХНИНА, И.В. СУСОЕВА
Использование вторичных полимеров в производстве композиционных плитных материалов строительного назначения **95**

Т.А. МАЦЕЕВИЧ, А.А. АСКАДСКИЙ
Террасные доски: состав, изготовление, свойства Часть 1. Механические свойства **101**

А.С. АЛМАТОВ, В.Н. СОКОВ, Е.О. КАЛИСТРАТОВА
Причины изменения цвета кровельных гранул, окрашенных керамическим способом **106**

Международная научно-практическая конференция «Инновационные технологии: пути повышения межремонтных сроков службы автомобильных дорог» *(Информация)* **111**

Stroitel'nye Materialy No. 1–2

N.S. SOKOLOV
Technology for Ensuring the Stability of Excavation Shoring **81**

D.M. MOGNONOV, S.A. STEl'MAKH, O.Zh. AYUROVA, M.N. GRIGOR'EVA, O.S. OCHIROV, S.L. BUEANTUEV, S.N. LEBEDEVA, S.D. ZHAMSARANOVA
Antiseptic for Wooden Building Structures and Products on the Basis of Water Soluble Polyguanidines **91**

A.M. IBRAGIMOV, T.N. VAKHNINA, I.V. SUSOEVA
The Use of Secondary Polymers in Production of Composite Slab Materials of Construction Appointment **95**

T.A. MATSEEVICH, A.A. ASKADSKII
Decking boards: structure, manufacturing, properties. Part 1. Mechanical properties **101**

A.S. ALMATOV, V.N. SOKOV, E.O. KALISTRANOVA
Reasons for Color Change in Roofing Granules Colored by Ceramic Method **106**

International Scientific-Practical Conference «Innovative Technologies: Ways to Increase Interrepair Times of Service Life of Highways» *(Information)* **111**

Уважаемые коллеги!

Подписку на журнал «Строительные материалы»® всегда можно оформить через редакцию. Для этого необходимо прислать заявку в произвольной форме по тел./факсу: (499) 976-22-08, 976-20-36 или по эл. почте: mail@rifsm.ru. В заявке надо указать название организации (для выставления счета), юридический и почтовый адреса, телефон и контактное лицо. Открыта подписка на электронную версию журнала: http://rifsm.ru/page/5/

На почте подписку можно оформить:



По объединенному каталогу «Пресса России»
индекс **70886**



По каталогу агентства «Роспечать»
индекс **79809**

УДК 691.261

Н.П. ЛУКУТЦОВА, д-р техн. наук (natluk58@mail.ru), С.Н. ГОЛОВИН, студент

Брянский государственный инженерно-технологический университет (241037, г. Брянск, пр-т Станке Димитрова, 3)

Агрегативная устойчивость водных суспензий галлуазитовых нанотрубок

Рассмотрена агрегативная устойчивость суспензий галлуазитовых нанотрубок (ГНТ), получаемых способом ультразвукового диспергирования (УЗД) в водных средах в присутствии различных стабилизаторов (суперпластификатора С-3, поливинилового спирта (ПВС), олеата натрия, катионактивной добавки Polyram L 200). Установлено, что максимальную эффективность в качестве стабилизатора водных дисперсий к цементным композитам на основе галлуазитовых нанотрубок проявляет суперпластификатор С-3 вследствие действия адсорбционно-сольватного и структурно-механического факторов стабилизации. Получены зависимости влияния времени ультразвукового диспергирования, времени экспозиции и концентрации твердой фазы на величину ζ-потенциала, размеры частиц и удельную поверхность водных суспензий с различными стабилизаторами.

Ключевые слова: галлуазитовые нанотрубки, суспензия, агрегативная устойчивость, стабилизаторы, ультразвуковое диспегирование.

Для цитирования: Лукутцова Н.П., Головин С.Н. Агрегативная устойчивость водных суспензий галлуазитовых нанотрубок // *Строительные материалы.* 2018. № 1–2. С. 4–10.

N.P. LUKUTTSOVA, Doctor of Sciences (Engineering) (natluk58@mail.ru), S.N. GOLOVIN, Student

Bryansk state engineering-technological university (3, Stanke Dimitrova Avenue, Bryansk, 241037, Russian Federation)

Aggregative Stability of Aqueous Suspensions of Halloysite Nanotubes

The aggregative stability of suspensions of halloysite nanotubes obtained by ultrasonic dispersion (USD) in the aqueous media with various stabilizers (superplasticizer C-3, polyvinyl alcohol (PVA), sodium oleate, cationic additive Polyram L 200) is considered. It has been established that superplasticizer C-3 is maximum efficient as a stabilizer of aqueous dispersions for cement composites based on halloysite nanotubes. Its stabilizing effect is mainly connected with the formation of steric hindrances to aggregation due to the adsorptive and solvate as well as structural and mechanical factors of stabilization. The dependence of the magnitude of ζ-potential, particle size and specific surface area of aqueous suspensions with different stabilizers on ultrasonic dispersion time effect, exposure time and solid phase concentration is proven.

Keywords: halloysite nanotubes, suspension, aggregative stability, stabilizers, ultrasonic dispersion.

For citation: Lukuttsova N.P., Golovin S.N. Aggregative stability of aqueous suspensions of halloysite nanotubes. *Stroitel'nye Materialy* [Construction materials]. 2018. No. 1–2, pp. 4–10. (In Russian).

Глинистый минерал галлуазит добывается в месторождениях каолинита и представляет собой многослойные нанотрубки. Он состоит из гидросиликата алюминия $Al_2Si_2O_5(OH)_4 \cdot nH_2O$ и относится к подклассу слоистых силикатов. Галлуазит кристаллизуется в моноклинной сингонии. Для него характерны восковидные и фарфоровидные агрегаты. Цвет белый, серый, голубоватый. Блеск матовый. Твердость галлуазита по минералогической шкале 1–2,5. Плотность 2000–2600 кг/м^3 [1, 2].

Крупные месторождения галлуазита имеются в США и Новой Зеландии, небольшие (до 3000 т) в Турции, Польше, Мексике, Малайзии, а также в Казахстане. В России он обнаружен на Урале, в Тульской и Челябинской областях [3].

Частицы галлуазита могут иметь различную форму: трубчатую, волокнистую, призматическую, псевдосферическую и сфероидальную, шаровидную, пластинчатую, в виде свернутых трубочек и др. [4]. Но чаще всего встречаются трубчатые, шаровидные и пластинчатые. Широко распространен сфероидальный галлуазит с диаметром шариков от 0,05 до 0,5 мм [5]. Наибольший интерес представляет трубчатая морфология.

По структуре и химическому составу галлуазит близок к каолиниту, от которого отличается более высоким содержанием воды (алюмосиликатные слои разделены молекулами воды). Прослойка воды в галлуазите является слабосвязанной и дает расстояние около 10Å между слоями; при дегидратации галлуазита получается форма 7Å, которая очень близка к каолиниту [4, 6]. Любая форма галлуазита (гидратированная или дегидратированная) имеет большую склонность к интеркаляции органических молекул.

Halloysite is a clay mineral in the form of multi-layer nanotubes. It is mined in kaolinite deposits. It consists of aluminium hydrosilicate $Al_2Si_2O_5(OH)_4 \cdot nH_2O$ and belongs to the subclass of layered silicates. Halloysite is crystallized in the monoclinic crystal system. It is characterized with waxy and porcelain-like aggregates. It can be white, gray, and bluish with dull lustre. The mineralogical hardness number of halloysite is 1–2.5. The density is 2000–2600 kg/m^3 [1, 2].

There are large deposits of halloysite in the USA and New Zealand, the smaller ones (up to 3000 t) in Turkey, Poland, Mexico, and Malaysia and also in Kazakhstan. In Russia it is discovered in the Urals, in the Tula and Chelyabinsk regions [3].

The halloysite particle can be of different shapes: tubular, fibrous, prismatic, pseudo-spherical and spheroidal, spherical, lamellar, and in the form of folded tubes, etc. [4]. But the most common are tubular, spherical, and lamellar ones. Spheroidal halloysite is also widespread. The diameter of the spheres ranges from 0.05 to 0.5 mm [5]. The tubular morphology generates the greatest interest.

The structure and chemical composition of halloysite is close to kaolinite, but its water content is higher (aluminosilicate layers are separated by water molecules). The water layer of halloysite is weakly bound with the length of about 10Å between the layers. The halloysite dehydration results in form 7Å, which is very similar to kaolinite [4, 6]. Any form of halloysite (hydrated or dehydrated) has a greater tendency to intercalating organic molecules.

Folding to the tubular structure occurs due to discrepancy between cycles of the tetrahedral SiO_2 layer and the contiguous layer of Al_2O_3 and octahedral structure. As a result, the layered tubular structure is formed. On the inner surface of nanotubes there are Al–OH groups, while Si–O–Si groups

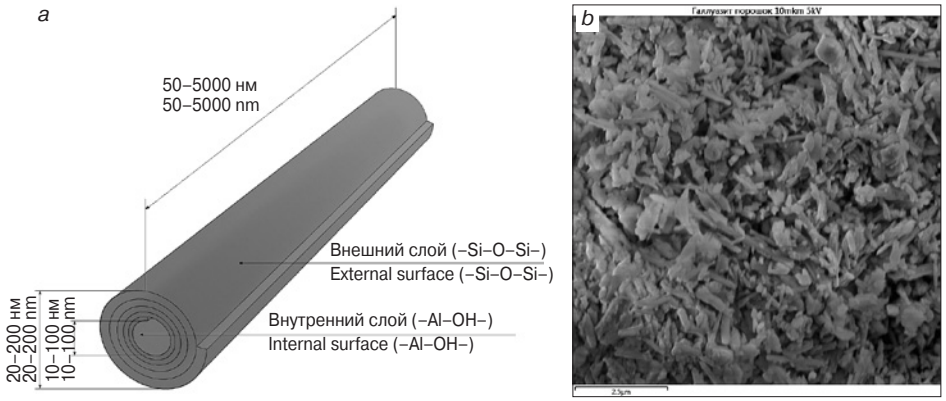


Рис. 1. Галлуазитовые нанотрубки: *a* – схема строения ГНТ; *b* – морфология ГНТ, СЭМ
Fig. 1. Halloysite nanotubes: *a* – scheme of HNT structure; *b* – HNT morphology, SEM

Сворачивание в трубчатую структуру происходит из-за несоответствия в периодах тетраэдрического слоя SiO_2 и смежного слоя Al_2O_3 с октаэдрической структурой. В результате образуется слоистая трубчатая структура. На внешней поверхности нанотрубок располагаются Si–O–Si группы, в то время как на внутренней – Al–OH группы, при этом появляются отрицательные и положительные заряды на внешней и внутренней поверхности соответственно (рис. 1, *a*).

В ряде работ показана зависимость формы галлуазита от содержания ионов железа: пластинчатые формы, как правило, содержат довольно большое количество железа, а трубчатые, напротив, относительно бедны последним [7]. В то же время некоторые исследователи указывают на высокое содержание оксида железа в составе галлуазита крупнослацеватых форм [8, 9].

К преимуществам галлуазитовых нанотрубок относятся: их природное происхождение, относительная легкость и дешевизна добычи, малые размеры частиц, высокие значения удельной поверхности, способность к катионному обмену, определяющие быструю адсорбцию; высокая регенерационная способность и экологическая безопасность.

Галлуазитовые нанотрубки могут рассматриваться как натуральная альтернатива углеродным нанотрубкам, которые являются инертными по отношению к цементному камню, имеют высокую стоимость и не всегда оправдывают затраты при использовании в производстве бетонов и растворов.

Анализ литературных источников показал, что эффективность применения галлуазитовых нанотрубок в строительных композиционных материалах может заключаться в следующем: снижение пористости и повышение плотности; ускорение гидратации цементного вяжущего при естественном твердении; улучшение механических характеристик, включая прочность на сжатие и изгиб, ударную стойкость и др.; снижение температуры или уменьшение времени пропаривания бетонных композитов и изделий.

Широкомасштабное применение нано- и микродисперсных добавок в составе строительных композитов затруднено в связи с неравномерностью их распределения в объеме материала и недостаточной агрегативной и седиментационной стабильностью.

Целью работы является исследование агрегативной устойчивости суспензий галлуазитовых нанотрубок, получаемых ультразвуковым диспергированием в водной среде стабилизаторов для дальнейшего применения в цементных композитах.

В работе использовались галлуазитовые нанотрубки марки NN-PTE 200. ГНТ представляют собой цилиндрические трубки белого цвета с примесями сферои- are on the external one. Besides, positive and negative charges appear on external and internal surfaces, respectively (Fig. 1, *a*).

A number of scientific works present the dependence of halloysite shapes on the content of iron ions: platelet shapes, as a rule, contain high content of iron, and tubular ones, on the contrary, are rather poor in it [7]. At the same time, some researchers point to the high content of iron oxide in the composition of halloysite platy forms [8, 9].

The advantages of halloysite are as follows: it is a natural material; its mining is easy and rather cheap; it has a small particle size, high values of specific surface area and high capacity for cationic exchange, determining quick adsorption, as well as high regenerative capacity, and ecological safety.

Halloysite nanotubes can be considered as a natural alternative to carbon ones, which are inert to cement stone, have a high cost and not returning the expenses in the production of concrete and mortar.

The analysis of literary sources has showed that the efficiency of halloysite nanotubes in construction composite materials may be the following: porosity reduction and density increase; hydration acceleration of the cement binder at natural hardening; improvement of mechanical properties, including compressive strength, expansion and bending, impact resistance, etc.; reducing the steaming temperature or steaming time of concrete composites and products.

The widespread use of nano- and microdispersed additives in building materials is difficult due to the unevenness of their distribution in the material volume and their unstable aggregative, and sedimentation stability.

The aim of this work is to study the aggregative stability of suspensions of halloysite nanotubes, obtained by ultrasonic dispersion in an aqueous surfactant medium for further use in cement composites.

The halloysite nanotubes NN-RTE 200 were used in the work. Halloysite nanotubes (HNT) are cylindrical tubes of white colour with impurities of spheroidal particles, as well as crystal fragments (Fig. 1, 2).

Таблица 1
Table 1

Оксиды Oxides	Содержание, мас. % Content, % in mass	Элементарный состав Elementary composition	Содержание, мас. % Content, % in mass
SiO_2	53,17	Si	24,86
Al_2O_3	45,4	Al	24,02
Fe_2O_3	0,46	Fe	0,32
P_2O_5	0,4	Px	0,18
MgO	0,25	Mg	0,15
TiO_2	0,13	Ti	0,08
Na_2O	0,06	Na	0,05
Cl	0,04	Cl	0,04
SO_3	0,02	Sx	0,01
CaO	0,02	Ca	0,01
K_2O	0,01	K	0,01
Прочие Ignition losses	0,04	O	50,27

дальных частиц, а также обломков кристаллов (рис. 1, 2).

По данным микрозондового анализа, химический состав галлуазитовых нанотрубок представлен в основном оксидами кремния (53,17%) и алюминия (45,4%) (табл. 1). На долю оксида железа приходится 0,46%. Также в состав галлуазитовых нанотрубок входят оксиды фосфора, магния, титана, натрия, хлора, серы, кальция и калия. Основные оксиды кремния и алюминия составляют 98,57%, второстепенные – 1,43%. Плотность ГНТ 2510 кг/м^3, объем пор 0,17–0,9 см^3/г.

Для агрегативной устойчивости водных суспензий на основе ГНТ исследовались различные по механизму действия стабилизаторы: суперпластификатор С-3 (Новомосковск Тульской обл.); поливиниловый спирт $[-CH_2CH(OH)-]_n$ марки ПВС 16/1, I сорта (Воронеж); олеат натрия $NaC_{18}H_{33}O_2$ (Москва); катионактивная добавка Polyram L200 (Франция). Дисперсионной средой служила дистиллированная вода.

Суспензию ГНТ получали методом ультразвукового диспергирования в активаторе ванного типа УЗВ-13/150-ТН-РЭЛТЕК при температуре (20±2)°С при частоте 35 кГц в водной среде стабилизаторов в течение 8 мин при концентрации твердой фазы 5 г/л (табл. 2) и 11 минут при концентрации твердой фазы 3 г/л (табл. 3). Образцы водных дисперсий ГНТ исследовались спустя 1, 3 и 20 сут после их получения.

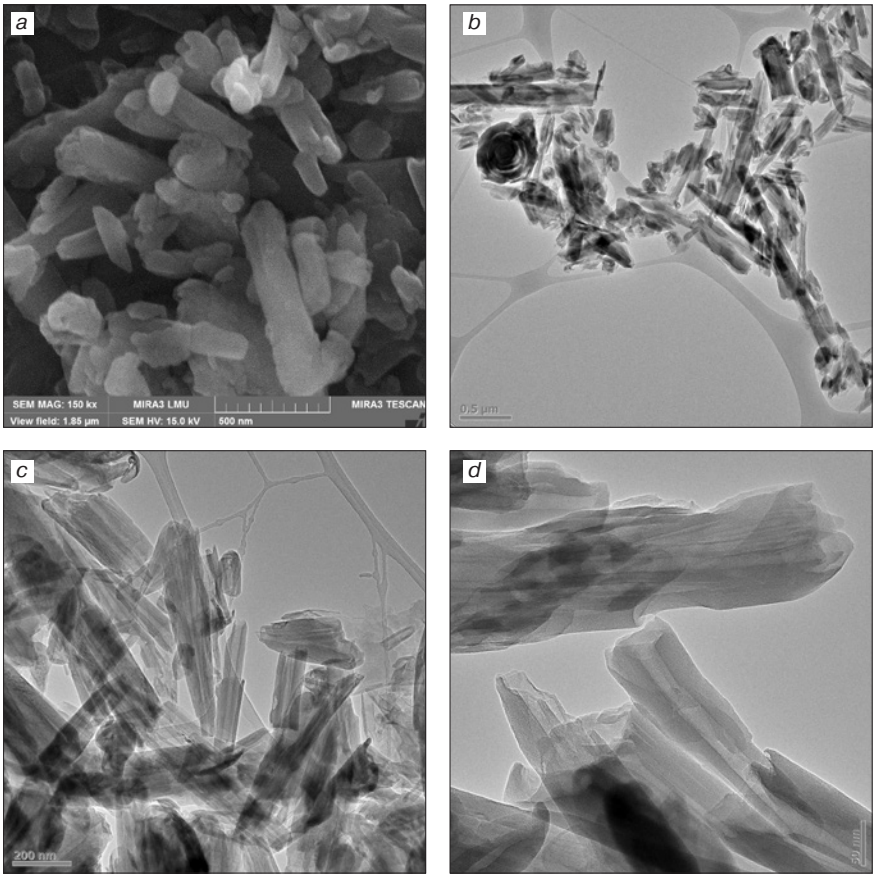


Рис. 2. Галлуазитовые нанотрубки после 8 мин УЗД в водной среде: *a* – сканирующий электронный микроскоп, 150×; *b – d* – просвечивающий электронный микроскоп

Fig. 2. Halloysite nanotubes after 8 minutes of ultrasound in the aquatic environment: *a* – scanning electron microscope, 150×; *b–d* – transmission electron microscope

Размеры частиц, удельную поверхность твердой фазы ГНТ и ζ-потенциал суспензий определяли на лазерном анализаторе Fritsch Analysette 22 NanoTec Plus (Германия).

Структуру галлуазитовых нанотрубок изучали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на электронном микроскопе Mira 3 FesSem (Чехия) и просвечивающем электронном микроскопе FEI Tecnal G2F20 S-TWIN TMP с ЭДС приставкой EDAX (Нидерланды).

Как известно, повышение агрегативной, а также связанной с ней седиментационной устойчивости дисперсий может быть достигнуто действием главным образом следующих факторов устойчивости (в реальных системах факторы могут действовать комплексно):

- кинетические факторы (уменьшение концентрации дисперсной фазы, приводящее к уменьшению частоты столкновений между частицами, или повышение вязкости дисперсионной среды, снижающее как частоту, так и энергию столкновений);
- электрические факторы, связанные с возникновением двойного электрического слоя на границе раздела фаз в полярной среде (слипанию частиц препятствует наличие у них одноименного заряда и ζ-потенциала на границе скольжения);
- адсорбционно-сольватный фактор, вызванный адсорбцией неполимерных ПАВ и сольватацией дисперсной фазы молекулами дисперсионной среды;
- структурно-механический фактор, связанный с образованием структурированных защитных адсорбционных слоев из молекул ВМС или длинноцепочечных ПАВ;
- энтропийный фактор.

According to microprobe analysis, elemental composition of halloysite nanotubes is mainly represented with oxides of silicon (53.17%) and aluminum (45.4%) (Table 1). The iron oxide accounts for 0.46%. Besides, halloysite nanotubes include oxides of phosphorus, magnesium, titanium, sodium, sulfur, calcium, and potassium. The basic oxides of silicon and aluminum put together 98.57%, and minor – 1.43%. The HNT density is 2510 kg/m^3, the void volume is 0.17–0.9 cm^3/g.

To study the aggregative stability of highly-dispersed HNT-based systems in the aqueous dispersion medium, stabilizers with different mechanisms of action were taken: superplasticizer C-3 (Novomoskovsk); polyvinyl alcohol $[-CH_2CH(OH)-]_n$ PVA 16/1, class I (Voronezh); sodium oleate N $NaC_{18}H_{33}O_2$ (Moscow); cationic additive Polyram L200 (France). The dispersion medium was distilled water.

HNT suspension was obtained by ultrasonic dispersion in the bath-type activator USD-13/150-TN-RELTEC at the temperature of (20±2)°C, the frequency of 35 kHz in the aqueous surfactant medium within 8 minutes with the solid phase concentration of 5 g/l (Table 2) and within 11 minutes with the solid phase concentration of 3 g/l (Table 3). The samples of HNT aqueous dispersions were studied after 1, 3 and 20 days of their production.

The particle sizes, specific surface of the HNT solid phase and ζ-potential of the suspensions were estimated by means of the laser analyzer ZetaPlus with multi-angle system 90Plus/Bi-MAS and Zetatrac (Germany).

The structure of halloysite nanotubes was studied by scanning electron microscopy (SEM) with the electron microscope FesSem Mira 3 (Czech Republic) and transmission electron microscope FEI Tecnal G2F20 S-TWIN TMP with EDS EDAX attachment (Netherlands).

Таблица 2
Table 2

Компоненты суспензии Suspension components	ζ-потенциал, мВ ζ-potential, mV	1 сут 1 day		20 сут 20 days	
		Средний размер частиц и их агрегатов, мкм Average particle size, μm	Удельная поверхность, $м^2/г$ Specific surface area, m^2/g	Средний размер частиц и их агрегатов, мкм Average particle size, μm	Удельная поверхность, $м^2/г$ Specific surface area, m^2/g
ГНТ без стабилизатора Stabilizer-free HNT	-7,77	0,63	9,01	–	–
С-3 (5 г/л) C-3 (5 g/l)	-10,83	0,38	15,79	0,57	10,92
ПВС (5 г/л) PVA (5 g/l)	-4,93	0,88	9,53	100,13	2
Олеат натрия (5 г/л) Sodium oleate (5 g/l)	-19,34	0,34	17,59	1,21	9,77
С-3 (3 г/л) и олеат натрия (2 г/л) C-3 (3 g/l) and sodium oleate (2 g/l)	-11,85	0,33	17,79	0,72	9,57
ПВС (3 г/л) и олеат натрия (2 г/л) PVA (3 g/l) and sodium oleate (2 g/l)	+10,31	0,59	10,22	93,83	4,2

Таблица 3
Table 3

Компоненты суспензии Suspension components	ζ-потенциал, мВ ζ-potential, mV	1 сут 1 day		3 сут 3 days	
		Средний размер частиц и их агрегатов, мкм Average particle size, μm	Удельная поверхность, $м^2/г$ Specific surface area, m^2/g	Средний размер частиц и их агрегатов, мкм Average particle size, μm	Удельная поверхность, $м^2/г$ Specific surface area, m^2/g
С-3 (3 г/л) C-3 (3 g/l)	-13,17	0,31	18,71	0,5	12,43
ПВС (3 г/л) PVA (3 g/l)	-5,09	0,64	11,47	93,83	2,98
Олеат натрия (3 г/л) Sodium oleate (3 g/l)	-26,98	0,20	22,55	1,13	9,75
Polyram L200 (3 г/л) Polyram L200 (3 g/l)	+5,41	0,37	16,28	0,52	11,84

Методом растровой электронной микроскопии установлено, что исследуемые галлуазитовые нанотрубки имеют длину до 2 мкм, наружный диаметр до 200 нм, а внутренний – от 20 до 100 нм (рис. 1). После ультразвукового диспергирования ГНТ в водной среде в течение 8 мин форма трубочек остается неизменной, но происходит уменьшение их длины до 800 нм и образование остроугольных сколов с доступной внутренней поверхностью для адсорбции химических веществ (рис. 2, *а*). В отличие от ранее исследуемых нанодисперсий (метакаолина, аморфного кремнезема и др.) [10, 11] ГНТ имеют разные заряды на внешней и внутренней поверхности, что усложняет процесс регулирования агрегатной устойчивости дисперсной системы.

Известно, что основу суперпластификатора С-3 составляют полинафталинметиленсульфонаты или метиленбис (нафталинсульфонаты) натрия различной молекулярной массы, получаемые поликонденсацией сульфокислот нафталина с формальдегидом и последующей нейтрализацией гидроксидом натрия. Длина полимерных цепочек доходит до 25 структурных звеньев. Полинафталинметиленсульфонаты являются линейны-

It is generally known, that the increase in aggregate, as well as sedimentometric stability of dispersions can be achieved mainly by the following factors of sustainability (in real systems factors may act in a complex):

– kinetic factors (reduction in the concentration of the dispersed phase, leading to a decrease in the frequency of collisions between particles, or the increase in the dispersion medium viscosity, thus decreasing both frequency and collision energy);
– electric factors caused by the double electric layer at the phase interface in the dipolar medium (similar charges and ζ-potential at the slip inhibit the particles from agglomeration);
– an adsorption and solvation factor caused by the adsorption of non-polymeric surfactants and solvation of the dispersed phase with the molecules of the dispersion medium;
– a structural and mechanical factor caused by the formation of the structured protective adsorption layers of molecules of the high-molecular compounds or of long-chain surfactants;
– an entropy factor.

It has been established by the scanning electron microscopy that the studied halloysite nanotubes have got the length

ми полимерами с повторяющимися через равные промежутки сульфонатными группами.

Молекулы С-3 могут адсорбироваться на локальных положительно заряженных участках поверхности галлуазитовых нанотрубок в пределах дефектов, сколов и краев трубок. Одни из сульфонатных групп С-3 соединены с твердой фазой, а остальные направлены в сторону жидкой фазы.

Такая адсорбция, с одной стороны, должна привести к увеличению отрицательного значения ζ-потенциала, т. е. к повышению агрегативной устойчивости частиц за счет их электростатического отталкивания, а с другой стороны, за счет возникновения пространственных препятствий к агрегации вследствие действия адсорбционно-сольватного и структурно-механического факторов стабилизации.

Это подтверждается экспериментальными данными, приведенными в табл. 2 и 3; ζ-потенциал для образцов с С-3 по абсолютной величине больше, чем для образца без стабилизатора. Однако так как для всех исследованных образцов ζ-потенциал недостаточно велик, то электростатический фактор агрегативной устойчивости не является определяющим для рассматриваемых систем.

Для ПВС (неионогенный высокомолекулярный стабилизатор) фактор электростатического отталкивания играет еще менее заметную роль (данные для образца 3 в табл. 2). Для него агрегативная устойчивость обеспечивается главным образом за счет адсорбционно-сольватного, структурно-механического и энтропийного факторов.

На поверхности рассматриваемых дисперсных фаз имеются группы ОН, поэтому природа адсорбционного взаимодействия между твердой поверхностью и макромолекулами поливинилового спирта в значительной степени определяется водородными связями между поверхностными группами –ОН и группами –ОН поливинилового спирта.

При использовании поливинилового спирта в качестве стабилизатора образуются довольно большие по протяженности адсорбционные слои, что увеличивает кажущийся размер наночастиц дисперсной фазы. При стабилизации дисперсных систем поливиниловым спиртом при определенных условиях нельзя исключать флокуляцию частиц дисперсной фазы. Длинная молекула полимера присоединяется двумя концами к двум различным частицам дисперсной фазы, скрепляя их между собой. Это подтверждается данными о размере частиц и удельной поверхности, представленными в табл. 2 и 3 для образцов 3 и 2 соответственно. С увеличением времени экспозиции суспензий средний размер частиц дисперсной фазы резко возрастает. Так, при концентрации ГНТ 5 г/л размеры частиц увеличиваются до 0,88 мкм через сутки и до 100,13 мкм через 20 сут, а при концентрации ГНТ 3 г/л – до 0,64 мкм через сутки и до 93,83 мкм через 3 сут экспозиции.

Олеат натрия является анионным мециллярным ПАВ. Его адсорбция может происходить только по краям трубок, на дефектах и сколах, где имеется локальный положительный заряд. Стабилизация дисперсной системы может произойти только в том случае, если соблюдаются условия для образования поверхностной мицеллы – концентрация ПАВ выше критической концентрации мицеллообразования.

Адсорбция мицеллярных ПАВ будет проходить в две стадии. Сначала происходит ионный обмен между противоионами поверхности и ПАВ, возникает электростатическое притяжение между поверхностью и ионами ПАВ. В результате твердое тело покрывается мономолекулярным слоем ПАВ, причем гидрофобные радикалы ПАВ будут обращены в сторону дисперсионной среды. Происходит нейтрализация зарядов поверхности. Это возможно при концентрациях ПАВ, приближенно соот-

up to 2 μm, the outer diameter up to 200 nm, and the inner one from 20 to 100 nm (Fig. 1). After HNT ultrasonic dispersion in the aqueous medium the form of the tubules remains unchanged within 8 minutes, but their length decreases up to 800 nm and the formation of acute-angled chips with the available internal surface for chemicals adsorption lessens (Fig. 2, *a*). Unlike the previously studied dispersions (metakaolin, amorphous silica, etc.) [10, 11], HNT have got different charges on the outer and inner surfaces, and this fact complicates the regulation process of aggregate stability of the disperse system.

Polynaphthalenesulfonates or sodium methylenbis (naphthalenesulfonate) of different molecular weight, obtained by polycondensation of naphthalene sulfonic acid with formaldehyde and further neutralization with sodium hydroxide are known to be the basis of the superplasticizer C-3. The length of polymer chains is up to 25 structural units. Polynaphthalenesulfonates are linear polymers with sulfonate groups repeating at equal spacing.

C-3 molecules can be adsorbed on the local positively charged surfaces of halloysite nanotubes within the defects, chips and tube edges. Some of C-3 sulfonate groups are connected to the solid phase, and the others are directed toward the liquid phase.

Such adsorption would lead to an increase in negative values of the ζ-potential, that is, to a rise in the aggregative stability of the particles, on the one hand, due to their electrostatic repulsion, and, on the other hand, due to the steric hindrances to aggregation, owing to the adsorptive and solvate as well as structural and mechanical factors of stabilization.

This is confirmed by the experimental data given in Tables 2 and 3. The ζ-potential for samples with C-3 is greater in magnitude than that of the sample without a stabilizer. However, since the ζ-potential is not high enough for all the samples studied, the electrostatic factor of the aggregative stability is not determinative for the systems under review.

The role of the factor of electrostatic repulsion is even less for PVA (non-ionic high-molecular stabilizer) (Table 2, sample 3). The aggregative stability for it is mainly due to the adsorptive and solvate, structural and mechanical, along with entropic factors.

On the surface of the studied dispersed phases there are OH-groups, so the character of the adsorptive interaction between the solid surface and the macromolecules of polyvinyl alcohol are largely determined by the hydrogen bonds between the surface OH-groups and the OH-groups of polyvinyl alcohol.

Using polyvinyl alcohol as a stabilizer results in the formation of adsorption layers quite large in extent, thus increasing the apparent size of the nanoparticles of the dispersed phase. Under certain conditions the flocculation of the dispersed phase cannot be preclude when stabilizing the dispersed systems of polyvinyl alcohol. This is because the long polymer molecule joins to two different particles of the dispersed phase with its two ends, bonding them together. This is confirmed by data on the particle size and specific surface area presented in Tables 2 and 3 for samples 3 and 2, respectively. Prolonging the exposure time of the samples leads to a sharp increase in the average particle size of the dispersed phase. For instance, the particle sizes increase up to 0.88 μm in a day and to 100.13 μm in 20 days if the HNT concentration is 5 g/l; and to 0.64 μm in a day and 93.83 μm in 3 days of exposure with the HNT concentration of 3 g/l.

Sodium oleate is an anionic micellar surfactant. Its adsorption can only occur at the edges of the tubes, on the defect places and chips having a local positive charge. The stabilization of the disperse system can happen only when the surfactant concentration is above the critical concentration of micelle formation.

ветствующих изоэлектрической точке. При более высоких концентрациях ПАВ возможна вторая стадия адсорбции – мицеллообразование на границе раздела фаз. Образуется второй адсорбционный слой, в котором гидрофобные радикалы ПАВ будут направлены внутрь мицеллы, а полярные группы обращены в сторону водной среды. В этом случае концентрация ПАВ должна соответствовать критической концентрации мицеллообразования.

Как следует из данных табл. 2 и 3, добавка олеата натрия приводят к максимальному увеличению абсолютного значения ζ-потенциала (образцы 4 и 3 соответственно), однако указанные образцы существенно уступают в агрегативной устойчивости с течением времени системам, в которых применялся в качестве стабилизатора С-3. Возможно, это связано с неустойчивостью поверхностных мицелл и тем, что адсорбция олеата натрия является локальной и не происходит полного покрытия поверхности частицы адсорбентом.

В качестве стабилизатора модифицирующих добавок к бетонам на основе галлуазитовых нанотрубок также исследовалась катионактивная адгезионная добавка Polyram L200. В ее присутствии были получены данные по агрегативной устойчивости с течением времени (табл. 3, образец 4), сопоставимые с результатами для образца 1 в той же таблице, в которой использовался С-3.

Установлено, что увеличение времени УЗД и снижение концентрации галлуазитовых нанотрубок в водной среде ПАВ от 5 до 3 г/л при одинаковом содержании стабилизатора приводит к изменению ζ-потенциала суспензии, уменьшению среднего размера частиц и увеличению удельной поверхности ГНТ. Значение ζ-потенциала суспензии по абсолютной величине увеличивается для С-3 от 10,83 до 13,17 мВ, для ПВС – от 4,93 до 5,09 мВ и для олеата натрия – от 19,34 до 26,98 мВ. Средний размер частиц уменьшается для С-3 от 0,38 до 0,31 мкм, для ПВС – от 0,88 до 0,64 мкм, для олеата натрия – от 0,34 до 0,2 мкм через сутки экспозиции. Одновременно происходит увеличение удельной поверхности ГНТ в суспензии с С-3 от 15,79 до 18,71 м^2/г, с ПВС – от 9,53 до 11,47 м^2/г, с олеатом натрия – от 17,59 до 22,55 м^2/г.

Следует отметить интенсивность происходящей агрегации частиц ГНТ в суспензии в первые 3 сут экспозиции. В дальнейшем к 20 сут размеры частиц и их удельная поверхность меняются незначительно.

Выводы.

Максимальная эффективность достигается при использовании в качестве стабилизатора водных суспензий на основе галлуазитовых нанотрубок суперпластификатора С-3.

Стабилизирующее действие С-3 вызвано главным образом возникновением пространственных препятствий к агрегации вследствие действия адсорбционно-сольватного и структурно-механического факторов стабилизации; электростатический фактор агрегативной устойчивости не является определяющим.

Уменьшение концентрации галлуазитовых нанотрубок в водной среде ПАВ от 5 до 3 г/л при одинаковой концентрации стабилизатора приводит к изменению ζ-потенциала суспензии, уменьшению среднего размера частиц и увеличению удельной поверхности ГНТ.

Учитывая интенсивность происходящей агрегации частиц ГНТ в первые 3 сут экспозиции, целесообразно продолжить дальнейшие исследования по стабилизации водных суспензий на основе галлуазитовых нанотрубок.

Список литературы

1. Котельников Д.Д., Конюхов А.И. Глинистые минералы осадочных пород. М.: Недра, 1986. 247 с.

The adsorption of micellar surfactants consists of two stages. First, there is an ion exchange between surface counter-ions and surfactants, and then electrostatic attraction between the surface and surfactant ions. As a result, a solid body is covered with a monomolecular surfactant layer, and the hydrophobic radicals of the surfactants are directed towards the dispersion medium. The neutralization of the surface charge takes place. This is possible when the surfactant concentrations approximately correspond to isoelectric point. The second stage of adsorption, that is the micelle forming at the interface is possible if the surfactant concentrations are higher. The second adsorption layer is formed with the hydrophobic radicals of the surfactants directed inside the micelle, and with the polar groups are directed towards the aqueous medium. In this case, the surfactant concentration should correspond to the critical concentration of micelle formation.

According to the Tables 2, 3 sodium oleate additives lead to a maximum increase in the absolute value of ζ-potential (samples 4 and 3, respectively), but over time these samples have got much lower aggregative stability than the systems with the stabilizer C-3 used. Perhaps this is due to the instability of the surface micelles, as well as the fact that the sodium oleate adsorption is local, and the adsorbent particles do not fully cover the surface.

The cationic adhesive additive Polyram L200 was also studied as a stabilizer of modifying additives for concrete on the basis of halloysite nanotubes. The data for aggregate stability over time (Table 3, sample 4) were obtained with its presence and compared with the results for sample 1 with C-3.

It is found that decreasing the concentration of halloysite nanotubes in an aqueous surfactant medium from 5 g/l to 3 g/l with the same concentration of the stabilizer leads to the ζ-potential change of the suspension, lessening the mean particle size and increasing the HNT specific surface area. The value of ζ-potential of the suspension in magnitude is increasing for C-3 from 10.83 to 13.17 mV, for PVA from 4.93 to 5.09 mV, and for oleate sodium from 19.34 to 26.98 mV.

The average particle size is reduced from 0.38 to 0.31 μm for C-3, from 0.88 to 0.64 μm for PVA, and from 0.34 to 0.2 μm for sodium oleate after a day of exposure. There is a simultaneous increase in the HNT specific surface in the suspension with C-3 from 15.79 to 18.71 m^2/g, with PVA from 9.53 to 11.47 m^2/g, with sodium oleate from 17.59 to 22.55 m^2/g.

It should be marked the intensity of the aggregating particles in the first 3 days of exposure. In the future, by the 20 day the size of the particles and their specific surface area vary slightly.

Conclusions

The superplasticizer C-3 appeared to be maximum efficient as a stabilizer of aqueous dispersions of modifying additives for cement composites based on halloysite nanotubes.

The stabilizing effect of C-3 is mainly connected with the formation of steric hindrances to aggregation due to the action of adsorption-solvate and structural and mechanical factors of stabilization; the electrostatic factor of aggregation stability is not determinative.

The reduction of the concentration of halloysite nanotubes in an aqueous surfactant medium from 5 g/l to 3 g/l with the same concentration of the stabilizer leads to the ζ-potential change of the suspension, lessening of the mean particle size and increase in HNT specific surface area.

Given the intensity of aggregating particles in the first 3 days of exposure, it is reasonable to continue further research on stabilization of aqueous dispersions based on halloysite nanotubes.

References

1. Kotelnikov D.D., Kon osadochnykh porod [Clay minerals of sedimentary rocks]. Moscow: Nedra. 1986. 247 p.

2. Горная энциклопедия: В 5 т. / Гл. ред. Е.А. Козловский Т. 1: Аа-лава–Геосистема. М.: Сов. энциклопедия, 1984. 560 с.
3. Егоров А.Ю. Галлуазит: современное использование и возможности промышленной добычи в России // *Разведка и охрана недр*. 2015. № 3. С. 19–24.
4. Johnson S., Petit S., Churchman J. et al Halloysite clay minerals – a review // *Clay Minerals*. 2005. Vol. 40, pp. 383–426.
5. Lvov Y., Aerov A., Fakhrullind R. Clay nanotube encapsulation for functional biocomposites // *Advances in Colloid and Interface Science*. 2014. Vol. 207, pp. 189–198.
6. Churchman G.J., Theng B.K.G. Interactions of halloysites with amides: Mineralogical factors affecting complex formation // *Clay Minerals*. 1984. Vol. 19, pp. 161–175.
7. Johnson S.L., Guggenheim S., Koster Van Groos A.F. Thermal stability of halloysite by high-pressure differential thermal analysis // *Clays and Clay Minerals*. 1990. Vol. 38. Iss. 5, pp. 477–484.
8. Singer A., Zarei M., Lange F.M. et al. Halloysite characteristics and formation in the northern Golan Heights // *Geoderma*. 2004. Vol. 123, pp. 279–295.
9. Hart R.D., Gilkes R.J., Siradz S. et al. The nature of soil kaolins from Indonesia and Western Australia // *Clays and Clay Minerals*. 2002. Vol. 50, pp. 198–207.
10. Lukuttsova N.P., Pykin A.A. Stability of nanodisperse additives based on metakaolin // *Glass and Ceramics*. 2015. No. 11–12, pp. 383–386.
11. Lukuttsova N., Ustinov A. Concrete modified by additive based on biosilicated nanotubes // *International Journal of Applied Engineering Research*. 2015. Vol. 10. No. 19, pp. 40457–40460.

2. Gornaya entsiklopediya: V 5 t. / Gl. red. Kozlovskii E.A. T. 1: Aa-lava – Geosistema. [The mining encyclopedia: / Ed. by E.A. Kozlovskiy. Vol. 1: Aa-lava – Geosystem]. Moscow: Sovetskaya encyclopaediya. 1984. 560 p.
3. Egorov A.Yu. Halloysite: modern use and possibilities of mining in Russia. *Razvedka i okhrana nedr*. 2015. No. 3, pp. 19–24. (In Russian).
4. Johnson S., Petit S., Churchman J. et al Halloysite clay minerals – a review. *Clay Minerals*. 2005. Vol. 40, pp. 383–426.
5. Lvov Y., Aerov A., Fakhrullind R. Clay nanotube encapsulation for functional biocomposites. *Advances in Colloid and Interface Science*. 2014. Vol. 207, pp. 189–198.
6. Churchman G.J., Theng B.K.G. Interactions of halloysites with amides: Mineralogical factors affecting complex formation. *Clay Minerals*. 1984. Vol. 19, pp. 161–175.
7. Johnson S.L., Guggenheim S., Koster Van Groos A.F. Thermal stability of halloysite by high-pressure differential thermal analysis. *Clays and Clay Minerals*. 1990. Vol. 38. Iss. 5, pp. 477–484.
8. Singer A., Zarei M., Lange F.M. et al. Halloysite characteristics and formation in the northern Golan Heights. *Geoderma*. 2004. Vol. 123, pp. 279–295.
9. Hart R.D., Gilkes R.J., Siradz S. et al. The nature of soil kaolins from Indonesia and Western Australia. *Clays and Clay Minerals*. 2002. Vol. 50, pp. 198–207.
10. Lukuttsova N.P., Pykin A.A. Stability of nanodisperse additives based on metakaolin. *Glass and Ceramics*. 2015. No. 11–12, pp. 383–386.
11. Lukuttsova N., Ustinov A. Concrete modified by additive based on biosilicated nanotubes. *International Journal of Applied Engineering Research*. 2015. Vol. 10. No. 19, pp. 40457–40460.



УДК 691.545:539.2

Г.Д. ФЕДОРОВА, канд. техн. наук (fedorovagd@mail.ru), Г.Н. АЛЕКСАНДРОВ, бакалавр,
А.П. СКРЯБИН, магистрант, К.Ф. БАИШЕВ, магистрант

Северо-Восточный федеральный университет им. М.К. Аммосова (677000, г. Якутск, ул. Белинского, 58)

Влияние оксида графена на прочность при сжатии цементного камня

Показано, что оксид графена является перспективным материалом для улучшения физико-механических свойств цементных композитов. Данные зарубежных исследований свидетельствуют, что оксид графена обеспечивает значительное повышение прочности цементных композитов на сжатие и на изгиб как в ранние, так и в проектные сроки твердения. В настоящее время появилось много статей, посвященных выяснению вероятностного механизма повышения прочности цементных композитов при введении нанодобавки оксида графена. Однако механизм повышения прочности еще не выяснен, имеются разные мнения, порой противоречивые. Приведены результаты экспериментальных исследований влияния оксида графена на прочностные свойства цементного камня. Использование скоростного смесителя при приготовлении образцов позволило получить значительное повышение прочности. Для изучения распределения оксида графена в цементном камне использован метод сканирующей электронной микроскопии на JEOL F7500.

Ключевые слова: оксид графена, цемент, прочность, сжатие, микроструктура.

Для цитирования: Федорова Г.Д., Александров Г.Н., Скрябин А.П., Баишев К.Ф. Влияние оксида графена на прочность при сжатии цементного камня // *Строительные материалы.* 2018. № 1–2. С. 11–17.

G.D. FEDOROVA, Candidate of Sciences (Engineering) (fedorovagd@mail.ru), G.N. ALEXANDROV, Master,
A.P. SCRYABIN, Undergraduate, K.F. BAISHEV, Undergraduate
North-Eastern Federal University in Yakutsk (58, Belinskogo Street, Yakutsk, 677000, Russian Federation)

Influence of Graphene Oxide on Compressive Strength of Cement Paste

It is shown that graphene oxide is perspective material for improvement of physical and mechanical properties of cement composites. Data of foreign researches demonstrate that graphene oxide provides substantial increase of durability of cement composites on compression and on a bend both in early and in design terms of curing. At present many articles have appeared devoted to clarification of probabilistic mechanism of durability increase of cement composites at nanoadditive introduction of graphene oxide. However the mechanism of increase in durability isn't found out yet, there are different opinions, sometimes contradictory. Results of pilot studies of graphene oxide influence on strength properties of cement stone are given. Use of high-speed mixer at preparation of samples allowed to receive substantial increase of durability. For graphene oxide distribution studying in a cement stone the method of scanning electronic microscopy on JEOL F7500 is used.

Keywords: graphene oxide, cement paste, compressive strength, microstructure.

For citation: Fedorova G.D., Alexandrov G.N., Scryabin A.P., Baishev K.F. Influence of graphene oxide on compressive strength of cement paste. Название. *Stroitel'nye Materialy* [Construction materials]. 2018. No. 1–2, pp. 11–17. (In Russian).

Разработка инновационных строительных материалов и технологий в перспективе связана с использованием нанотехнологий в строительстве. Успешность проведения исследований в данной области прежде всего зависит от подготовки кадров нового поколения, которые освоят принципы и методики работы на современном высокоточном оборудовании.

Перспективность применения первичных углеродных наночастиц в производстве цементных бетонов сегодня уже не вызывает сомнений. Одним из таких материалов является оксид графена (ОГ), который благодаря своим уникальным механическим и химическим свойствам способствует значительному повышению прочности цементного камня, может придать совершенно новые свойства бетону. Как и все новое, эффективность влияния нанолистов ОГ сегодня обсуждается, имеются противоречивые данные, объясняющие повышение прочностных свойств цементного камня, раствора и бетона. В работе [1] представлен аналитический обзор исследований в данной области. В представленной статье собраны данные о повышении прочности цементных композитов, из которых видно, что введение нанодобавки ОГ способствует значительному повышению механической прочности цементных композитов. При этом большинство работ посвящено исследованию влияния ОГ на прочностные свойства цементного камня и раствора. Например, авторы работы [2] исследовали изменение прочностных свойств цементного камня (В/Ц=0,29) и цементного раствора (Ц:П=1:3, В/Ц=0,37) с добавкой

Development of new innovative construction technologies is in the long term connected with use of nanotechnologies in construction. The success of carrying out researches in this field, first of all, depends on training of new generation which will master work techniques in modern high-precision equipment which will help to reveal a Nanoworld secret.

The field of future application of primary carbon nanoparticles in production of cement concrete doesn't raise today doubts any more. One of such perspective materials is graphene oxide (GO) which due to its unique mechanical and chemical properties promotes substantial increase of durability of cement stone, can give absolutely new properties to concrete. As well as all new, the efficiency of influence of GO nanosheets is discussed today, there are contradictory data explaining increase in strength properties of cement paste, mortar and concrete. In work [1] the state-of-the-art review of researches in the field is submitted. Data of increasing durability of cement composites are given in this article. It is visible that introduction of GO nanoadditive promotes substantial increase of mechanical durability of cement composites. At the same time the majority of works is devoted to research of GO influence on strength properties of cement paste and mortar. For example, authors of work [2] investigated change of strength properties of cement paste (W/C=0.29) and cement mortar (C:S=1:3, W/C =0.37) with additive of polycarboxylate superplasticizer depending on GO expense in number from 0.01 to 0.05% of cement mass. They have come to conclusion that introduction of GO in number of 0.05% is the most effective. Data on in-

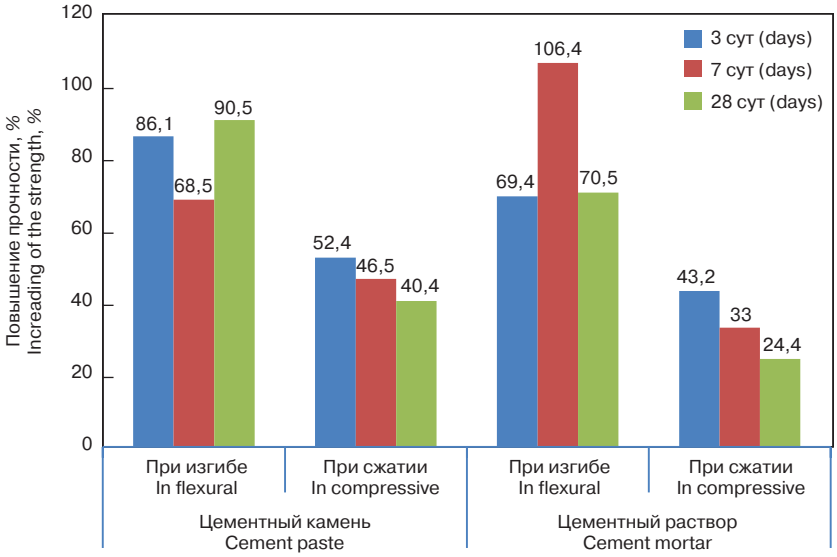


Рис. 1. Повышение прочности цементных композитов при введении 0,05% ОГ [2]
Fig. 1. Increasing the strength of cement composites with the introduction of 0.05% GO [2]

поликарбоксилатного суперпластификатора в зависимости от расхода ОГ в количестве от 0,01 до 0,05% от массы цемента. Они пришли к выводу, что наиболее эффективно введение ОГ в количестве 0,05%. Данные о повышении прочности цементных композитов с 0,05% ОГ по сравнению с составами без ОГ показаны на рис. 1.

Как видно из рис. 1, в целом ОГ обеспечивает повышение прочностных свойств цементных композитов во все стадии твердения. Однако повышение прочности в ранних стадиях твердения гораздо выше. Это, видимо, указывает, что ОГ способствует ускорению гидратации портландцемента.

Значительное повышение прочности при изгибе (почти в два раза выше, чем при сжатии) свидетельствует, что благодаря двумерному размеру и неровной поверхности пленки ОГ выступают как микроарматура в цементной матрице. По мнению авторов работы [2], ОГ не только участвует в реакции с цементом и новообразованиями цементного камня, но и способствует формированию поровой структуры, увеличивая объем микропор.

Haibin Yang и др. исследовали цементное тесто с текучестью 183 мм (расплыв конуса) при В/Ц=0,4, достигнутой с помощью суперпластификатора в количестве 0,04% и пеногасителя в количестве 0,12% [3]. Дозировку ОГ варьировали в количестве 0,1; 0,15 и 0,2% от массы цемента. Для поддержания равной текучести цементного теста при одинаковом В/Ц=0,4 в составах меняли расход суперпластификатора. Наибольшее повышение прочности при сжатии наблюдалось при введении ОГ в количестве 0,2%. Повышение прочности при сжатии состава с ОГ по сравнению с бездобавочным в возрасте 1, 3, 7, 14, 28 сут составило 11,9; 42,3; 35,7; 21,3 и 11,2% соответственно. Следует отметить, что, как и в работе [2], наибольшее повышение прочности отмечено на 3-и и 7-е сут твердения. С другой стороны, использование нескольких видов добавок, тем более различное количество суперпластификатора затрудняют оценку роли ОГ в повышении прочности цементного камня. Тем не менее, по мнению исследователей, ОГ не влияет на структуру гидросиликатов кальция и повышение механических свойств цементного камня в основном происходит благодаря повышению степени гидратации и химическим реакциям между ОГ цементом и продуктами гидратации. Иного мнения придерживаются Shenghua Lv и др., которые изучают вероятностный механизм повышения прочности [4]. Они предложили модель эффекта, в котором

creasing of cement composites strength from 0.05% of GO in comparison of structures without GO are shown in fig. 1.

Apparently from fig. 1, in the whole GO provides increasing strength properties of cement composites in all stages of curing. However, increase in durability in early stages of curing is much higher that, probably, indicates that GO promotes acceleration of hydration of Portland cement. Substantial increase of flexural strength (is almost twice higher, than at compression) demonstrates what due to two-dimensional size and uneven surface of a film GO acts as microfittings in a cement matrix. According to authors of work [2], GO not only participates in reaction with cement and hydration products, but also promotes in formation of pore structure, increasing the volume of micropores.

Haibin Yang et al. investigated cement paste with a fluidity of 183 mm (cone flow) at W/C=0.4 reached by means of superplasticizer in number of 0.04% and defoaming agent in number of 0.12% [3]. The dosage of GO was varied in number of 0.1, 0.15 and 0.2% of cement mass. For maintenance of equal fluidity of cement paste at identical W/C=0.4 a superplasticizer consumption changed in structures. The biggest increase of compressive strength was observed at introduction of GO in number of 0.2%. Increase of compressive strength of structure with GO in comparison without GO at the age of 1, 3, 7, 14, 28 days was made by 11.9, 42.3, 35.7, 21.3 and 11.2% respectively. It should be noted that, as well as in work [2], the greatest increase of strength is noted for the 3 and 7 days of curing. On the other hand, use of several types of additives, especially various amount of superplasticizer complicates to estimate GO role in increase of durability of cement paste. Nevertheless, according to researchers GO doesn't influence on structure of hydrosilicates of calcium and increase in mechanical properties of cement stone generally happens due to increase in extent of hydration and chemical reactions between GO cement and products of hydration. Shenghua Lv et al. think differently, they study probabilistic mechanism of strength increase [4]. They have offered effect model in which graphene oxide is considered as a substrate and the catalyst of flower-like crystals formation of the calcium hydrosilicates consisting of a core – and needle-like or many-sided crystals. They consider that process of hydration and formation of crystals is caused by oxygen-containing groups (–COOH, –OH, $-SO_3^-$) on the surface of graphene oxide as these active groups easily react with active groups of products of cement hydration. Also they believe that GO preferably adsorbs C_3S, C_2S, C_3A and C_4AF due to its active functional groups and it leads to formation of crystallization centers and their growth. Lin et al. take the similar point of view in work [6]. Besides from the above said, they have also shown that GO can adsorb water, stimulating chemical reaction at average stage of hydration process (fig. 2). Thus, the hypothesis is made, GO adsorbs minerals of the Portland cement and water and also is chemical reagent, due to presence of oxygen containing groups (mainly –OH and –COON), and reacts with hydration products, namely with C–S–H and $Ca(OH)_2$.

Somewhat different approach in this problem is shown by authors of [7, 8]. According to them, GO nanosheets are adsorbed on the surface of cement as well as water reducing additives. Owing to Van der Waals bonds layers of GO cause negative impact on cement fluidity, but not due to reduction of free water owing to water adsorption by graphene oxide. Besides they have established that H^+ ions in carboxyl group

оксид графена рассматривается как подложка и катализатор образования цветкоподобных кристаллов гидросиликатов кальция, состоящих из стержне- и иглоподобных или многогранных кристаллов. Они считают, что процесс гидратации и образования кристаллов обусловливается кислородсодержащими группами (–COOH, –OH, $–SO_3^-$) на поверхности оксида графена, поскольку эти активные группы легко вступают в реакцию с активными группами продуктов гидратации цемента. Также они полагают, что ОГ предпочтительно адсорбирует C_3S, C_2S, C_3A и C_4AF благодаря его активным функциональным группам и это приводит к образованию центров кристаллизации и их росту. Похожую точку зрения придерживаются авторы работы [6]. Помимо вышеизложенного они также показали, что ОГ может адсорбировать воду, стимулируя химическую реакцию на среднем этапе процесса гидратации (рис. 2). Таким образом, выдвинута гипотеза: ОГ адсорбирует минералы портландцемента и воду, а также является химическим реагентом благодаря наличию у него кислородсодержащих групп (главным образом –OH и –COOH) и вступает в реакцию с продуктами гидратации, а именно с C–S–H и $Ca(OH)_2$.

Несколько иной подход к данной проблеме демонстрируют авторы работ [7, 8]. По их мнению, нанолисты ОГ адсорбируются на поверхности цемента, так же как и водоредуцирующие добавки. Вследствие сил Ван-дер-Ваальса слои ОГ провоцируют негативное влияние на текучесть цемента, а не за счет уменьшения свободной воды вследствие адсорбции воды оксидом графена. Кроме того, они установили, что ионы H^+ в карбоксильной группе были замещены катионами металла с образованием –COO-групп (рис. 3).

Таким образом, обзор выполненных исследований по изучению реакции оксида графена с продуктами гидратации цемента показывает, что ускорение гидратации происходит главным образом благодаря кислородсодержащим функциональным группам на оксиде графена, которые вступают в реакцию с продуктами гидратации, в частности с C–S–H и $Ca(OH)_2$. Однако мнения ученых о механизме повышения прочности противоречивы. Несмотря на это, практически во всех работах отмечено, что при введении ОГ в цементную систему формируется мелкокристаллическая структура, значительно повышается объем гелевых пор в композите.

Учитывая значительную роль ОГ в повышении прочностных свойств цементных композитных материалов, а также для улучшения их электротехнических свойств в СВФУ начаты поисковые исследовательские работы. В настоящей работе с целью улучшения распределения нанопленок ОГ в цементном тесте несколько изменена методика его приготовления. Для изучения влияния ОГ на прочность при сжатии цементного камня был принят состав с постоянным водоцементным отношением, равным 0,5. Использован местный портландцемент марки ПЦ 500 Д0 Н цементного завода ОАО ПО «Якутцемент», характеристики которого приведены в табл. 1–3. Испытание цемента выполнено в соответствии с ГОСТ 310.

В целях оценки влияния ОГ на прочность цементного теста пластифицирующие добавки не применяли. Нанодобавку ОГ вводили в цементное тесто в виде суспензии с концентрацией 3,86 и 4,33 мг/мл. В экспериментах использовано

have been replaced with metal cations with formation – COO-group (fig. 3).

Thus, the review of carried out researches on graphene oxide reaction studying with products of cement hydration shows that acceleration of hydration happens mainly due to oxygen-containing functional groups on graphene oxide which react with hydration products, in particular with C–S–H and $Ca(OH)_2$. However opinions of scientists on mechanism of increase in durability are contradictory. Despite it, practically in all works it is noted that at introduction of GO to cement system the fine-crystalline structure is formed, the volume of gel pores in a composite considerably increases.

Considering a significant role of GO in increase of cement strength properties of composite materials and also for improvement of its electric properties in NEFU research works are begun. In given work with the purpose of improvement of GO nanofilms distribution in cement paste the technique of its preparation is a little bit changed. For studying of GO influence on strength properties of cement stone the structure with constant water cement relation equal to 0.5 has been accepted. The local Portland cement of PC 500 D0 H brand of cement plant JSC PO "Yakuttsement" which characteristics are provided in tables 1–3 is used. Test of cement is carried out in compliance of GOST 310.

For assessment of GO influence on strength properties of cement paste the plasticizing additives weren't applied. GO nanoadditive was mixed into cement paste in the form of suspension with concentration of 3.86 and 4.33 mg/ml. In experiments the graphene oxide suspension made by "Graphene Technologies" laboratory of NEFU is used. The technological scheme of GO suspension synthesis is provided in work [8]. The average lateral size of GO nanosheets varies from 0.7 to 1.3 microns, their thickness – from 1.5 to 10 nanometers.

The choice of GO consumption of additive has been made taking into account earlier performed works and has been accepted equal 0.03, 0.05, 0.1% of cement mass. Having analysed production methods of mixes and test of

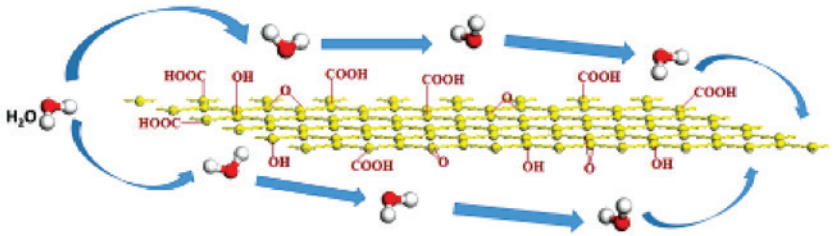


Рис. 2. Схематическая диаграмма реакции оксида графена с цементом [6]
Fig. 2. Schematic diagram of the reaction of graphene oxide with cement [6]

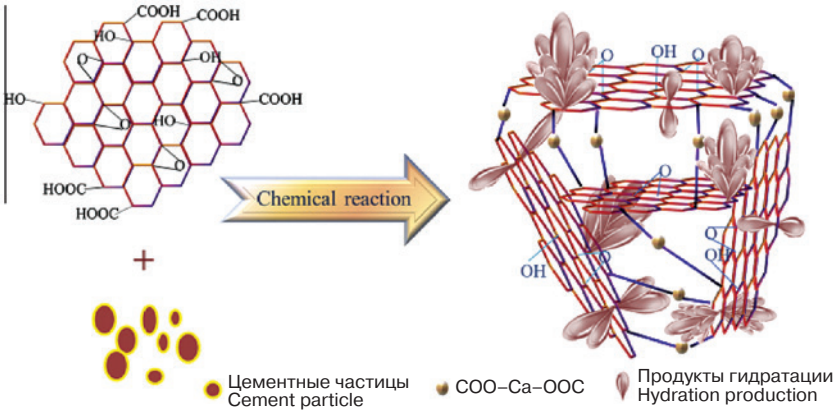


Рис. 3. Модель реагирования оксида графена в цементном тесте [5]
Fig. 3. Model reaction of graphene oxide in cement paste [5]

Таблица 1
Table 1

Удельная поверхность, $см^2/г$ Specific surface area, cm^2/g	НГЦТ, % Water requirement of normal consistency, %	Сроки схватывания, час-мин Setting time, hour-min		Прочность при сжатии, МПа Compressive strength, MPa		Прочность при изгибе, МПа Flexural strength, MPa	
		Начало Initial	Окончание Final	После пропаривания After steaming	28 сут 28 days	После пропаривания After steaming	28 сут 28 days
3880	27,5	2-30	3-25	23,7	49,8	4,5	6

Таблица 2
Table 2

Minerals	C_3S	C_2S	C_3A	C_4AF	Силикатный модуль Silica modulus	Глиноземный модуль Alumina modulus	Коэффициент насыщения Saturation coefficient
Содержание, мас. % Content (wt %)	58,7	16,38	6,44	14,35	2,08	1,15	0,91

Таблица 3
Table 3

Оксиды	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	R_2O	$CaO_{своб}$ CaO_{free}	ППП Loss on Ignition
Содержание, мас. % Content (wt %)	21,16	5,45	4,72	64,85	2,71	–	0,75	0,15	0,11

Таблица 4
Table 4

В/Ц	Дозировка ОГ, в % от массы цемента Content of GO, % by weight of cement	Плотность цементного камня, $г/см^3$ Density of cement paste, g/cm^3	Прочность при сжатии, МПа/% от контрольного состава Compressive strength, MPa/% of control composition		
			7 сут (days)	14 сут (days)	28 сут (days)
0,5	0	1828	25,7/100	27,6/100	36,5/100
	0,03	1883	32,0/124	33,7/122	37,2/102
	0,05	1920	32,5/127	42,2/153	54,8/150
	0,1	1905	27,1/105	30/109	47,2/129

вана суспензия оксида графена, изготовленная лабораторией «Графеновые технологии» СВФУ. Технологическая схема синтеза суспензии ОГ приведена в работе [8]. Средневзвешенный латеральный размер нанолистов ОГ варьируется от 0,7 до 1,3 мкм, их толщина – от 1,5 до 10 нм.

Выбор расхода добавки ОГ был произведен с учетом ранее выполненных работ и принят равным 0,03; 0,05; 0,1% от массы цемента. Проанализировав методы изготовления смесей и испытания образцов с нанодобавками ОГ по опубликованным работам [9], пришли к выводу, что для лучшего распределения нанолистов ОГ необходимо использовать высокоскоростное перемешивание. Изготовление цементного теста осуществляли в трехлопастном смесителе WiseStir HS-50 (3000 об/мин). Продолжительность затворения теста в течение 30 с, перемешивания – 180 с. Уплотнение на вибростоле.

Для определения предела прочности при сжатии изготавливали образцы-кубы размерами 2×2×2 см из цементного теста. После изготовления образцы в формах хранили в ванне с гидравлическим затвором в течение 24 ч. По истечении времени хранения образцы осторожно освобождали от формы и укладывали в ванну с питьевой водой так, чтобы они не соприкасались между собой. Хранение образцов осуществлялось при температуре воздуха (20±2)°С. Образцы, вынутые из воды, испытывали в течение 30 мин. Перед испытанием образцы вытирали.

Испытание производилось на стенде ДТС-06-100. Средняя скорость нарастания нагрузки при испытании

samples with GO nanoadditives on published works [9] we have come to conclusion that for the best distribution of GO nanosheets it is necessary to use high-speed hashing. Production of cement paste was carried out in three-blade WiseStir HS-50 mixer (3000 r/min). Paste gauging duration during 30 sec., mixing – 180 sec. Consolidation on a shaking table.

For determination of compressive strength samples – cubes with sizes of 2×2×2 cm were made. After production samples in forms has been stored in a bathtub with a hydraulic lock within 24 hours. After storage time samples carefully strip a form and stacked in a bathtub with drinking water so they couldn't be in contact with each other. Storage of samples was carried out at air temperature (20±2)°C. Samples taken from water were tested within 30 min. Before test samples have wiped.

Test of samples was made at DTS-06-100 test bench. Average speed of loading increase at test for compression has been accepted (2±0.5) MPa/sec. Samples were tested for a compression at the age of 7, 14 and 28 days. Six samples for test for compression are in a series.

Structural researches were conducted by method of scanning electronic microscopy. Samples prior to microscopic researches were stored in plastic bags at temperature of 20±5°C.

The results of the cement paste strength are shown in table 4. Apparently from this table the greatest increase in durability of cement paste is observed at GO nanoadditive consumption in number of 0.05% of cement mass. At the

на сжатие была принята (2±0,5) МПа/с. Образцы испытывали на сжатие в возрасте 7, 14 и 28 сут. В серию входит шесть образцов.

Структурные исследования проводились методом сканирующей электронной микроскопии. Образцы до микроскопических исследований хранили в полиэтиленовых пакетах при температуре 20±5°С. Результаты испытаний образцов при сжатии приведены в табл. 4.

Как видно из данных табл. 4, наибольшее повышение прочности цементного камня наблюдается при расходе нанодобавки ОГ в количестве 0,05% от массы цемента. При этом повышение прочности в возрасте 7, 14 и 28 сут составило соответственно 27, 53 и 50% по сравнению с контрольным составом без оксида графена. Зависимость изменения прочности при сжатии цементного камня от расхода оксида графена показана на рис. 4. Полученный результат согласуется с результатами других исследователей. Так, в работе [10] введение ОГ в количестве 0,05% от массы цемента при В/Ц=0,5 повысило прочность при сжатии в возрасте 28 сут на 59%.

Поскольку в процессе гидратации часть кальция, входящего в структуру силикатных фаз, высвобождается в виде $Ca(OH)_2$, образуемый гидросиликатный гель имеет более низкую основность (отношение CaO/SiO_2) по сравнению с исходными силикатами. Таким образом, чем выше содержание портландита в цементном камне, тем ниже его основность.

Массовая доля портландита измерялась на рентгеновском порошковом дифрактометре ARL X'Tra фирмы Thermo Fisher Scientific (Швейцария) с длиной волны рентгеновского излучения 1,54056 ангстрем (рис. 5).

Зависимость массовой доли портландита от содержания ОГ в цементном камне имеет тот же характер, что и зависимость прочности при сжатии цементного камня от содержания ОГ (рис. 4, 5).

Микроструктуру образцов изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа JEOL F7500. Исследованиями установлено, что морфология новообразований различна. Образец с добавкой 0,05% ОГ (рис. 6, *b*) обладает более плотной структурой, чем образцы без добавки (рис. 6, *a*) и с добавкой ОГ в количестве 0,1% (рис. 6, *c*) и 0,2% (рис. 6, *d*). У образцов с высоким содержанием добавки наблюдается скопление ОГ, что, по-видимому, отрицательно сказывается на прочности цементного теста. Как известно, для управления процессами повышения прочности цементных композитов главной трудностью является равномерное распределение ОГ в матрице, т. е. в цементном камне. Как утверждают исследователи [3], главной причиной агрегирования ОГ в цементных композитах являются ионы Ca^{2+}. На снимках четко видно, что у скопления ОГ С–S–H имеют стержне- или иглоподобные формы, образующие сеть.

Выводы.

- Оксид графена является перспективной добавкой для получения высокопрочных и самоуплотняющихся бетонов, так как значительно повышает механиче-

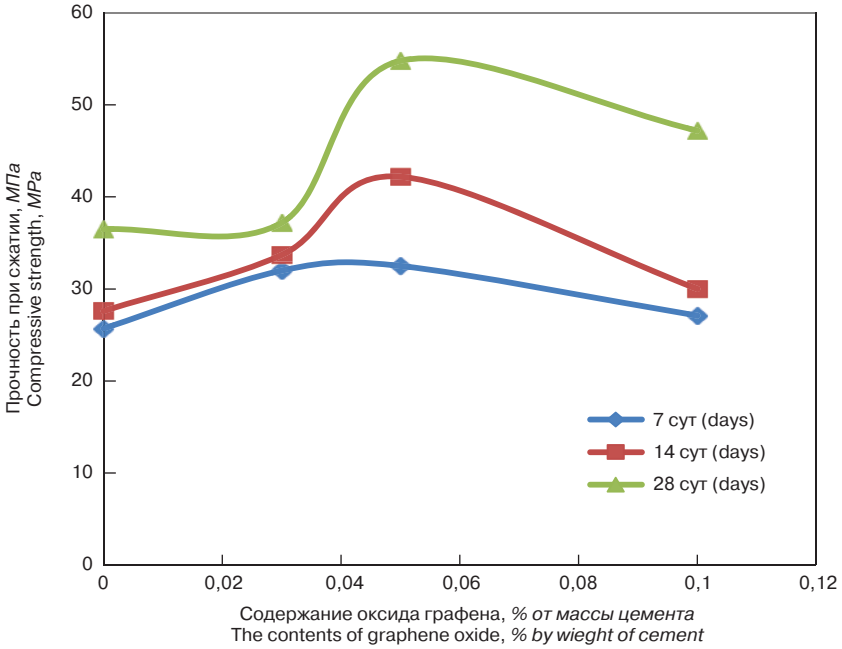


Рис. 4. Влияние оксида графена на прочность при сжатии цементного камня (В/Ц=0,5)
Fig. 4. Influence of graphene oxide on compressive strength of cement paste (W/C=0,5)

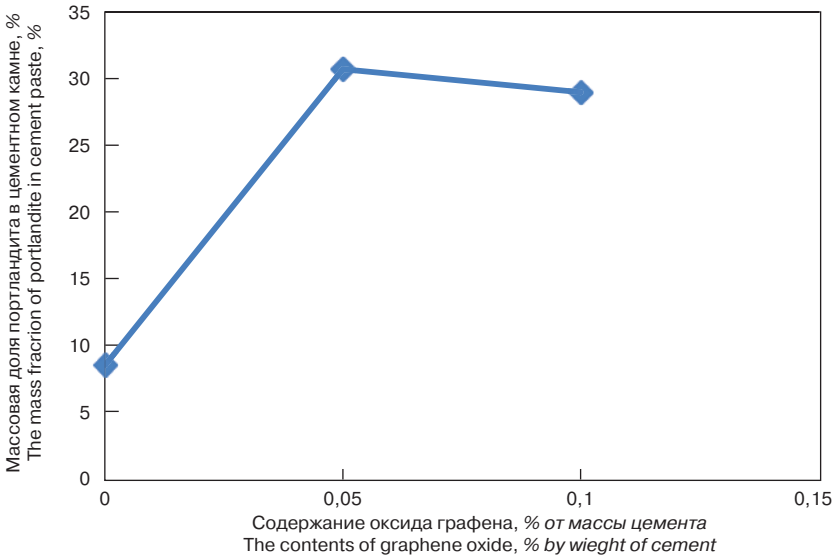


Рис. 5. Зависимость массовой доли портландита от содержания ОГ в цементном камне
Fig. 5. The mass fraction of portlandite from the content of graphene oxide in cement paste

same time increase of compressive strength at the age of 7, 14 and 28 days has made respectively 27, 53 and 50% in comparison with control structure without graphene oxide. The dependence of the compressive strength of the cement stone from the consumption of graphene oxide is shown in figure 4. The received result will be coordinated with results of other researchers. So, in work [10] introduction of GO in number of 0.05% of cement mass at W/C=0.5 was increased by durability on compression at the 28-th daily age for 59%.

Because in the hydration process of part of calcium included in the structure of silicate phases, is released in the form of $Ca(OH)_2$ formed hydrosilicate gel has a lower basicity (ratio CaO/SiO_2) compared to the original silicates. Thus, the higher the content of portlandite in cement stone, the lower its basicity.

The mass fraction of portlandite was measured by x-ray powder diffractometer ARL X'Tra firm Thermo Fisher Scientific (Switzerland) with a wavelength of x-ray radiation

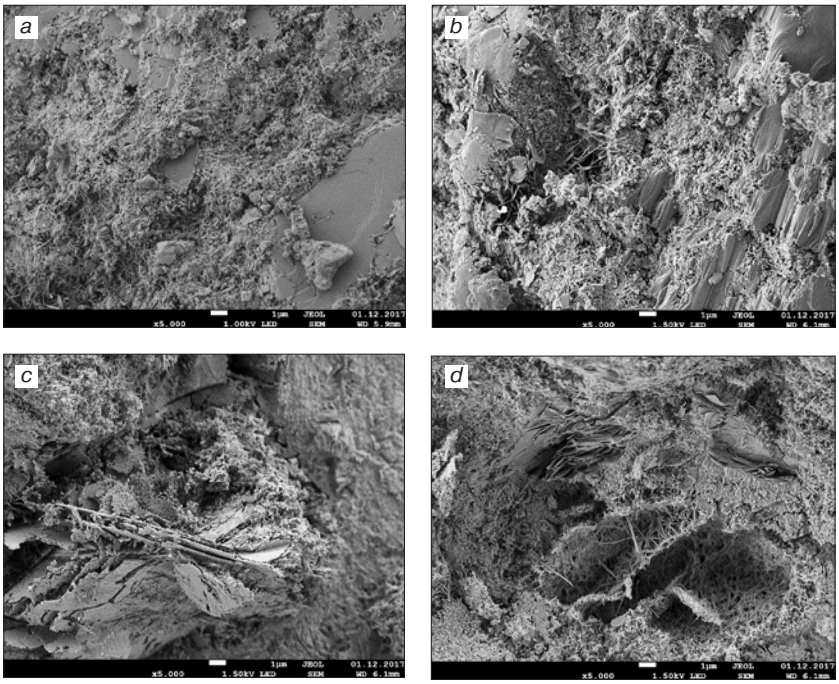


Рис. 6. СЭМ снимки образцов цементного теста В/Ц=0,5 в возрасте семи месяцев: *a* – без добавки; *b–d* – с добавкой ОГ в количестве 0,05; 0,1 и 0,2%

Fig. 6. SEM pictures of cement paste samples W/C=0,5 at the age of seven months: *a* – no additive; *b–d* – with the addition of GO in an amount of 0.05%, 0.1% and 0.2%

ские свойства цементных композитов, с его помощью возможно регулирование текучести смеси и т. д.

- В последние годы за рубежом появились многочисленные статьи, описывающие вероятный механизм повышения прочности цементного камня при добавлении оксида графена в цементные композиты. Однако механизм повышения прочности цементного камня при введении оксида графена еще не до конца ясен.
- Приготовление цементного теста в скоростном смесителе приводит к резкому росту прочности как в 7-суточном, так и в 14- и 28-суточном возрасте. При этом наиболее высокое повышение прочности по сравнению с контрольным составом без оксида графена наблюдалось при введении ОГ в количестве 0,05% (соответственно 27, 53 и 50%).
- Цементный камень с добавкой 0,05% обладает более плотной микроструктурой, чем образцы без добавки и с ОГ в количестве 0,1 и 0,2%. В образцах с высоким содержанием добавки (0,1 и 0,2%) имеет место скопление ОГ в порах, что указывает на неравномерное распределение ОГ в матрице. Возможно, это стало причиной меньшего повышения прочности цементного камня.

Список литературы

1. Haibin Yang, Hongzhi Cui, Waiching Tang, Zongjin Li, N ingxu Han, Feng Xing. A critical review on research progress of graphene/cement based composites // *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing.* 2017. Vol. 102, pp. 273–296. doi.org/10.1016/j.compositesa.2017.07.019.
2. Qin Wang, Jian Wang, Chun-xiang Lu, Bo-wei Liu, Kun Zhang, Chong-zhi Li. Influence of graphene oxide additions on the microstructure and mechanical strength of cement // *New Carbon Materials.* 2015. Vol. 30. Iss. 4, pp. 349–356. doi.org/10.1016/S1872-5805(15)60194-9
3. Haibin Yang, Manuel Monasterio, Hongzhi Cui, Ningxu Han. Experimental study of the effects of graphene oxide on microstructure and properties of cement paste composite // *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing.* 2017. Vol. 102, pp. 263–272. doi.org/10.1016/j.compositesa.2017.07.022.

1.54056 Angstrom (Fig. 5). The mass fraction of portlandite from the content of graphene oxide in cement stone has the same character as the dependence of the compressive strength of the cement stone from the content of graphene oxide (Fig. 4 and Fig. 5).

The microstructure of samples was studied by means of scanning electronic microscope JEOL F7500. It is established by researches that morphology of new growths is various. The sample with additive of 0.05% of GO (Fig. 6, *b*) has more dense structure, than samples without additive (Fig. 6, *a*) and with GO additive in number of 0.1% (Fig. 6, *c*) and 0.2% (Fig. 6, *d*). At samples with high content of GO congestion of GO is observed that, apparently, has an adverse effect on durability of cement test. It is known that for management of processes of durability increase of cement composites the main difficulty is uniform distribution of GO in a matrix, i.e. in cement stone. According to researchers [3] the main reason of GO congestion in cement composites are ions of Ca^{2+}. In pictures, it is accurately visible that at GO congestion C–S–N have a core- or needle-like forms forming network.

Conclusions.

- Graphene oxide is perspective additive for receiving high-strength and self-compacting concrete as considerably increases mechanical properties of cement composites, with its help regulation of fluidity of mix, etc. is possible;
- Last years abroad the numerous articles have appeared describing the probable mechanism of durability increase of cement stone at graphene oxide addition in cement composites. However the mechanism of durability increase of cement stone at introduction of graphene oxide isn't yet clear;
- Preparation of cement paste in high-speed mixer leads to sharp growth of durability both on the 7-th day, and on the 28-th daily age. At the same time the highest increase in durability in comparison with control structure without graphene oxide was observed at introduction of GO in number of 0.05% (respectively 47 and 65.7%);
- Cement stone with additive of 0.05% possesses more dense microstructure, than samples without additive and with GO in number of 0.1 and 0.2%. In samples with the high content of GO (0.1 and 0.2%) congestion of GO in pores takes place that indicates uneven distribution of GO in a matrix. Perhaps, it became the reason of smaller increase in durability of cement paste.

References

1. Haibin Yang, Hongzhi Cui, Waiching Tang, Zongjin Li, Ningxu Han, Feng Xing. A critical review on research progress of graphene/cement based composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing.* 2017. Vol. 102, pp. 273–296. doi.org/10.1016/j.compositesa.2017.07.019.
2. Qin Wang, Jian Wang, Chun-xiang Lu, Bo-wei Liu, Kun Zhang, Chong-zhi Li. Influence of graphene oxide additions on the microstructure and mechanical strength of cement. *New Carbon Materials.* 2015. Vol. 30. Iss. 4, pp. 349–356. doi.org/10.1016/S1872-5805(15)60194-9.
3. Haibin Yang, Manuel Monasterio, Hongzhi Cui, Ningxu Han. Experimental study of the effects of graphene oxide on microstructure and properties of cement paste composite. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing.* 2017. Vol. 102, pp. 263–272. doi.org/10.1016/j.compositesa.2017.07.022.

4. Shenghua Lv, Yujuan Ma, Chaochao Qiu, Ting Sun, Jingjing Liu, Qingfang Zhou. Effect of graphene oxide nanosheets of microstructure and mechanical properties of cement composites // *Construction and Building Materials*. 2013. Vol. 49, pp. 121–127. doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.08.022.
5. Lin C., Wei W., Hu Y.H. Catalytic behavior of graphene oxide for cement hydration process // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 2016. Vol. 89, pp. 128–133. doi.org/10.1016/j.jpcs.2015.11.002.
6. Min Wang, Rumin Wang, Hao Yao, Shameel Farhan, Shuirong Zhenga, Congcong Du. Study on the three dimensional mechanism of graphene oxide nanosheets modified cement // *Construction and Building Materials*. 2016. Vol. 126, pp. 730–739. doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.09.092.
7. Min Wang, Hao Yao, Rumin Wang, Shuirong Zheng. Chemically functionalized graphene oxide as the additive for cement–matrix composite with enhanced fluidity and toughness // *Construction and Building Materials*. 2017. Vol. 150, pp. 150–156. doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.05.217.
8. Федорова Г.Д., Александров Г.Н., Смагулова С.А. К вопросу применения оксида графена в цементных системах // *Строительные материалы*. 2016. № 1–2. С. 21–26.
9. Федорова Г.Д., Баишев К.Ф., Скрябин А.П. Оксид графена как перспективный наноматериал для цементных композитов // *Научное обозрение*. 2017. № 12. С. 36–41.
10. Zhu Pan, Li He, Ling Qiu, Asghar Habibnejad Korayem, Gang Li, Jun Wu Zhu, Frank Collins, Dan Li, Wen Hui Duan, Ming Chien Wang. Mechanical properties and microstructure of a graphene oxide-cement composite // *Cement and Concrete Composites*. 2015. Vol. 58, pp. 140–147. doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2015.02.001.

4. Shenghua Lv, Yujuan Ma, Chaochao Qiu, Ting Sun, Jingjing Liu, Qingfang Zhou. Effect of graphene oxide nanosheets of microstructure and mechanical properties of cement composites. *Construction and Building Materials*. 2013. Vol. 49, pp. 121–127. doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.08.022.
5. Lin C., Wei W., Hu Y.H. Catalytic behavior of graphene oxide for cement hydration process. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 2016. Vol. 89, pp. 128–133. doi.org/10.1016/j.jpcs.2015.11.002.
6. Min Wang, Rumin Wang, Hao Yao, Shameel Farhan, Shuirong Zhenga, Congcong Du. Study on the three dimensional mechanism of graphene oxide nanosheets modified cement. *Construction and Building Materials*. 2016. Vol. 126, pp. 730–739. doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.09.092.
7. Min Wang, Hao Yao, Rumin Wang, Shuirong Zheng. Chemically functionalized graphene oxide as the additive for cement–matrix composite with enhanced fluidity and toughness. *Construction and Building Materials*. 2017. Vol. 150, pp. 150–156. doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.05.217.
8. Fedorova G.D., Alexandrov G.N., Smagulova S.A. The study of graphene oxide use in cement systems. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2016. No. 1–2, pp. 21–26.
9. Fedorova G.D., Baishev K.F., Skryabin A.P. Graphene oxide as a promising nanomaterial for cement. *Nauchnoe obozrenie*. 2017. No. 12, pp. 36–41. (In Russian).
10. Zhu Pan, Li He, Ling Qiu, Asghar Habibnejad Korayem, Gang Li, Jun Wu Zhu, Frank Collins, Dan Li, Wen Hui Duan, Ming Chien Wang. Mechanical properties and microstructure of a graphene oxide-cement composite // *Cement and Concrete Composites*. 2015. Vol. 58, pp. 140–147. doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2015.02.001.



ATTENTION

Subscribe to the electronic version of the journal

«Construction Materials»

http://rifsm.ru/en/editions/journals/1/

For subscription to electronic version of the journal «Construction Materials» send applications for mail:
ooorifsm@yandex.ru

You mast specify the e-mail address to which the journal issue will be sent

The cost of **ONE electronic issue** of the journal «Construction Materials» is **25€**

Payment of fees must be by Bank transfer:

Beneficiary's Account №
STROYMATERIALY
40702978038001010816
Beneficiary's Bank
SWIFT CODE: SABRRUMM
SBERBANK
MOSCOW, RUSSIA
Intermediary Bank Acc. № 10094987261000
Deutsche Bank AG, Frankfurt am Main, Germany
SWIFT: DEUTDEFF

УДК 666.914

А.Н. РЯЗАНОВ[1], канд. техн. наук (aryazanov@hotmail.com);
В.И. ВИННИЧЕНКО[2], д-р техн. наук (vvinnichenko@ukr.net);
И.В. НЕДОСЕКО[1], д-р техн. наук (nedoseko1964@mail.ru),
В.А. РЯЗАНОВА[1], канд. техн. наук (vryazanova@hotmail.com),
А.А. РЯЗАНОВ[1], инженер (stow-team@live.ru)

[1] Уфимский государственный нефтяной технический университет (450062, Российская Федерация, Республика Башкортостан, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1)
[2] Харьковский национальный университет строительства и архитектуры (61002, Украина, г. Харьков, ул. Сумская, 40)

Структура и свойства известково-зольного цемента и его модификация

Приводится обоснование энергетической эффективности совмещенного способа получения известково-зольного гидравлического вяжущего путем совместного обжига известняка и золы-уноса тепловых электростанций. Результаты расчета теоретического расхода условного топлива на обжиг двухкомпонентной карбонатно-зольной шихты указывают на существенное сокращение энергетических затрат. Получаемый при этом известково-зольный цемент относится к группе низкомарочных вяжущих, что ограничивает область его применения. Экспериментальным путем исследовано влияние ряда добавок и технологических факторов на улучшение прочностных характеристик вяжущего в различных условиях твердения. Установлены количественные зависимости влияющих на конечную прочность факторов. Исследованы свойства известково-зольного цемента модифицированного добавкой портландцемента, вводимого при совместном помоле и посредством добавления в растворную смесь. Приведены результаты исследований микроструктуры цементного камня и фазового состава цементного порошка. В результате улучшения структурно-фазовых характеристик цементного камня возможно получение модифицированного среднемарочного гидравлического вяжущего на основе известково-зольного цемента, что существенно расширяет область его применения.

Ключевые слова: зола-уноса, карбонатная порода, теплотворные свойства вяжущее низкотемпературного обжига, известково-зольный цемент, модифицированное вяжущее.

Для цитирования: Рязанов А.Н., Винниченко В.И., Недосеко И.В., Рязанова В.А., Рязанов А.А. Структура и свойства известково-зольного цемента и его модификация // *Строительные материалы.* 2018. № 1–2. С. 18–22.

A.N. RIAZANOV[1], Candidate of Sciences (Engineering) (aryazanov@hotmail.com);
V.I. VINNICHENKO[2], Doctor of Sciences (Engineering) (vvinnichenko@ukr.net); I.V. NEDOSECO[1], Doctor of Sciences (Engineering) (nedoseko1964@mail.ru),
V.A. RIAZANOVA[1], Candidate of Sciences (Engineering) (vryazanova@hotmail.com), A.A. RIAZANOV[1], Engineer (stow-team@live.ru)
[1] Ufa State Petroleum Technological University (1, Kosmonavtov Street, 450062, Ufa, Republic of Bashkortostan, Russian Federation)
[2] Kharkiv National University of Civil Engineering and Architecture (40, Sumy Stkyye, 61002, Kharkiv, Ukraine)

Structure and Properties of Lime-Ash Cement and its Modification

The justification of energy efficiency of the combined method for obtaining lime-ash hydraulic binder through co-firing limestone and fly ash from thermal power plants is presented. The results of calculating the theoretical consumption of conventional fuel for firing a two-component carbonate-ash charge indicate a significant reduction in energy costs. The resulting lime-ash cement belongs to the group of low-grade binders, which limits the scope of its application. The influence of a number of additives and technological factors on improving the strength characteristics of a binder under the various conditions of hardening has been studied experimentally. Quantitative dependences of factors influencing on the final strength were established. The properties of lime-ash cement modified by the addition of Portland cement introduced during co-grinding and by adding to the mortar mixture were studied. The results of investigations of the microstructure of cement stone and the phase composition of cement powder are presented. As a result of improving the structural and phase characteristics of cement stone, it is possible to obtain a modified medium-quality hydraulic binder based on lime-ash cement, which significantly expands its application.

Keywords: fly ash, carbonate rock, calorific properties, binder for low-temperature firing, lime-ash cement, compressive strength, modified binder, heat-humidity treatment, X-ray-phase analysis, micro-structural studies.

For citation: Riazanov A.N., Vinnichenko V.I., Nedoseco I.V., Riazanova V.A., Riazanov A.A. Structure and properties of lime-ash cement and its modification. *Stroitel'nye Materialy* [Construction materials]. 2018. No. 1–2, pp. 18–22. (In Russian).

Одним из перспективных направлений снижения энергетических затрат в промышленности строительных материалов является широкое вовлечение в технологический оборот топливосодержащих отходов теплоэлектростанций (ТЭС), работающих на пылевидном каменноугольном топливе. Наиболее крупнотоннажными и ценными по остаточным теплотворным свойствам являются золы-уноса. Указанные отходы достаточно стабильны по химико-минералогическому составу, содержат топливные включения в количестве до 10–20 мас. %, что предопределяет выраженные теплотворные свойства последних [1]. Это позволяет отнести данные отходы к ценному минеральному сырью для производства обжиговых строительных материалов, в первую очередь вяжущих веществ, как наиболее энергоемкого и потребляемого продукта.

One of the prospective ways of reducing energy consumption in the building materials industry is a wide involvement of fuel-containing wastes of thermal power plants (TPP) operating with dust coal fuel in the technological turnover. The most large-tonnage and valuable in terms of their residual calorific properties are fly ashes. These wastes are quite stable with respect to the chemical-mineralogical composition, they contain fuel inclusions in an amount of 10–20% by weight which predetermine expressed calorific properties of the latter. [1] This makes it possible to attribute these wastes to a valuable mineral raw material for producing fired building materials, binder substances in the first turn as the most energy-intensive and consumable material.

In the last years a number of works are devoted to the study of properties of binders of low-temperature firing on the basis of natural and artificial mixes [2–7].

В последние годы исследованию свойств вяжущих низкотемпературного обжига на основе природных и искусственных смесей посвящен целый ряд работ [2–7].

Одним из возможных вариантов эффективного решения данной задачи является предложенный способ получения гидравлического вяжущего [8] посредством обжига при 900–1100°С двухкомпонентной сырьевой шихты, состоящей из карбонатного компонента и топливосодержащих минеральных промышленных отходов в установленных соотношениях по массе, при разработке которого исходили из следующих принципиальных положений:

– двухфункционального использования отходов в качестве топливного и сырьевого компонента;
– получения вяжущего в результате тонкого помола продукта совместного обжига карбонатной породы с золой-уноса ТЭС при максимально возможной энергетической сбалансированности процесса декарбонизации и частичного спекания ингредиентов зольной части с оксидом кальция за счет реализации теплотворных свойств топливных включений, содержащихся в отходах.

Традиционное известково-зольное вяжущее (ИЗВ), получаемое совместным помолом воздушной извести и золы-уноса ТЭС, относится к группе известково-пуццолановых вяжущих и является двухкомпонентной системой, включающей 60–80% золы и 20–40% извести [9]. Суммарная энергоемкость ИЗВ, таким образом, складывается из энергетических затрат на получение извести, а также на совместный помол исходных компонентов. Наиболее энергоемким является первый процесс. В зависимости от типа установки для обжига на получение 1 кг извести в заводских условиях расходуется от 3500 до 8900 кДж тепла [10].

Таким образом, удельная энергоемкость ИЗВ в основном определяется содержанием в его составе извести и на основании произведенных расчетов находится в пределах 700–3500 кДж/кг вяжущего в зависимости от состава ИЗВ и энергоемкости применяемой извести.

Вместе с тем использование для получения вяжущего предлагаемым способом отходов с содержанием органики 10–20 мас. % позволяет иметь на 1 кг шихты 0,1–0,2 кг органического топлива, или 2000–4800 кДж потенциального тепла, в зависимости от теплотворных свойств угольных, коксовых и полукоксовых включений. Таким образом, энергетический потенциал сырьевой шихты сопоставим с энергозатратами на декарбонизацию карбонатного компонента, что обосновывает целесообразность совместного обжига карбонатной породы с золой-уноса ТЭС. При этом создаются условия для самообжига шихты либо приближенные к нему. В этом случае технологическое топливо используется лишь на разогрев шихты до температуры воспламенения углеродистых частиц (600–750°С), а далее обжиг происходит исключительно за счет теплотворных свойств топливных остатков, содержащихся в сырьевой шихте, либо с минимальными топливными затратами. Данные расчета топливных затрат на получение ИЗЦ представлены в табл. 1.

Для исследования влияния соотношения компонентов на вяжущие свойства известково-зольного цемента (ИЗЦ) готовились сырьевые смеси из естественно-влажных базовых зол ТЭЦ и карбонатной породы фракций 0–20 мм. Обжиг вели при 950–1100°С. Помол производили до

One of the possible variants of the efficient solution of this problem is a proposed method for producing a hydraulic binder [8] via firing of two-component raw charge at 900–1100°C containing a carbonate component and fuel-containing mineral industrial wastes in established proportions by weight. When developing this method, the following principal provisions were taken into account:

– a two-functional use of wastes as a fuel and raw component;
– producing a binder as a result of fine grinding of the product of combined firing of carbonate rock and fly ash of TPP at a maximum possible energy balancing of the decarbonization process and partial sintering of ingredients of the ash part with calcium oxide due to the realization of calorific properties of fuel inclusions contained in wastes.

A traditional lime-ash binder (LAB) produced by joint grinding of air-setting lime and fly ash of TPP belongs to a group of lime-pozzolanic binders and is a two-component system including 60–80% of ash and 20–40% of lime [9]. Thus, the summary energy intensity of LAB consists of energy consumption for obtaining lime as well as for joint grinding of initial components. The most energy intensive is the first process. Depending on the type of a firing unit, an amount of 3500 to 8900 kJ of heat is consumed for obtaining 1 kg of lime under the factory conditions [10].

Thus, the specific energy intensity of LAB is mainly determined by the content of lime in its composition and on the basis of the calculations made is within the limit of 700–3500 kJ/kg of binder depending on the composition of LAB and energy intensity of the lime used.

With that, the use of wastes containing 10–20% of organics by weight for producing the binder by the proposed method makes it possible to have 0.1–0.2 kg of organic fuel or 2000–4800 kJ of potential heat per one kg of charge depending on calorific properties of coal, coke, and semi-coke inclusions. Thus, the energy potential of a raw charge is comparable with energy consumption for decarbonization of the carbonate component which proves a reasonability of joint firing of carbonate rock and TPP fly ash. At this, conditions for self-firing of the charge or close to it are created. In this case, technological fuel is used only for heating the charge up to the ignition temperature of carbonic particles (600–750°C) and then firing occurs exclusively due to calorific properties of fuel residuals contained in the raw charge or with minimal fuel expenditures (Table 1).

To study the effect of the ratio of components on binding properties of lime-ash cement (LAC) raw mixtures of natural humid basic ashes of TPP and carbonate rock of 0–20 mm fractions were prepared. Firing was carried out at 950–1100°C. Grinding was continued until the specific surface area of 3000–3200 cm^2/g. Part of the samples after molding

Таблица 1
Table 1

Содержание золы-уноса в шихте, кг/кг Content of fly ash in charge, kg/kg	Энергетическая самообеспеченность процесса обжига шихты, % Energy self-sufficiency of charge firing process, %	Расход условного топлива на обжиг шихты, кг/т Consumption of equivalent fuel for charge firing, kg/t
Зола-уноса ТЭС (ППП – 13 мас. %) Fly Ash of TPP (LOI – 13% by weight)		
0,5	55	68
0,66	85	19,8
0,75	Самообжиг Self-firing	0
Условная зола-уноса ТЭС (ППП – 0 мас. %) Conditional fly ash of TPP (LOI – 0% by weight)		
0,66	0	109

Таблица 2
Table 2

Известково-зольный цемент на золе Lime-ash cement on ash	ППП золы, мас. % LOI of ash, % by weight	В/Ц W/C	Прочность при сжатии, МПа Compression strength, MPa			
			Условия твердения Curing Conditions			
			7 сут Н.У. 7 d ays N.C.	28 сут Н.У. 28 days N.C.	Пропаривание при 95°С Steaming at 95°C	Запаривание при 174°С Autoclaving at 174°C
Кумертаусской ТЭЦ Kumertau TPP	15,2	0,45	2,2	5,3	10,6	27
Московской ТЭЦ-20 Moscow TPP-20	16,7	0,5	2,6	7,1	12,5	31,1
Московской ТЭЦ-22 Moscow TPP-22	17	0,5	2,5	6,7	12	30,2
Луганской ГРЭС Lugansk RPS	13	0,5	2,1	5,3	10,1	26,4

удельной поверхности 3000–3200 см^2/г. Часть образцов после формования хранили над водой в течение 7 и 28 сут, а другую часть подвергали пропариванию при 95°С либо запариванию в автоклаве при 174°С и 0,8 МПа. Физико-механические свойства ИЗЦ базовых составов представлены в табл. 2.

Наибольшей прочностью обладали цементно-песчаные образцы на ИЗЦ после тепловлажностной обработки: 10,1–12,5 МПа после пропаривания и 26,4–31,1 МПа после запаривания в автоклаве. При хранении образцов в нормальных условиях прочность при сжатии составила 2,1–2,6 через 7 сут и 5,3–7,1 МПа через 28 сут.

В результате исследований установлено, что основные свойства вяжущего сохраняются при содержании золы в двухкомпонентной сырьевой шихте 50–75 мас. % при температуре обжига 950–1000°С. Прочность пропаренных образцов в среднем на 60% выше 28-суточной прочности. Отношение прочности при сжатии в возрасте 7 сут к прочности через 28 сут нормального твердения составляет 0,38–0,41.

По прочностным показателям оптимальным является ИЗЦ, содержащий золу-уноса в количестве 66 мас. %. При увеличении содержания золы в шихте до 75% активность ИЗЦ уменьшается в среднем на 22%. Снижение количества золы до 50% понижает активность вяжущего в среднем на 16%.

Результаты исследований показали, что ИЗЦ по показателям прочности относится к низкомарочным вяжущим, что ограничивает область его применения, несмотря на преимущества в технико-экономических показателях за счет существенного сокращения энергоемкости производства. Поэтому на втором этапе исследований изучалась возможность его модификации рядом добавок, повышающих его прочностные характеристики.

Введение с водой затворения хлорида кальция в количестве 2 мас. % от вяжущего (в пересчете на сухое вещество) повышает прочность образцов при сжатии в среднем на 45% при твердении в нормальных условиях через 28 сут и на 32% после пропаривания. При этом прочность при сжатии составляет 7,7–10,3 МПа и 13,3–16,5 МПа соответственно.

Введение с водой затворения сульфата натрия в количестве 2 мас. % от вяжущего повышает прочность при сжатии в среднем на 56% через 28 сут нормального твердения и на 47% после пропаривания. Для базовых составов соответственно 8,2–11 и 14,7–18,3 МПа.

Кроме активизации твердения введение добавок хлорида кальция и сульфата натрия практически полностью устраняет объемное расширение образцов с повышенным содержанием свободного оксида кальция при гидратации в условиях тепловлажностной обработки.

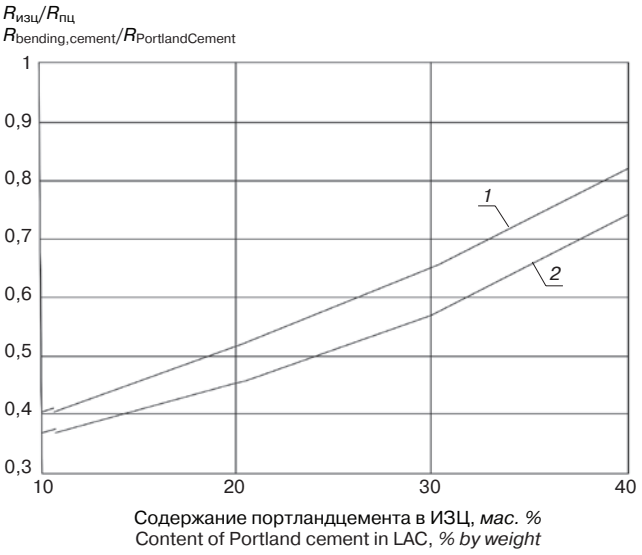


Рис. 1. Зависимость прочности песчаных образцов на ИЗЦ после пропаривания от количества добавки портландцемента: *1* – вводимого при помоле; *2* – вводимого в сухую смесь

Fig. 1. Dependence of strength of sand samples with LAC after steaming on the amount of Portland cement additive: *1* – introduced when grinding; *2* – introduced in the dry mix

were stored over water during 7 and 28 days, another part was subjected to steaming at 95°C or autoclaving at 174°C and 0,8 MPa. Physical-chemical properties of LAC of basic compositions are presented in Table 2.

The greatest strength applied to cement-sand samples on LAC after steam treatment: 10.1–12.5 MPa after steaming and 26.4–31.1 MPa after autoclaving. When storing the samples under the normal conditions, compression strength was 2.1–2.6 MPa after 7 days and 5.3–7.1 MPa after 28 days.

As a result of the study, it is established that main properties of the binder are maintained when the ash content in the two-component raw charge is 50–70% by weight at the firing temperature of 950–1000°C. The strength of steamed samples is higher by 60% on the average than a 28-day strength. The ratio of compression strength at the age of 7 days to the strength after 28 days of normal hardening is 0.38–0.41.

Related to strength indicators, the optimal indicator is LAC containing 66% of fly ash by weight. When the content of fly ash in the charge is reduced up to 75%, the activity of LAC is reduced by 22% on the average. Reduction in the amount of ash up to 50% reduces the binder activity by 16% on the average.

Results of the study show that LAC in terms of strength refers to low-grade binders, which limits the area of its ap-

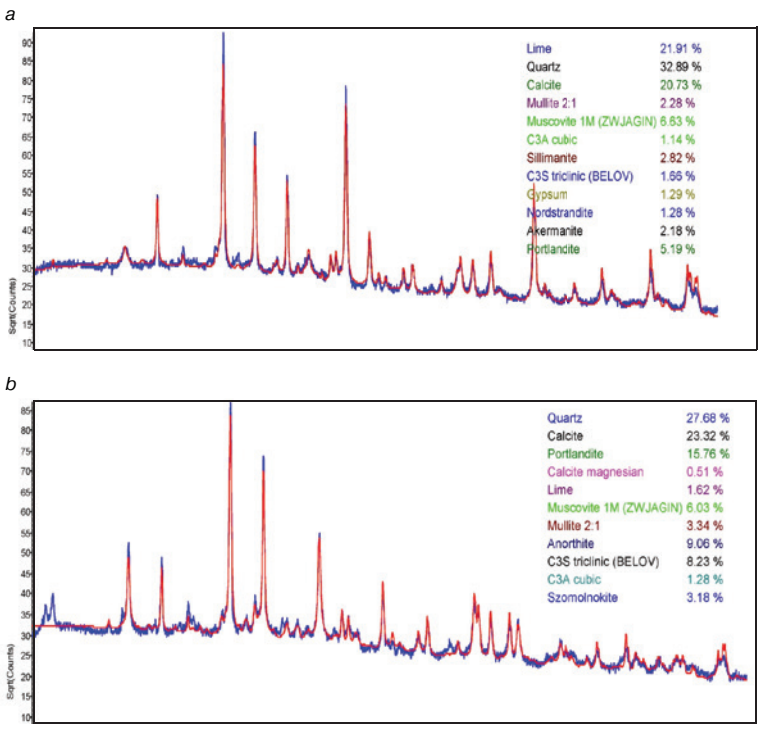


Рис. 2. Рентгенограмма и результаты рентгенофазового анализа: *a* – сырьевой шихты после обжига; *b* – цементного камня ИЗЦ

Fig. 2. X-ray diffraction pattern and results of X-ray-phase analysis: *a* – raw charge after firing; *b* – cement stone of LAC

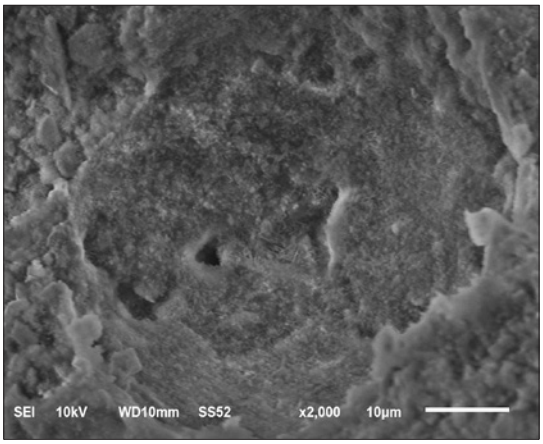


Рис. 3. Микрофотография полностью прогидратированного цементного камня ИЗЦ, модифицированного добавкой портландцемента (35 мас. %) и тонкомолотого кварцевого песка (60 мас. %). $R_{сж}$ после пропаривания при 95°С – 30,3 МПа

Fig. 3. Micro-photo of fully hydrated cement stone of LAC modified with Portland cement additive (35% by weight) and fine grinded quartz sand (60% by weight). $R_{compression}$ after steaming at 95°C – 30.3 MPa

Введение полуводного гипса при помоле в количестве 5 мас. % ИЗЦ приводит к увеличению прочности в среднем на 10% как при твердении в нормальных условиях, так и после тепловлажностной обработки.

Добавка 20–40% портландцемента (активностью 43,5 МПа) в растворную смесь или при помоле повышает активность ИЗЦ в 2–3,6 раза (до 20–22 МПа) и до 31–42 МПа после тепловлажностной обработки. Совместный помол ИЗЦ с портландцементом является более эффективным, чем введение его в растворную смесь. Так, активность ИЗЦ в первом случае в среднем на 17% выше, чем при перемешивании компонентов на стадии приготовления цементно-песчаной смеси.

Влияние количественного содержания в составе ИЗЦ портландцемента, вводимого при помоле или в растворную смесь, на прочностные показатели вяжущего хорошо иллюстрируется графически, если прочность образцов выразить в относительных единицах по отношению к прочности контрольных образцов на портландцементе (рис. 1).

Исследованиями влияния тонкости помола на прочностные характеристики ИЗЦ установлено, что с увеличением удельной поверхности с 3000 до 4000 см^2/г прочность образцов при сжатии возрастает на 28–33%. При увеличении тонкости помола с 3000 до 5500 см^2/г прочность увеличивается на 43–46%.

Процесс твердения модифицированного вяжущего носит комбинированный характер и обусловлен взаимодействием свободного оксида кальция с аморфизированным глинистым веществом золы по типу реакций, характерных для известково-пуццолановых вяжущих, а также гидратацией клинкерных минералов, содержащихся в добавке портландцемента (рис. 2, 3).

Модифицированный добавкой портландцемента известково-зольный цемент, получаемый энергосберегающим способом, по основным характеристикам относится к среднемарочным гидравлическим вяжущим, что существенно расширяет область его применения.

plication in spite of the advantages in technical-economic indicators due to a significant reduction in the energy intensity of production. That's why at the second stage of the study a possibility of its modification with some additives improving its strength characteristics was investigated.

The introduction of calcium chloride in an amount of 2% of binder by weight (in terms of dry substance) with mixing water improves the strength of samples when compressing by 45% on the average and when hardening under the normal conditions after 28 days and by 32% after steaming. At this the compression strength is 7.7–10.3 MPa and 13.3–16.5 MPa accordingly.

In addition to hardening activation, the introduction of additives of calcium chloride and sodium sulfate completely removes the volume extension of samples with an increased content of free calcium oxide during hydration under the condition of heat-humid treatment.

The introduction of semi-aquatic gypsum when grinding in an amount of 5% by mass of LAC leads to improving the strength by 10% on the average both when hardening under the normal conditions and after heat-humidity treatment.

An addition of 20–40% of Portland cement (activity of 43.5 MPa) in the mortar mix or when grinding increases the activity of LAC by 2–3.6 times (up to 20–22 MPa) and up to 31–42 MPA after heat-humidity treatment. Joint grinding of LAC with Portland cement is more efficient than its introduction in the mortar mix. So in the first case the activity of LAC is higher by 17% on the average than that when mixing components at the stage of preparation of the cement-sand mixture.

The effect of quantitative content in the LAC composition of Portland cement introduced when grinding or in the mortar mix on the strength indicators of the binder is well illustrated graphically if the strength of samples is expressed in relative units in relation to the strength of control samples with Portland cement (Fig. 1).

The studies of the effect of grinding fineness on the surface characteristics of LAC established that at increasing the specific surface from 3000 to 4000 cm^2/g the compression strength of samples was increased by 28–33%. When increasing the grinding fineness from 3000 to 5500 cm^2/g, the strength was increased by 43–46%.

The process of hardening of a modified binder is combined in nature and caused by interaction of free calcium oxide with amorphized clay substance of ash by the type of reaction characteristic for lime-pozzolanic binders as well as by hydration of clinker materials containing in the Portland cement additive

Выводы

– Установлена возможность использования зол-уноса ряда ТЭС с повышенным содержанием несгоревших топливных включений (13–17 мас. %) для получения известково-зольного цемента путем обжига при 950–1000°С карбонатной породы и золы, которая используется одновременно как сырьевой и топливный компонент;
– Результаты расчета энергетического потенциала сырьевой шихты и теплового баланса процесса обжига указывают на то, что затраты технологического топлива на 32–100% ниже по сравнению с базовым вариантом за счет использования при обжиге энергетического потенциала золы;
– Установлено, что обжиг при 950–1000°С двухкомпонентной карбонатно-зольной шихты позволяет получать известково-зольный цемент активностью 3,4–5,3 МПа, прочностью при сжатии в песчаном растворе 10,1–12,5 МПа после пропаривания и 26,4–31,1 МПа после автоклавной обработки.
– Введение 20–30% портландцемента при помоле обеспечивает достижение образцами модифицированного известково-зольного цемента прочности при сжатии до 0,52–0,65 от активности портландцемента. Увеличение количества вводимого при помоле портландцемента до 40 мас. % ИЗЦ повышает прочность до 0,82 от активности портландцемента;
– Установлено, что с увеличением удельной поверхности с 3000 до 4000 см^2/г прочность образцов при сжатии возрастает на 28–33%. При увеличении тонкости помола с 3000 до 5500 см^2/г прочность увеличивается на 43–46%.

Список литературы

1. Волженский А.В., Иванов И.А., Виноградов Б.Н. Применение зол и топливных шлаков в производстве строительных материалов. М.: Стройиздат, 1984. 255 с.
2. Shelihov N.S., Rahimov R.Z. Hidraulic lime and romancement from mineral raw material of Tatarstan // *Non-Traditional Cement and Concrit III. International Symposium*. Brno. 2008, pp. 712–718.
3. Барбане И., Витыня И., Линдыня Л. Исследование химического и минералогического состава романцемента, синтезированного из латвийской глины и доломита // *Строительные материалы*. 2013. № 1. С. 40–43.
4. Ширин-Заде И.Н. Структура глинодоломитовых композиционных материалов // *Строительные материалы*. 2010. № 3. С. 33–34.
5. Haghes D.C., Jaglin D., Kozlowski R., Mucha D. Roman cements – Belite cements calcined at low temperature // *Cement and Concrete Research*. 2009. No. 39 (2), pp. 77–89.
6. Tislova R., Kozlowska A., Kozlowski R., Hughes D., Porosity end specific surface area of Roman cement pastes // *Cement and Concrete Research*. 2009. No. 39 (2), pp. 950–956.
7. Сагдиев Р.Р., Шелихов Н.С. Бесклинкерные гидравлические вяжущие на основе карбонатно-глинистого сырья с повышенным содержанием карбоната магния // *Известия КГАСУ*. 2012. № 2. С. 194–200.
8. Волженский А.В., Рязанов А.Н., Чистов Ю.Д., Карпова Т.А. Топливосберегающая технология известково-зольного цемента // Строительные материалы. 1989. № 9. С. 9–10.
9. Дворкин Л.И., Дворкин О.Л. Строительные минеральные вяжущие материалы. М.: Инфра-Инженерия, 2011. С. 126–150.
10. Волженский А.В. Минеральные вяжущие вещества. М.: Стройиздат, 1986. 87 с.

(Fig. 2, 3). Lime-ash cement modified with the Portland cement additive and obtained by an energy saving method belongs, by its basic characteristics, to average-grade hydraulic binders that significantly broadens the area of its application.

Conclusions

– A possibility of the use of fly ash of some TPPs with an increased content of unburned fuel inclusions (13–17% by weight) for producing lime-ash cement by firing at 950–1000°C of carbonate rock and ash which is used both as a raw and fuel component has been established;
– Results of the calculation of an energy potential of the raw charge and thermal balance of the firing process show that the consumption of technological fuel is less by 32–100% compared with the basic option due to the use of energy potential of ash when firing.
– It is established that the firing of a two component carbonate-ash charge at 950–1000°C makes it possible to obtain lime-ash cement of 3.4–5.3 MPa activity, compression strength in sand mortar – 10.1–12.5 MPa after steaming and 26.4–31.1 MPa after autoclaved treatment.
– An introduction of 20–30% of Portland cement when grinding provides the achievement the compression strength up to 0.52–0.65 of Portland cement activity by samples of modified lime-ash cement. An increase in the amount of Portland cement introduced when grinding by up to 40% of LAC weight improves the strength up to 0.82 of Portland cement activity.
– It is established that with increasing the specific surface area from 3000 to 4000 cm^2/g the compression strength of samples is increased by 28–33%. With improving fineness of grinding from 3000 to 5500 cm^2/g, the strength is increased by 43–46%.

References

1. Volzhenskiy A.B., Ivanov I.A., Vinogradov B.N. Primenenie zol i toplivnykh shlakov v proizvodstve stroitel'nykh materialov [Use of fly ash and fuel slag in the production of building materials]. Moscow: Stroyizdat. 1984. 255 p.
2. Shelihov N.S., Rahimov R.Z. Hidraulic lime and romancement from mineral raw material of Tatarstan. *Non-Traditional Cement and Concrit III. International Symposium*. Brno. 2008, pp. 712–718.
3. Barbane I., Vitina I., Lindina L. Study of the chemical and mineralogical composition of romancementsynthesized from Latvia's clay and dolomite. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2013. No. 1, pp. 40–43. (In Russian).
4. Shirin-Zade I.N. Structure of clay dolomite composition materials. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2010. No. 3, pp. 33–34. (In Russian).
5. Haghes D.C., Jaglin D., Kozlowski R., Mucha D. Roman cements – Belite cements calcined at low temperature. *Cement and Concrete Research*. 2009. No. 39 (2), pp. 77–89.
6. Tislova R., Kozlowska A., Kozlowski R., Hughes D., Porosity end specific surface area of Roman cement pastes. *Cement and Concrete Research*. 2009. No. 39 (2), pp. 950–956.
7. Sagdiev R.R., Shelikhov N.S. Clinkerless hydraulic binders based on carbonate-clay raw materials with increased content of magnesium carbonate. *Izvestiya KGASU*. 2012. No. 2, pp. 194–200. (In Russian).
8. Volzhenskiy A.V., Ryazanov A.N., Chistov Yu.D., Karpova T.A. Fuel-saving technology of lime-ash cement. Stroitel'nye Materialy [Construction Materials]. 1989. No. 9, pp. 9–10. (In Russian).
9. Dvorkin L.I., Dvorkin O.L. Stroitel'nye mineral'nye vyazhushchie materialy [Building mineral knitting materials]. Moscow: Infra-Inzheneriya. 2011, pp. 126–150.
10. Volzhenskiy A.V. Mineral'nye vyazhushchie veshchestva [Mineral binders]. Moscow: Stroyizdat. 1986. 87 p.

УДК 691.32:539.2

С.А. ЛХАСАРАНОВ, канд. техн. наук (solbon230187@mail.ru),
Л.А. УРХАНОВА, д-р техн. наук (urkhanova@mail.ru), С.Л. БУЯНТУЕВ, д-р техн. наук

Восточно-Сибирский государственный университет технологий и управления (670013, Республика Бурятия, г. Улан-Удэ, ул. Ключевская, 40В)

Исследование фазового состава цементного камня с углеродными наноматериалами

Представлены результаты исследований фазового состава цементного камня при модификации углеродными наноматериалами, полученными в качестве сопутствующего продукта при плазменной газификации угля. Под действием электродуговой плазмы из материала электродов и угля, подаваемого для газификации, в одной установке попутно образуются углеродные наноматериалы. Введение углеродных наноматериалов повышает физико-механические и эксплуатационные свойства цемента и бетона за счет ускорения процессов гидратации портландцемента, улучшения микроструктуры и изменения фазового состава цементного камня. Для исследования фазового состава цементного камня с углеродными наноматериалами были проведены дифференциально-термический анализ и инфракрасная спектроскопия. Результаты исследований цементной матрицы свидетельствуют об изменении основности образующихся гидросиликатов кальция при введении углеродных наноматериалов.

Ключевые слова: портландцемент, дифференциально-термический анализ, инфракрасная спектроскопия, углеродные наноматериалы.

Для цитирования: Лхасаранов С.А., Урханова Л.А., Буянтуев С.Л. Исследование фазового состава цементного камня с углеродными наноматериалами // *Строительные материалы.* 2018. № 1–2. С. 23–25.

S.A. LKHASARANOV, Candidate of Sciences (Engineering) (solbon230187@mail.ru),
L.A. URKHANOVA, Doctor of Sciences (Engineering) (urkhanova@mail.ru), S.L. BUIANTUEV, Doctor of Sciences (Engineering)
East Siberia state university of technology and management (40v, Kluchevskaya Street, Ulan-Ude, 670013, Russian Federation)

Research of the Phase Composition of Cement Stone with Carbon Nanomaterials

The paper presents the results of studies of the phase composition of cement stone when modified by carbon nanomaterials obtained as a co-product in the plasma gasification of coal. Under the action of electric arc plasma from the material of electrodes and coal fed for gasification, carbon nanomaterials are simultaneously produced in one apparatus. The introduction of carbon nanomaterials increases the physical, mechanical and operational properties of cement and concrete by accelerating the processes of Portland cement hydration, improving the microstructure and changing the phase composition of the cement stone. To study the phase composition of the cement stone with carbon nanomaterials, differential thermal analysis and infrared spectroscopy were carried out. The results of differential thermal analysis and infrared spectroscopy of the cement matrix indicate a change in the basicity of the calcium hydrosilicates formed when carbon nanomaterials are introduced.

Keywords: portland cement, differential thermal analysis, infrared spectrometry, carbon nanomaterials.

For citation: Lkhasaranov S.A., Urkhanova L.A., Buiantuev S.L. Research of the phase composition of cement stone with carbon nanomaterials. *Stroitel'nye Materialy* [Construction materials]. 2018. No. 1–2, pp. 23–25. (In Russian).

Модифицирование цемента и бетона с применением различных наномодификаторов является перспективным, поскольку их введение заметно улучшает физико-механические характеристики при малых дозировках добавок и позволяет направленно регулировать структуру материала путем различных эффектов. В литературе достаточно широко освещаются работы по исследованию введения углеродных наноматериалов в состав цементных бетонов [1–7]. Чаще всего это углеродные нанотрубки, которые хорошо зарекомендовали себя в качестве материала, значительно улучшающего свойства композита.

Для модификации цементного камня были использованы углеродные наноматериалы (УНМ), полученные на установке при плазменной обработке угля [8]. Результаты определения фазового состава УНМ свидетельствуют, что содержание фуллерена C_{60} в добавке приблизительно 1,5–2% [9]. Результаты, полученные методом лазерной дифракции, показывают, что размер частиц УНМ лежит в интервале от 50 до 150 нм. Распределение частиц по размерам определяли методом лазерной дифракции на приборе SALD-7101 Shimadzu (рис. 1).

Modification of cement and concrete with the use of various nanomodifiers is promising, because their introduction significantly improves the physical and mechanical properties at low dosages of additives and allows the directional regulation of the structure of the material by various effects. In the literature, studies on the introduction of carbon nanomaterials in the composition of cement concretes are widely covered [1–7]. Most often these are carbon nanotubes, which have proven themselves as a material that significantly improves the properties of the composite.

For the modification of the cement stone, carbon nanomaterials (CNM) were used, which were obtained in a coal

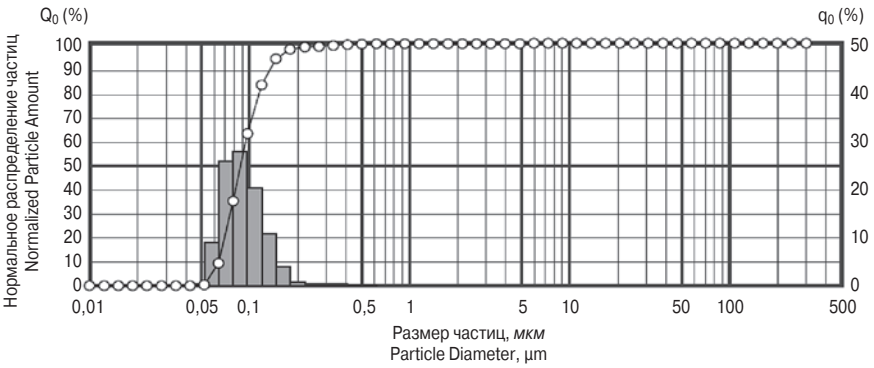


Рис. 1. Распределение частиц УНМ по размерам
Fig. 1. Distribution of particles of CNM by size

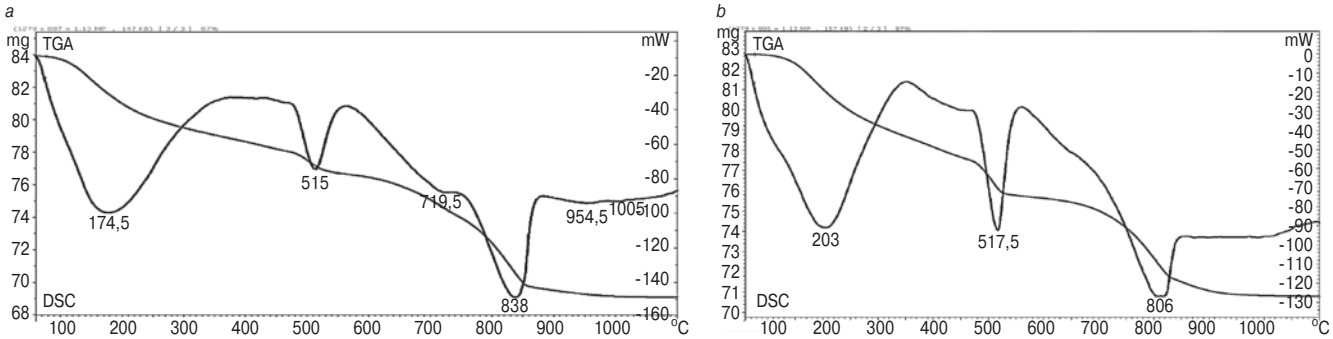


Рис. 2. Кривые дифференциально-сканирующей калориметрии: *a* – портландцемент (без добавок); *b* – портландцемент с углеродными наноматериалами (0,01%)

Fig. 2. DSC curves: *a* – Portland cement (without additives); *b* – Portland cement with carbon nanomaterials (0.01%)

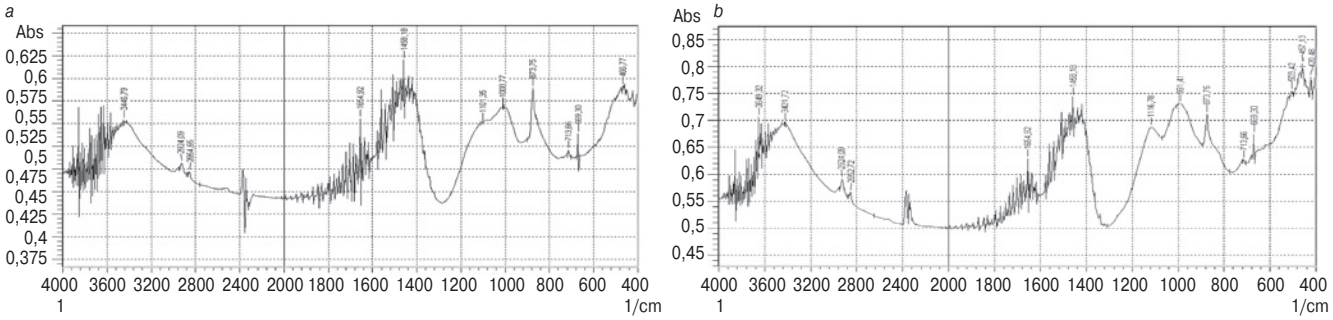


Рис. 3. ИК-спектры портландцемента: *a* – без добавок; *b* – с УНМ, 0,01%

Fig. 3. IR spectra of Portland cement: *a* – without additives; *b* – with CNM 0.01%

Авторами ранее было установлено, что оптимальное содержание УНМ в составе портландцемента – 0,01 мас. %, при увеличении количества добавки до 0,1 мас. % наблюдается снижение прочности цементных композитов [10]. Увеличение прочности связано, по мнению авторов, с изменением фазового состава и микроструктуры цементного камня [4]. Для оценки влияния УНМ на портландцемент был проведен комплекс физико-химических методов исследований, включающий дифференциально-термический и ИК-спектральный анализы и доказывающий изменение фазового состава цементного камня с УНМ.

Результаты дифференциально-термического анализа (рис. 2) цементной матрицы свидетельствуют о повышении интенсивности эндоэффекта в области температуры 515–520°С при модифицировании цемента УНМ.

Это говорит об увеличении содержания гидроксида кальция, которое связано с ускорением гидратации цемента при введении УНМ. Наряду с ускорением гидратации цемента наблюдается изменение основности образующихся гидросиликатов кальция: эндотермический эффект в области температуры 800–840°С смещается вправо, в сторону снижения температуры от 838 до 806°С. Широкий интервал температуры связан с тем, что введение УНМ приводит к образованию дополнительного количества гидросиликатов кальция, отличающихся от традиционных. В модифицированном цементном камне образуются дополнительные высокоосновные гидросиликаты кальция, структурированные по поверхности твердой фазы, с образованием более плотного композита с улучшенными физико-механическими свойствами.

Изменение фазового состава цементного камня подтверждается ИК-спектральным анализом на ИК-Фурье-спектрометре IRAffinity-1 (Ижевский государственный технический университет им. М.Т. Калашникова). Анализ ИК-спектров (рис. 3) показал, что при введении УНМ происходит увеличение интенсивности полосы поглощения в интервале частоты 1000–1100 $см^{-1}$, которые соответствуют колебаниям Si–O связей, что связа-

plasma treatment plant [8]. The results of the determination of the phase composition of CNM indicate that the content of C_{60} fullerene in the additive is approximately 1.5–2% [9].

The particle size distribution was determined by laser diffraction on a SALD-7101 Shimadzu instrument (Fig. 1). The results obtained by the laser diffraction method show that the CNM particles lie in the range from 50 to 150 nm.

The authors have previously found that the optimum content of CNM in Portland cement is 0.01 mass. %, with an increase in the amount of the additive up to 0.1 mass. %, the strength of cement composites decreases [10]. The increase in the strength of Portland cement is due to the intensification of the hydration process of Portland cement with the introduction of CNM. To assess the effect of CNM on Portland cement, phase composition studies were carried out by performing differential thermal and IR spectral analyzes.

The results of differential-thermal analysis (Fig. 2) of the cement matrix indicate an increase in the intensity of the endoeffect in the temperature range 515–520°C for the modification of cement with CNM.

This indicates an increase in the content of calcium hydroxide, which is associated with the acceleration of hydration of cement with the introduction of CNM. It should be noted that along with the acceleration of hydration of cement with the introduction of additives, the basicity of the resulting calcium hydrosilicates is observed: the endothermic effect in the temperature range 800–840°C shifts to the right, in the direction of temperature decrease from 838 to 806°C. Thus, in the modified cement stone, more highly basic calcium hydrosilicates are formed structured along the surface of the solid phase to form a denser composite with improved physical and mechanical properties.

The change in the phase composition of the cement stone is confirmed by IR spectral analysis on the IR-Fourier spectrometer IRAffinity-1 (Izhevsk State Technical University named after M.T. Kalashnikov).

Analysis of IR spectra (Fig. 3) showed that upon introduction of CNM, the intensity of the absorption line increases in the interval 1000–1100 cm^{-1}, which correspond to calcium hydrosilicates. This indicates an intensification of

но с образованием гидросиликатов кальция. Это свидетельствует об интенсификации процесса гидратации портландцемента при введении УНМ и образовании дополнительного количества гидросиликатов кальция. Смещение частот полос поглощения, соответствующих гидросиликатам кальция, также говорит о том, что образующиеся структуры отличаются от традиционных.

В результате проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

– введение УНМ приводит к улучшению физико-механических свойств цемента;
– проведенные дифференциально-термический и ИК-спектральный анализы доказывают комплексный механизм воздействия УНМ на структурообразование цемента, заключающийся в улучшении микроструктуры и фазового состава и соответственно повышении его физико-механических свойств.

Список литературы

1. Артамонова О.В., Сергуткина О.Р. Строительные наноматериалы: тенденции развитий и перспективы // *Научный вестник Воронежского государственного архитектурно-строительного университета*. 2013. Вып. 6. С. 13–23.
2. Гусев Б.В., Петрунин С.Ю. Кавитационное диспергирование углеродных нанотрубок и модифицирование цементных систем // *Нанотехнологии в строительстве: Научный интернет-журнал*. 2014. Т. 6. № 6. С. 50–57.
3. Толмачев С.Н., Беличенко Е.А. Особенности влияния углеродных наночастиц на реологические свойства цементного теста и технологические свойства мелкозернистых бетонов // *Нанотехнологии в строительстве: научный Интернет-журнал*. 2014. Т. 6. № 5. С. 13–29.
4. Яковлев Г.И., Первушин Г.Н., Корженко А.А. и др. Применение дисперсий многослойных углеродных нанотрубок при производстве силикатного газобетона автоклавного твердения // *Строительные материалы*. 2013. № 2. С. 25–29.
5. Карпова Е.А., Али Элсаед Мохамед, Срипкюнас Г. и др. Модификация цементного бетона комплексными добавками на основе эфиров поликарбоксилата, углеродных нанотрубок и микрокремнезема // *Строительные материалы*. 2015. № 2. С. 40–47.
6. Яковлев Г.И., Первушин Г.Н., Керене Я., Полянских И.С., Пудов И.А., Хазеев Д.Р., Сеньков С.А. Комплексная добавка на основе углеродных нанотрубок и микрокремнезема для модификации газосиликата автоклавного твердения // *Строительные материалы*. 2014. № 1–2. С. 3–7.
7. Урханова Л.А., Буянтуев С.Л., Лхасаранов С.А., Хмелев А.Б., Урханова А.А. Модификация цемента и бетона углеродными наноматериалами, полученными из угольного кека // *Строительные материалы*. 2017. № 1–2. С. 19–25.
8. Патент РФ 2488984. *Способ получения углеродных наноматериалов с помощью энергии низкотемпературной плазмы и установка для его осуществления* / Буянтуев С.Л., Кондратенко А.С., Дамдинов Б.Б. Заявл. 22.02.2011. Опубл. 27.07.2013. Бюл. № 21.
9. Буянтуев С.Л., Кондратенко А.С., Хмелев А.Б. Особенности получения углеродных наноматериалов методом комплексной плазменной переработки углей // *Вестник ВСГУТУ*. 2013. № 3 (42). С. 21–25.
10. Урханова Л.А., Лхасаранов С.А., Буянтуев С.Л., Кузнецова А.Ю. О влиянии углеродных наноматериалов на свойства цемента и бетона // *Нанотехнологии в строительстве: Научный интернет-журнал*. 2016. Т. 8. № 5. С. 16–41.

the hydration process of Portland cement with the introduction of CNM and the formation of an additional amount of calcium hydrosilicates. The shift in the frequencies of absorption lines corresponding to calcium hydrosilicates suggests that the structures formed differ from traditional ones.

As a result of the studies, the following conclusion can be drawn:

– the introduction of CNM leads to an improvement in the physical and mechanical properties of cement;
– differential thermal and IR spectral analysis prove the complex mechanism of impact of CNM on the structure formation of cement, consisting in improving the microstructure and phase composition and, accordingly, increasing the physical and mechanical properties.

References

1. Artamonova O.V., Sergutkina O.R. Construction Nanomaterials: Trends of Development and Prospects. *Nauchnyj Vestnik Voronezhskogo gosudarstvennogo arhitekturno-stroitel'nogo universiteta*. 2013. Iss. 6, pp. 13–23. (In Russian).
2. Gusev B.V., Petrunin S.Yu. Cavitational Dispersion of carbon nanotubes and modification of cement systems. *Nanotehnologii v stroitel'stve: scientific Internet-journal*. 2014. Vol. 6. No. 6, pp. 50–57. (In Russian).
3. Tolmachev S.N., Belichenko E.A. Features of the influence of carbon nanoparticles on the rheological properties of cement paste and the technological properties of fine-grained concrete. *Nanotehnologii v stroitel'stve: scientific Internet-journal*. 2014. Vol. 6. No. 5, pp. 13–29. (In Russian).
4. Yakovlev G.I., Pervushin G.N., Korzhenko A.A. and others. Application of dispersions of multilayered carbon nanotubes in the production of silicate aerated concrete autoclaved hardening. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2013. No. 2, pp. 25–29. (In Russian).
5. Karpova E.A., Ali Elsaed Mohamed, G. Sripkunas and others. Modification of cement concrete with complex additives based on polycarboxylate esters, carbon nanotubes and microsilica. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2015. No. 2, pp. 40–47. (In Russian).
6. Yakovlev G.I., Pervushin G.N., Kerene Ya., Polyanskikh I.S., Pudov I.A., Khazeev D.R., Senkov S.A. Complex additive based on carbon nanotubes and microsilica for modifying gas-silicate autoclaved hardening. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2014. No. 1–2, pp. 3–7. (In Russian).
7. Urkhanova L.A., Buyantuev S.L., Lkhasaranov S.A., Khmelev A.B., Urkhanova A.A. Modification of cement and concrete with carbon nanomaterials obtained from coal cake. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2017. No. 1–2, pp. 19–25. (In Russian).
8. Patent RF 2488984 *Sposob poluchenija uglerodnyh nanomaterialov s pomoshh'ju jenergii nizkotemperaturnoj plazmy i ustanovka dlja ego osushhestvlenija* [A method for obtaining carbon nanomaterials using low-temperature plasma energy and an installation for its implementation]. Buyantuev S.L., Kondratenko A.S., Damdinov B.B. Declared 22.02.2011. Published 27.07.2013. Bulletin No. 21. (In Russian)
9. Buyantuev S.L., Kondratenko A.S., Khmelev A.B. Features of obtaining carbon nanomaterials by the method of complex plasma processing of coals. *Vestnik VSGUTU*. 2013. No. 3 (42), pp. 21–25. (In Russian).
10. Urkhanova L.A., Lkhasaranov S.A., Buyantuyev S.L., Kuznetsova A.Yu. On the influence of carbon nanomaterials on the properties of cement and concrete. *Nanotehnologii v stroitel'stve: scientific Internet-journal*. 2016. B. 8, No. 5. pp. 16–41. (In Russian).

X Международная конференция / X International Conference

НАНОТЕХНОЛОГИИ В СТРОИТЕЛЬСТВЕ

NANO-TECHNOLOGY IN CONSTRUCTION

NTC-2018

13–17 апреля 2018 г.
13–17 April, 2018

Прибытие и регистрация участников / Arrival & Registration 13.04.2018
Дни проведения конференции / Scientific activities 14–16.04.2018
Отъезд / Departure 17.04.2018

Хургада, Египет
Hurgada, Egypt
Отель / Hotel
Sunny Days El Palacio Resort & Spa

Организаторы конференции / Organizers

Национальный исследовательский центр жилья и строительства (HBRC)
Housing & Building National Research Center (HBRC)

Египетско-российский университет
Egyptian Russian University (ERU)

Ижевский государственный технический университет им. М.Т. Калашникова
Kalashnikov Izhevsk State Technical University (ISTU)

При поддержке / Co-organizers

Министерство жилищно-коммунального хозяйства и городского сообщества
Ministry of Housing, Utilities and Urban Communities

Тематика конференции / Conference Themes

- Синтез применение наночастиц
- Наноразмерная характеристика материалов.
- Наноструктурированные или нанопористые материалы и нанокомпозиты
- Наноматериалы для медицины
- Применение нанотехнологий в красках, покрытиях, слоях и мембранах.
- Наноматериалы в архитектуре для энергоэффективности, внутреннего экологического качества и устойчивости.
- Эффективность нанотехнологий в огнезащите.
- Другие.

- Nanoparticles synthesis and applications.
- Nanoscale materials characterization.
- Nanostructured or nanoporous materials and nanocomposites
- Nanomaterials for structural health monitoring and sensing.
- Application of nanotechnology in paints, coatings, layers and membranes.
- Nanomaterials in architecture for energy efficiency, indoor environmental quality and sustainablity.
- Nano-technology's effect of fire performance.
- Others.

Параллельно с конференцией в помещении отеля будет проходить выставка.
Экспоненты предоставляются следующие категории спонсорского участия:
Exhibition: An exhibition will be held at the Hotel premises.
Exhibitors are welcomed for sponsoring with the following categories & fees:

Bronze	Silver	Gold
1000 $	1500 $	2000 $

Условия участия / Conference fees

Для участников, не являющихся египтянами, регистрационный взнос за участие в конференции (исключая проживание, транспорт и общественные мероприятия), составляет 200 долл. США/чел. и 100 долл. США/чел для студентов.
Регистрационный взнос за полный пакет участника (с проживанием, трансфером и общественными мероприятиями) составляет 500 долл. США/чел и 300 долл. США/чел для студентов.
Оплата производится: Банковским переводом в QNB Qatar National Bank Al Ahli, Swift Code QNB AEGCXXX, № счета 00037 00152 20315560107-56, Египетское-Российский университет.

For Non Egyptian participants, the conference registration fees excluding accommodation, transportation and social activities is 200 USD/Person and 100 USD/Person for Non Egyptian students.
A package for accommodation, internal transportation and social activities is available for Non Egyptian participants for 500 USD/Person and 300 USD/Person for Non Egyptian students.
Payment of fees must be: by Bank transfer to QNB Qatar National Bank Al Ahli, swift code QNB AEGCXXX, Account No. 00037 00152 20315560107-56, Egyptian-Russian University.

Информационная поддержка – журналы / Information support journals
«Строительные материалы»® «Construction Materials» (Russia)
HBRC Journal (Egypt)

Контактная информация в России / Contact information in Russia
Профессор Григорий Иванович Яковлев
ИжГТУ им. М.Т. Калашникова
E-mail: gyakov@istu.ru Тел.: 891285666688
Факс: +7(3412)592555
Prof. G.I. Yakovlev
Studencheskaya Str., 7, Izhevsk, 426069, Russia
Mob. +79128566688, E-mail: gyakov@istu.ru

Контактная информация в Египте
(только на английском языке)
/ **Contact information in Egypt (English only)**
Prof. Magdy Helal, Prof. Sayed Shebl
Housing & Building National Research Center
El-Tahrir Street, Dokki, Giza-Egypt
Tel: +20233356853, 37617107
Mr. Haysam Wahed
Mob: +201226293390
info@ntchbrc.com ntc_nano@yahoo.com

Более подробную информацию можно найти на сайте конференции / More information can be found on the website www.ntchbrc.com

УДК 691.421.24 : 539.2

Ю.Н. ГИНЧИЦКАЯ[1], инженер, Г.И. ЯКОВЛЕВ[1], д-р техн. наук (gyakov@istu.ru);
Р. ДРОХИТКА[2], д-р техн. наук; Г.Н. ПЕРВУШИН[1], д-р техн. наук; В.Ф. ХРИТАНКОВ[3], д-р техн. наук;
Д.С. КОЛБИНА[1], студент, Ю.А. БАЛОБАНОВА[1], магистрант

[1] Ижевский государственный технический университет им. М.Т. Калашникова (426000, г. Ижевск, ул. Студенческая, 7)
[2] Технический университет г. Брно (Чехия, 60190, Брно, ул. Антонинска, 548/1)
[3] Новосибирский государственный аграрный университет (630039, г. Новосибирск, ул. Добролюбова, 160)

Исследование структуры и свойств наномодифицированной строительной керамики

Приведены результаты исследования свойств и структуры строительной керамики на основе легкоплавких глин с добавками многослойных углеродных нанотрубок (МУНТ). Установлено, что введение водной дисперсии МУНТ в состав керамической шихты повышает прочностные характеристики материала за счет изменения его структуры. Прочность при сжатии модифицированных образцов возрастает на 109%, прочность при раскалывании – на 123%. Проведенные исследования подтвердили повышение стойкости керамического кирпича, связанной с солевой коррозией, при введении МУНТ в количестве 0,001%, что в конечном итоге позволит снизить вероятность шелушения и разрушения кирпичной кладки при высолообразовании.

Ключевые слова: строительная керамика, многослойные углеродные нанотрубки, наномодификация, механическая прочность, солевая коррозия.

Для цитирования: Гинчицкая Ю.Н., Яковлев Г.И., Дрохитка Р., Первушин Г.Н., Хританков В.Ф., Колбина Д.С., Балобанова Ю.А. Исследование структуры и свойств наномодифицированной строительной керамики // *Строительные материалы.* 2018. № 1–2. С. 27–32.

Yu.N. GINCHITSKAYA[1], Engineer, G.I. YAKOVLEV[1], Doctor of Sciences (Engineering) (gyakov@istu.ru); R. DROCHITKA[2], DSc;
G.N. PERVUSHIN[1], Doctor of Sciences (Engineering); V.F. KHRITANKOV[3], Doctor of Sciences (Engineering);
D.S. KOLBINA[1], student, Yu.A. BALOBANOVA[1], Master Student
[1] Kalashnikov Izhevsk State Technical University (7, Studencheskaya Street, Izhevsk, 426069, Russian Federation)
[2] Brno University of Technology (Antonínská 548/1, 60190, Brno, Czech Republic)
[3] Novosibirsk State Agrarian University (160, Dobrolyubova Street, Novosibirsk, 630039, Russian Federation)

Research of Structure and Properties of Nanomodified Ceramics

Researches of properties and structure of building ceramics on the basis of low-melting clays with additives of multilayered carbon nanotubes (MWCNTs) are given in this article. The results of the research show that adding of a water dispersion of MWCNTs to the composition of ceramic charge increases the strength characteristics of the material due to structural change. The compressive strength of the modified samples increases by 109%, the splitting tensile strength increases by 123%. The conducted researches confirm that the corrosion resistance of ceramic bricks with the adding of MWCNTs in the amount of 0.001% increases. It will allow reducing the possibility of peeling and destruction of bricklaying during salt corrosion.

Keywords: building ceramics, multilayered carbon nanotubes, nanomodification, mechanical strength, salt corrosion.

For citation: Ginchitskaya Yu.N., Yakovlev G.I., Drochitka R., Pervushin G.N., Khritankov V.F., Kolbina D.S., Balobanova Yu.A. Research of structure and properties of nanomodified ceramics. *Stroitel'nye Materialy* [Construction materials]. 2018. No. 1–2, pp. 27–32. (In Russian).

В настоящее время одной из проблем в строительном комплексе является ухудшение показателей прочности и внешнего вида кирпичной кладки, которое может происходить как из-за низкого качества сырья для изготовления кирпича, так и вследствие процессов высолообразования. Срок службы керамики зависит от условий ее эксплуатации. Негативно сказывается на свойствах кирпича его постоянный контакт с водой при отрицательной температуре, миграция растворимых солей из окружающей среды при капиллярном подсосе [1]. Разрушающее действие различных солей, скапливающихся в порах изделий, подтверждено различными исследованиями [2, 3].

Одним из способов улучшения физико-механических характеристик кирпича и, как следствие, повышения его высолостойкости является структурная модификация керамической матрицы за счет введения МУНТ [4, 5]. Данный эффект достигается за счет электростатического взаимодействия глиняных частиц в слабокислой среде суспензий МУНТ на этапе формования сырца [6, 7], а также увеличения спекаемости керамики [8–10]. В продолжение приведенных работ были исследованы влияния структуры и свойств строительной керамики, модифицированной дисперсией многослойных углеродных нанотрубок (МУНТ) серии

Now one of the problems in a construction complex is decrease of strength index and appearance of the bricklaying which can occur because of bad quality of raw materials for brickmaking, and owing to processes of efflorescence. Service life of ceramics depends on operation conditions. Continuous contact with water at negative temperatures and migration of soluble salts from the environment during a capillary suction effect has a negative impact on brick properties [1]. The destructive effect of various salts accumulating in pores of products is confirmed by the researches in works [2, 3].

One of ways of improvement of physicomechanical characteristics of brick and, as a result, increase efflorescence resistance is structural modification of a ceramic matrix due to adding of MWCNTs [4, 5]. This effect is reached due to electrostatic interaction of clay particles in the weak acidic environment of MWCNTs suspensions at stage of raw formation [6, 7] and also due to increase ceramic caking capacity [8–10]. Then, researches of influence of structure and properties of the building ceramics modified dispersions of multilayered carbon nanotubes (MWCNTs) of the Masterbatch CW 2-45 series on resistance in the salt corrosion conditions were conducted.

Ceramic samples in the form of cylinders with a diameter of 50 mm and a height of 50 mm were made by plastic form-

Таблица 1
Table 1

SiO_2	$Al_2O_3+TiO_2$	CaO+MgO	SO_3	$FeO+Fe_2O_3$	ППП LOI
65,34–69,64	13,33–16,1	3,74–5,88	0,01–0,23	4,71–5,86	5–6,25

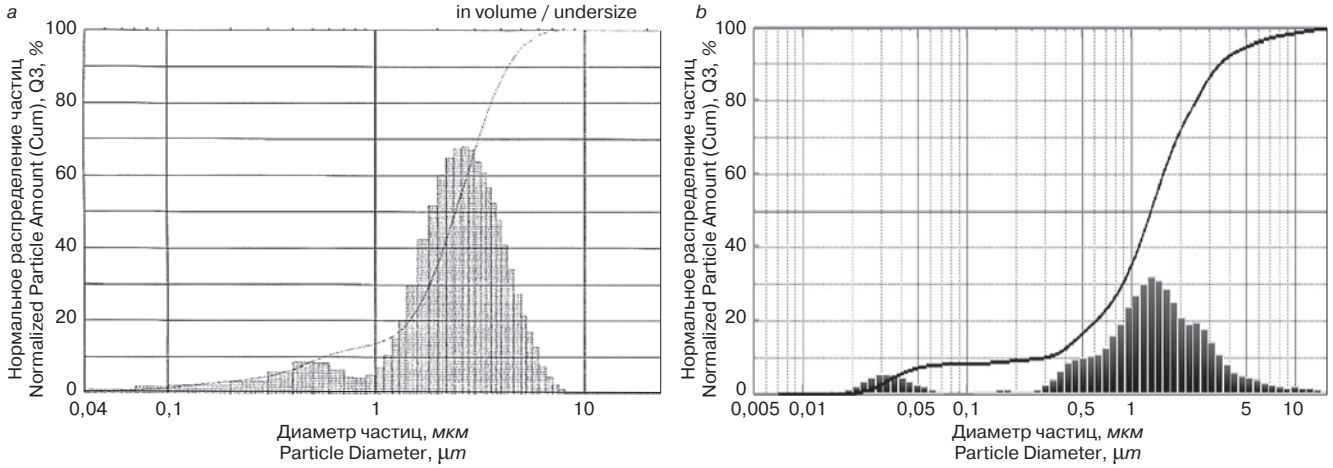


Рис. 1. Распределение частиц в водных дисперсиях МУНТ: *a* – дисперсия 1; *b* – дисперсия 2
Fig. 1. Particles distribution in water dispersions of MWCNT: *a* – dispersion 1; *b* – dispersion 2

Masterbatch CW 2-45, на ее стойкость в условиях солевой коррозии.

Для проведения исследований методом пластического формования были изготовлены керамические образцы в форме цилиндров диаметром 50 мм и высотой 50 мм. Обжиг образцов выполняли с изотермической выдержкой в течение двух часов при температуре обжига 950°С.

Керамическая шихта для изготовления образцов включала 70% легкоплавкой глины и 30% кварцевого песка. Химический состав глины приведен в табл. 1.

Роль наномодификатора выполняли МУНТ серии Masterbatch CW 2-45 (Arkema, Франция), включающие 55% карбоксиметилцеллюлозы и 45% нанотрубок, имеющих средний диаметр 15 нм и длину до 20 мкм. Модифицирующая добавка вводилась в состав шихты в виде водной дисперсии, приготовленной при помощи высокоскоростного гомогенизатора (дисперсия 1), а также дополнительно обработанной ультразвуком (дисперсия 2) [11]. Анализ дисперсности, проведенный с использованием лазерного анализатора Shimadzu SALD-7500, показал, что средний диаметр частиц в дисперсии 1 составил 2,53 мкм, в дисперсии 2 – 1,31 мкм (рис. 1). МУНТ вводили в количестве 0,001; 0,005 и 0,009% от массы глины.

Длительное пребывание кирпичной кладки в неблагоприятных условиях, связанных с изменением влажности окружающей среды, воздействием знакопеременной температуры, перекристаллизации солей, содержащихся в кирпиче и кладочном растворе, со временем приводят к снижению его прочностных характеристик, вплоть до разрушения. Проведены исследования, целью которых являлось определение влияния сульфат-ионов на керамические образцы по методике, предложенной в статье [1]. Согласно данной методике обожженные образцы подвергали воздействию коррозионной среды, роль которой играл раствор сульфата натрия с концентрацией сульфат-ионов 50 г/дм^3. Данная концентрация обоснована автором Stryszewska T. в статье [12]. Коррозионное воздействие проводили циклически: насыщение образцов коррозионным раствором в течение 48 ч; сушка при 105°С до постоянной массы; охлаждение образцов до комнатной

ing for research. The samples were fired with isothermal ageing for two hours at a firing temperature of 950°C.

Ceramic charge for the making samples had 70% of low-melting clay and 30% of quartz sand. The chemical composition of clay is given in Table 1.

As the nanomodifier there were MWCNTs of the Masterbatch CW 2-45 series (Arkema, France) including 55% of carboxymethylcellulose and 45% of the nanotubes with a diameter of 15 nm and length of 20 microns. The modifying additive was added into composition of charge as the water dispersion prepared by a high-speed homogenizer (dispersion 1) and also processed by ultrasound (dispersion 2) [11]. The dispersion analysis carried out using of laser analyzer Shimadzu SALD-7500 showed that the average diameter of particles in dispersion 1 was 2,53 microns, in dispersion 2 was 1,21 microns (Fig. 1.). MWCNT was added in amount of 0,001; 0,005 and 0,009% of the clay mass.

Prolong stay of a bricklaying in an adverse conditions connected with change of environmental humidity, influence of freeze-thaw temperature, salts recrystallization which are contained in a brick and brick mortar solution eventually lead to decrease strength characteristics, up to destruction.

The aim of the researches was to determination influence of sulfate ions on ceramic samples by the method in article [1]. According to this method, the fired samples were exposed to the corrosion environment as sodium sulfate with a concentration of sulfate ions of 50 g/dm^3. This concentration was justified by the author Stryszewska T. and [12]. Corrosion attack were carried out cyclically: saturation of samples with corrosive solution for 48 hours; drying at 105°C to fixed-mass; cooling the samples to room temperature. Strength characteristics of ceramics were investigated after complete 5, 10, 15 and 20 cycles of corrosion attack.

Results of researches. Density of the fired samples was 1905–1935 kg/m^3. Strength indexes at compression of raw and the fired samples are shown in the figure 2. After drying the samples with MWCNT in amount of 0,009% (dispersion 1) and 0,001% (dispersion 2) had the largest compressive strength. The gain of strength of the dried-up raw to 55% from a check sample strength is recorded. After firing at temperature of 950°C these compositions also have the best strength index: 15,9 MPa – sample with 0,009% of MWCNT (dispersion 1); 20,7 MPa – a sample with 0,001% of MWCNT

температуры. Прочностные характеристики керамики исследовали после полных 5, 10, 15 и 20 циклов коррозионного воздействия.

Плотность обожженных образцов составила 1905–1935 кг/м^3. Показатели прочности при сжатии сырца и обожженных образцов представлены на рис. 2. После сушки наибольшей прочностью при сжатии обладали образцы с содержанием МУНТ в количестве 0,009% (дисперсия 1) и 0,001% (дисперсия 2). Зафиксирован прирост прочности высушенного сырца до 55% от прочности контрольного образца. После обжига при температуре 950°С отмеченные составы также обладают лучшими показателями прочности: 15,9 МПа – образец с 0,009% МУНТ (дисперсия 1); 20,7 МПа – образец с 0,001% МУНТ (дисперсия 2). Прочность обожженного контрольного образца без добавок составила 9,9 МПа.

При использовании дисперсии 2 потребовалось меньшее количество нанотрубок для достижения повышенной прочности керамики, что может быть обусловлено лучшей диспергацией наночастиц при их дополнительной обработке ультразвуком.

Марка кирпича помимо показателей прочности при сжатии определяется значениями прочности при изгибе. Однако образцы в форме цилиндров рационально испытать на прочность на непрямое растяжение при раскалывании, с которым прямо пропорционально связан предел прочности на растяжение при изгибе. Прочность при раскалывании рассчитывали по формуле:

$$R_{pack} = \frac{2P}{\pi DH},$$

где: P – пиковая нагрузка, кН; D – диаметр образца, мм; H – высота образца, мм.

Как видно из результатов испытаний керамических образцов на прочность при раскалывании (рис. 3), наилучшими показателями, превосходящими прочность контрольных образцов почти в два раза, также обладают составы с 0,009% МУНТ (дисперсия 1) и 0,001% МУНТ (дисперсия 2).

С введением МУНТ в керамику увеличилось количество закрытых пор (резерв пористого пространства) до 3% по сравнению с показателями контрольных образцов [13]. Чем выше резерв пористого пространства, тем ниже будет скорость миграции воды с растворимыми солями в теле кирпича.

С помощью неразрушающего метода исследований – компьютерной томографии – были получены снимки внутренних срезов образцов (рис. 4). На рис. 4, *а* приведен внутренний срез контрольного образца, который содержит глубокие трещины во всем объеме. Образец с добавлением МУНТ (рис. 4, *b*) содержит только трещины усадки в области включений глины, не подвергнутой необходимой диспергации при приготовлении шихты. Отмечается, что образец с МУНТ имеет более однородную и плотную структуру.

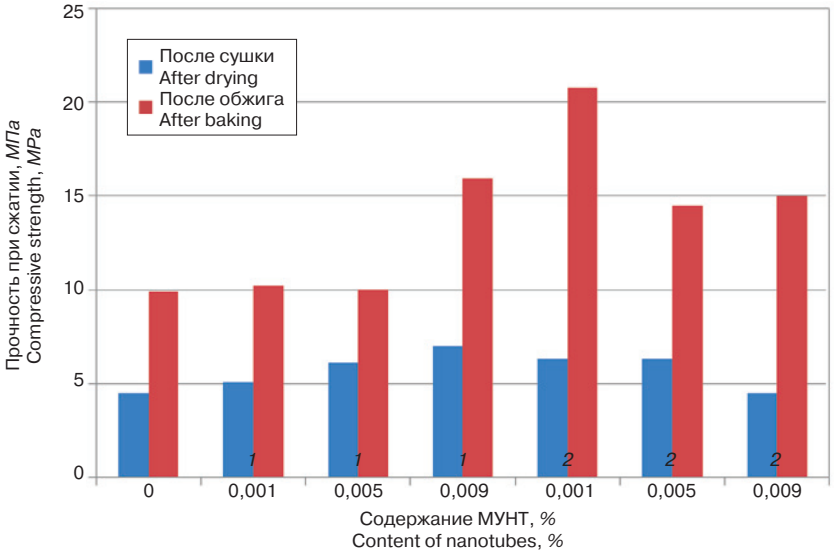


Рис. 2. Прочность при сжатии керамических образцов в зависимости от содержания МУНТ: *1* – дисперсия 1; *2* – дисперсия 2

Fig. 2. Compressive strength of ceramic samples depending on the MWCNT amount: *1* – dispersion 1; *2* – dispersion 2

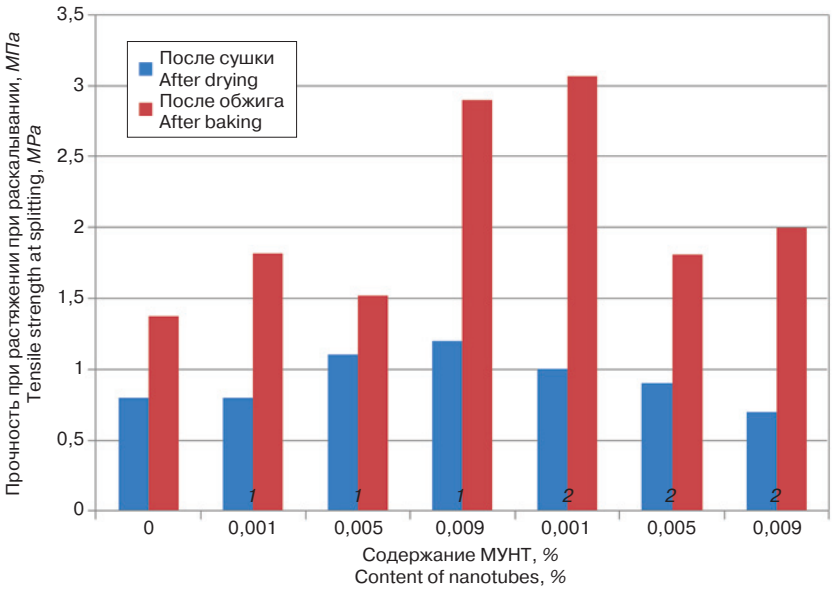


Рис. 3. Прочность на растяжение при раскалывании керамических образцов в зависимости от содержания МУНТ: *1* – дисперсия 1; *2* – дисперсия 2

Fig. 3. The tensile strength at splitting of ceramic samples depending on the MWCNT amount: *1* – dispersion 1; *2* – dispersion 2

(dispersion 2). Strength of the fired check sample without additives was 9,9 MPa.

When using dispersion 2, a smaller amount of nanotubes was required to achieve increased ceramic strength, which can be due to better dispergation of nanoparticles at additional processing by ultrasound.

The brick grade besides strength index at compression is defined by values of bending resistance. However it is rational to test samples in cylinders form to indirect tensile strength at splitting with which tensile strength at a bending is in direct ratio connected. Cleavage strength was calculated by the formula

$$R_{pack} = \frac{2P}{\pi DH},$$

where: P is peak load, kN; D is the sample diameter, mm; H is the sample height, mm.

As seen from results of tests tensile strength at splitting of ceramic samples (fig. 3) compositions with 0,009% of

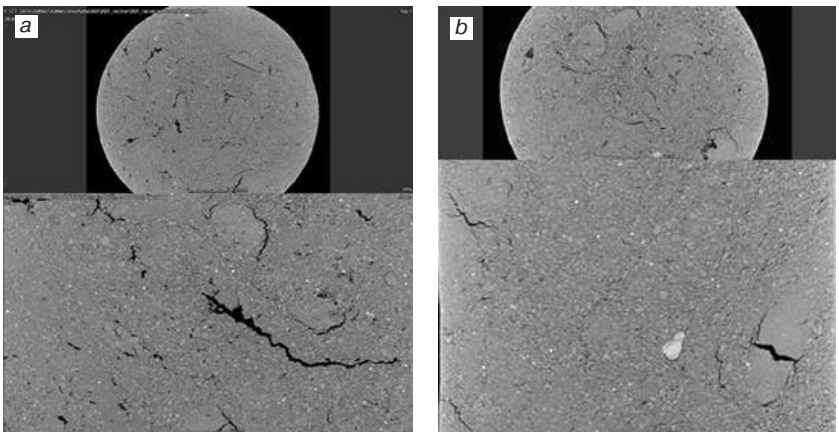


Рис. 4. Снимок среза керамических образцов, полученный методом компьютерной томографии: *a* – контрольный образец; *b* – образец с 0,001% МУНТ (дисперсия 2)

Fig. 4. A picture of a cut of ceramic samples, received by the computer tomography method: *a* – a check sample; *b* – sample with 0.001% MWCNT (dispersion 2)

Это подтверждают ранее проведенные исследования микроструктуры керамики [14], которые показали снижение количества глубоких, связанных между собой пор в керамической матрице.

Исследования микроструктуры выявили в структуре модифицированного образца (рис. 5, *b*) образования кристаллические новообразования игольчатой формы, соответствующие кристаллам муллита [15]. Кристаллы муллита способствуют микроармированию керамической матрицы, тем самым повышая ее прочность.

Полученные данные позволяют предположить, что керамические образцы будут более устойчивыми по отношению к солевой коррозии. На практике это позволит снизить риск возникновения шелушений и сколов на поверхности кирпичной кладки при высолообразовании.

Для подтверждения предположения были проведены испытания образцов в коррозионной среде раствора сульфата натрия в течение 20 циклов (рис. 6). Они показали, что первые видимые признаки отрицательного воздействия солей наблюдаются уже после пяти циклов. Процесс разрушения керамики начинается в верхней части образцов, так как в результате капиллярного эффекта коррозионный раствор мигрирует по поровой структуре образцов и кристаллизуется в виде сульфата натрия на их поверхности. С увеличением числа циклов зона разрушения сдвигается вниз.

Зависимость прочности при сжатии образцов с различным содержанием МУНТ от количества циклов приведена в табл. 2. После пяти циклов прочность при сжатии всех образцов увеличилась до 17%, что может быть связано с отложением продуктов коррозии в порах керамического материала и уплотнениях ими структуры керамики [1]. При перекристаллизации безводного сульфата натрия Na_2SO_4 в 10-водный кристаллогидрат $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ происходит увеличение его объема на 311%, поэтому дальнейшее накопление солей в порах материала приводит к увеличению их объема и разрушающему действию на структуру керамики.

После 20 циклов испытания видимая зона разрушений составляет половину высоты образцов, а снижение прочности – до 31%. Однако образцы, модифицированные дисперсией углеMWCNT (dispersion 1) and with 0,001% of MWCNT (dispersion 2) have the best indicators exceeding the check samples strength almost twice.

When adding of MWCNT to ceramics the quantity of close pores (a reserve of porous space) increased to 3% in comparison with indexes of check samples [13]. The reserve of porous space is higher, the lower will be migration rate of water with soluble salts in the brick.

By using of a nondestructive researches method – a computer tomography – pictures of internal cuts of samples (fig. 4) were received. The internal cut of a check sample which contains deep cracks in total volume is given in the figure 4a. The sample with MWCNT (fig. 4, *b*) contains only shrinkage cracks in the field of inclusions of the clay which isn't exposed to a necessary dispergation at charge preparation. It is noted that the sample with MWCNT has more homogeneous and dense structure. It is confirmed by microstructure ivestigations of ceramics [14] which showed decrease number of the deep, interconnected pores in the ceramic matrix. Microstructure investigation revealed in structure of the modified model (fig. 5, *b*) crystal a growths of a needle form, corresponding to mullite crystals [15]. Mullite crystals promote microreinforcing of a ceramic matrix, thereby increasing its strength.

The recived data allow to assume that ceramic samples will be more resistance to salt corrosion. In practice it will allow to reduce the risk of peelings and chips on the bricklaying surface at effloresce.

For confirmation of assumption samples were tasted in the corrosion environment of sodium sulfate solution for 20 cycles (fig. 6). They showed that the first visible signs of negative effect of salts are observed after five cycles. Process of destruction of ceramics begins at the top part of samples as a result of capillary effect corrosion solution migrates through the pore structure of samples and crystallizes as sodium sulfate on their surface. With increase number of cycles rupture zone moves down.

The dependence of the compressive strength of samples with different MWCNT contents from cycles number is given in the table 2. After 5 cycles compressive strength of all samples has increased to 17% that can be connected with deposition of corrosion products in the pores of ceramic material

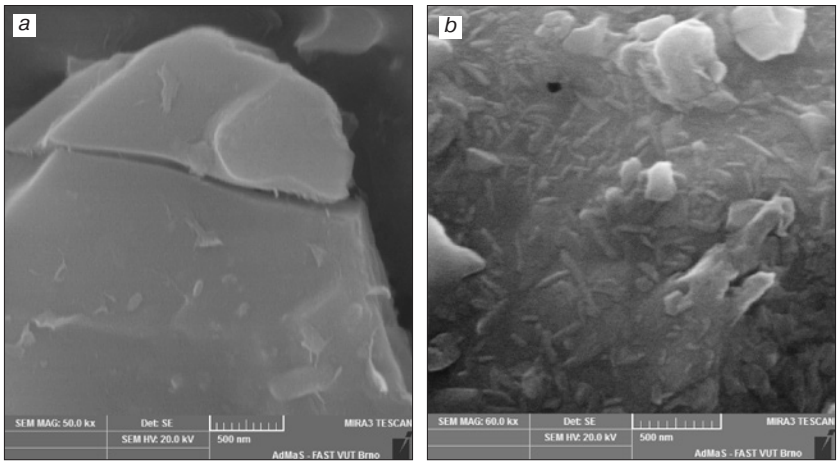


Рис. 5. Микроструктура керамических образцов: *a* – контрольный образец; *b* – образец с 0,009% МУНТ (дисперсия 1)

Fig. 5. Microstructure of ceramic samples: *a* – check sample; *b* – sample with 0.009% MWNT (dispersion 1)



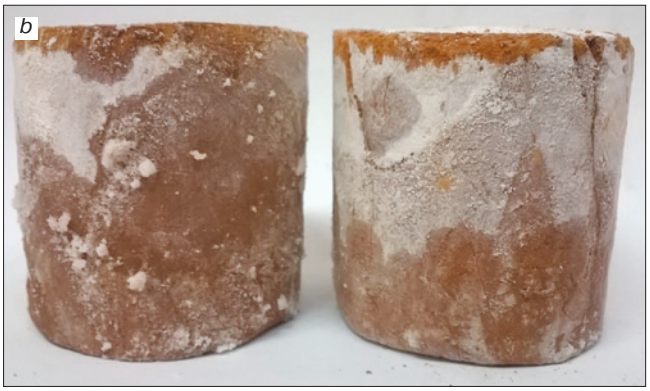


Рис. 6. Внешний вид образцов при воздействии коррозионной среды (раствор Na_2SO_4): до испытаний (*a*); после 20 циклов (*b*)
Fig. 6. Appearance of the samples at influence of the corrosive environment (Na_2SO_4 solution): before testing (*a*); after 20 cycles (*b*)

Таблица 2
Table 2

Количество циклов Cycle number	Содержание МУНТ, % Content of MWCNT in %						
	0	0,001 (*1*)	0,005 (*1*)	0,009 (*1*)	0,001 (*2*)	0,005 (*2*)	0,009 (*2*)
	Прочность при сжатии, МПа Compressive strength, MPa						
–	9,9	10,2	10	15,9	20,7	14,5	15
5	10,5	10,7	10,3	16,2	21,4	16	15,9
10	9,5	10	9,8	16,2	21,3	14,1	15,1
15	8,9	9,3	9,3	16	20,9	13,4	14,7
20	7,2	7,5	7,6	14,3	19,3	11,7	10,3

Примечание. (*1*) – дисперсия 1; (*2*) – дисперсия 2.
Note. (*1*) – dispersion 1; (*2*) – dispersion 2.

родных нанотрубок, после выдержки в коррозионной среде также имеют прочность выше, чем контрольные образцы. Кроме того, прочность образцов с 0,009% МУНТ (дисперсия 1) и 0,001% МУНТ (дисперсия 2) практически не изменяется.

Выводы.

Таким образом, проведенные исследования показывают эффективность модифицирования строительной керамики дисперсиями многослойных углеродных нанотрубок. Введение водной дисперсии МУНТ в состав керамической шихты изменяет структуру керамической матрицы, повышая ее плотность и однородность, тем самым улучшая ее прочностные характеристики. Наиболее эффективной является концентрация нанотрубок в количестве 0,001% от массы глины, предварительно диспергированных в водной среде при помощи высокоскоростного гомогенизатора и последующего воздействия ультразвука. Прочность при сжатии модифицированных образцов возрастает на 109%, прочность на растяжение при раскалывании – на 123%. Кроме того, повышается коррозионная стойкость керамического кирпича, что позволит сократить количество повреждений кирпичных фасадов при солевой коррозии.

Список литературы

1. Stryszewska T. The change in selected properties of ceramic materials obtained from ceramic brick treated by the sulphate and chloride ions // *Construction and Building Materials*. 2014. Vol. 66, pp. 268–274.
2. Fiertak M., Kanka S. Methods and interpretation of material testing in power sector chimneys. *In: Proceedings*

and compaction of ceramic structure by them [1]. At recrystallization of anhydrous sodium sulfate into a 10-aqueous crystalline hydrate $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ its volume increases by 311% therefore further accumulation the further accumulation of salts in the pores of material leads to increase in their volume and a destructive effect on the ceramic structure.

After twenty cycles of test the visible rupture zone is a half of height of samples, and decrease in strengt is up to 31%. However the samples modified by dispersion of carbon nanotubes after aging in the corrosion environment also have higher strength, than check samples. Besides, strength of samples with 0,009% of MWCNT (dispersion 1) and with 0,001% of MWCNT (dispersion 2) practically doesn't change.

Conclusions.

Thus, the conducted researches show efficiency of modifying of building ceramics with dispersions of multilayered carbon nanotubes. Adding of water dispersion of MWCNT to composition of ceramic charge changes structure of the ceramic matrix, increasing its density and homogeneous, thereby improving its strength characteristics. The most effective is concentration of nanotubes, in an amount of 0,001% of the clay mass which are previously dispersed in the water environment by means of a high-speed homogenizer and the subsequent influence of ultrasound. The compressive strength of the modified samples increases by 109%, the tensile strength – by 123%. Besides, the corrosion resistance of a ceramic brick increases that will allow to reduce the number of damage of brick facades at salt corrosion.

References

1. Stryszewska T. The change in selected properties of ceramic materials obtained from ceramic brick treated by the sulphate and chloride ions. *Construction and Building Materials*. 2014. Vol. 66, pp. 268–274.

of the 5th international conference concrete and concrete structures. Zilina. 2009, pp. 91–98.
3. Stryszewska T., Wodnicka K. The texture and microstructure of ceramic brick contaminated by chloride and sulfate ions // *Materiały Ceramiczne*. 2013. Vol. 65. Iss. 1, pp. 87–91.
4. Яковлев Г.И., Полянских И.С., Мачюлайтис Р., Керене Я., Малайшкене Ю., Кизиниевич О., Шайбадуллина А.В., Гордина А.Ф. Наномодифицирование керамических материалов строительного назначения // *Строительные материалы*. 2013. № 4. С. 62–64.
5. Яковлев Г.И., Полянских И.С., Шайбадуллина А.В., Гордина А.Ф., Бочкарева Т.В., Зайцева Е.А. Перспективы наномодифицирования керамических материалов строительного назначения // *Интеллектуальные системы в производстве*. 2013. № 1. С. 189–192.
6. Яковлев Г.И., Первушин Г.Н., Полянских И.С., Керене Я., Мачюлайтис Р., Пудов И.А., Сеньков С.А., Политаева А.И., Гордина А.Ф., Шайбадуллина А.В. Наноструктурирование композитов в строительном материаловедении: Монография. Ижевск: Изд-во имени М.Т. Калашникова, 2014. 196 с.
7. Богданов А.Н., Абдрахманова Л.А., Хозин В.Г. Модификация керамических масс пластифицирующими добавками. *Юбилейная международная научно-практическая конференция, посвященная 60-летию БГТУ им. В.Г. Шухова «Наукоемкие технологии и инновации». XXI научные чтения*. Белгород: БГТУ, 2014. С. 46–49.
8. Dillon F.C., Moghal J., Koos A., Lozano J.G., Miranda L., Porwal H., Reece M.J., Grobert N. Ceramic composites from mesoporous silica coated multi-wall carbon nanotubes // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2015. Vol. 217, pp. 159–166.
9. Qing Y., Zhou W., Huang Sh., Huang Zh., Luo F., Zhu D. Microwave absorbing ceramic coatings with multi-walled carbon nanotubes and ceramic powder by polymer pyrolysis route // *Composites Science and Technology*. 2013. No. 89, pp. 10–14.
10. Dassios K.G., Bonnefont G., Fantozzi G., Matikas T.E. Novel highly scalable carbon nanotube-strengthened ceramics by high shear compaction and spark plasma sintering // *Journal of the European Ceramic Society*. 2015. No. 35, pp. 2599–2606.
11. Пудов И.А. Наномодификация портландцемента водными дисперсиями углеродных нанотрубок. Дисс... канд. техн. наук. Казань. 2013. 185 с.
12. Stryszewska T., Kanka S. Corrosion products among brick and concrete as threat to structure durability of industrial chimneys // *Materiały Ceramiczne*. 2013. No. 3, pp. 378–386.
13. Яковлев Г.И., Михайлов Ю.О., Гинчицкая Ю.Н., Кизиниевич О., Тайбахтина П.А., Балобанова Ю.А. Строительная керамика, модифицированная дисперсиями многослойных углеродных нанотрубок // *Строительные материалы*. 2017. № 1–2. С. 10–13.
14. Яковлев Г.И., Гинчицкая Ю.Н., Кизиниевич О., Кизиниевич В., Гордина А.Ф. Влияние дисперсий многослойных углеродных нанотрубок на физико-механические характеристики и структуру строительной керамики // *Строительные материалы*. 2016. № 8. С. 25–29.
15. Хаджи В.Е., Цинобер Л.И., Штеренлихт Л.М. и др. Синтез минералов. Т. 2. М.: Недра, 1987. 256 с.

2. Fiertak M., Kanka S. Methods and interpretation of material testing in power sector chimneys. *In: Proceedings of the 5-th international conference concrete and concrete structures*. Zilina. 2009, pp. 91–98.
3. Stryszewska T., Wodnicka K. The texture and microstructure of ceramic brick contaminated by chloride and sulfate ions. *Materiały Ceramiczne*. 2013. Vol. 65. Iss. 1, pp. 87–91.
4. Yakovlev G.I., Poljanskih I.S., Machjulajtis R., Kerene Ja., Malajshkene Ju., Kizinievich O., Shajbadullina A.V., Gordina A.F. Nanomodofication of ceramic materials for construction purposes. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2013. No. 4, pp. 62–64. (In Russian).
5. Yakovlev G.I., Poljanskih I.S., Shajbadullina A.V., Gordina A.F., Bochkareva T.V., Zajceva E.A. Prospects nanomodified ceramic materials for construction application. *Intellektual'nye sistemy v proizvodstve*. 2013. No. 1, pp. 189–192. (In Russian).
6. Yakovlev G.I., Pervushin G.N., Poljanskih I.S., Kerene Ja., Machyulaitis R., Pudov I.A., Sen'kov S.A., Politaeva A.I., Gordina A.F., Shajbadullina A.V. Nanostrukturirovanie kompozitov v stroitel'nom materialovedenii: monografiya [Nanostructuring of composites in building materials science: monograph] Izhevsk: Kalashnikov Izhevsk State Technical University. 2014. 196 p.
7. Bogdanov A.N., Abdrakhmanova L.A., Khozin V.G. Modification of ceramic masses with plasticizing additives. *Jubilee International Scientific and Practical Conference, dedicated to the 60th anniversary of BSTU named after Shukhov "High technology and innovation" XXI scientific readings*. Belgorod: BSTU. 2014, pp. 46–49. (In Russian).
8. Dillon F.C., Moghal J., Koos A., Lozano J.G., Miranda L., Porwal H., Reece M.J., Grobert N. Ceramic composites from mesoporous silica coated multi-wall carbon nanotubes. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2015. Vol. 217, pp. 159–166.
9. Qing Y., Zhou W., Huang Sh., Huang Zh., Luo F., Zhu D. Microwave absorbing ceramic coatings with multi-walled carbon nanotubes and ceramic powder by polymer pyrolysis route. *Composites Science and Technology*. 2013. No. 89, pp. 10–14.
10. Dassios K.G., Bonnefont G., Fantozzi G., Matikas T.E. Novel highly scalable carbon nanotube-strengthened ceramics by high shear compaction and spark plasma sintering. *Journal of the European Ceramic Society*. 2015. No. 35, pp. 2599–2606.
11. Pudov I.A. Nanomodification of Portland cement with aqueous dispersions of carbon nanotubes. Cand. Diss. (Engineering). Kazan. 2013. 185 p. (In Russian).
12. Stryszewska T., Kanka S. Corrosion products among brick and concrete as threat to structure durability of industrial chimneys. *Materiały Ceramiczne*. 2013. No. 3, pp. 378–386.
13. Yakovlev G.I., Mikhailov Yu.O., Ginchitskaya Yu.N., Kizinievich O., Taibakhtina P.A., Balobanova Yu.A. The construction ceramics modified by dispersions of multi-walled carbon nanotubes. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2017. No. 1–2, pp. 10–13. (In Russian).
14. Yakovlev G.I., Ginchitskaya Yu.N., Kizinievich O., Kizinievich V., Gordina A.F. Influence of dispersions of multilayer carbon nano-tubes on physical-mechanical characteristics and structure of building ceramics. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2016. No. 8, pp. 25–29. (In Russian).
15. Khadzhi V.E., Tsinober L.I., Shterenlikht L.M. Sintez mineralov. Tom 2 [Synthesis of minerals. Volume 2] Moscow: Nedra. 1987. 256 p.

УДК 624:6-022.532

В.Г. ХОЗИН, д-р техн. наук (Khozin@kgasu.ru), Р.К. НИЗАМОВ, д-р техн. наук (Nizamov@kgasu.ru), Л.А. АБДРАХМАНОВА, д-р техн. наук (laa@kgasu.ru)

Казанский государственный архитектурно-строительный университет (420043, г. Казань, ул. Зеленая, 1)

Закономерности совмещения поливинилхлоридных композиций с дисперсиями углеродных нанотрубок

Рассмотрены закономерности совмещения с поливинилхлоридными композициями углеродных наноструктур в зависимости от вида диспергирующей среды. Использованы базовые рецептуры поливинилхлоридных пластифицированных и жестких композиций. В качестве углеродных наноструктур изучены одно- и многослойные нанотрубки. Углеродные наноструктурные добавки вводились в поливинилхлоридные композиции в виде агломерированных сухих порошков и различных дисперсий на основе органических, в том числе полимерных, сред. В работе представлены данные, отражающие общность и различия влияния наноразмерных добавок на свойства и структуру модифицированных композитов. Установлено, что концентрация углеродных нанотрубок в дисперсии, а также природа дисперсионной среды оказывают различное влияние в зависимости от рецептуры поливинилхлоридных (пластифицированных или жестких) композиций и способов их получения.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки, пластифицированные и жесткие поливинилхлоридные композиты, микроструктура.

Для цитирования: Хозин В.Г., Низамов Р.К., Абдрахманова Л.А. Закономерности совмещения поливинилхлоридных композиций с дисперсиями углеродных нанотрубок // *Строительные материалы.* 2018. № 1–2. С. 33–38.

V.G. KHOZIN, Doctor of Science (Engineering) (Khozin@kgasu.ru), R.K. NIZAMOV, Doctor of Science (Engineering) (Nizamov@kgasu.ru), L.A. ABDRAKHMANOVA, Doctor of Science (Engineering) (laa@kgasu.ru)
Kazan State University of Architecture and Engineering (1, Zelenaya Street, Kazan, 420043, Russian Federation)

Regularities of Combining Polyvinyl Chloride Composites with Carbon Nanotubes Dispersions

The article deals with the regularities of combining carbon nanostructures with polyvinyl chloride composites depending on the type of dispersion medium. The basic formulations of plasticized and rigid polyvinyl chloride composites were used. Single- and multi-wall carbon nanotubes were studied as carbon nanostructures. Carbon nanostructured additives were introduced into the formulation of polyvinyl chloride composites in the form of agglomerated dry powders and various dispersions based on organic, polymer media. The research includes the data reflecting similarities and differences in their effect on the properties and structure of modified composites. It is found that the concentration of carbon nanotubes in the dispersion, as well as the nature of the dispersion medium, have a different effect depending on the formulation (plasticized or rigid) of polyvinyl chloride composites and production process.

Keywords: carbon nanotubes, plasticized and rigid polyvinyl chloride composites, microstructure.

For citation: Khozin V.G., Nizamov R.K., Abdrakhmanova L.A. Regularities of combining polyvinyl chloride composites with carbon nanotubes dispersions. *Stroitel'nye Materialy* [Construction materials]. 2018. No. 1–2, pp. 33–38. (In Russian).

По ассортименту полимерных материалов и изделий, объему их применения в строительной отрасли ведущая роль принадлежит поливинилхлориду (ПВХ), который используется в производстве широкой номенклатуры профильно погонажных изделий, рулонных покрытий полов, кровельных материалов и др. ПВХ является одним из самых востребованных полимеров, его трудно заменить другими термопластами, более удобными и менее проблемными в переработке.

При разработке композитов на основе ПВХ, в том числе нанокомпозитов, решаются следующие основные задачи: повышение термостабильности композиций, снижение вязкости их расплавов. Но при этом придание специфических функциональных свойств не должно приводить к снижению механических свойств композитов. Глобулярная структура, присущая зернам ПВХ размером 1–2 мкм, имеет достаточную прочность при переработке через расплав, и при различных способах переработки может быть достигнута разная степень гомогенизации расплава, что принципиально важно для понимания эффекта модификации малыми количествами добавок, особенно наноструктурных [1, 2].

Авторами исследуется эффективность наномодификации поливинилхлоридных композитов многослойными и однослойными углеродными нанотрубками (УНТ) компании «Arkema Group Co.» (Франция) и компании ООО OCSiAl (г. Новосибирск) [3–6]. В настоящей статье дается сравнительный анализ влияния природы среды-носителя углеродных нанотрубок в зависимости

According to the range of products and materials, volume of their application in the construction industry the leading role belongs to polyvinyl chloride (PVC), which is used in the production of a wide range of shaped and linear articles, materials for flooring and roofing, etc. PVC is one of the most popular polymers; it is difficult to replace them with other thermoplastics, more convenient and less problematic in processing.

When creating composites based on PVC, including nano-composites, the main tasks are: to increase thermal resistance of the compositions, to reduce the viscosity of their hot melts. However, adding specific functional properties should not affect the reduction of the composites' mechanical properties. The globular structure inherent in PVC grains of 1–2 μm in size has sufficient durability during the processing through the melt and various degrees of homogenization of the melt can be achieved using various methods of processing, this is of crucial importance for understanding the effect of modifying with small amounts of additives, especially nanostructured ones [1, 2].

The efficiency of nanomodification of polyvinylchloride composites by single- and multi-wall carbon nanotubes (MWCNT) by Arkema Group Co. (France) and OCSiAl company (Novosibirsk) was considered in our works [3–6]. This research provides the comparative analysis of the nanomodification results in terms of assessing the influence of the carbon nanotubes carrier medium nature, depending on the composition of basic PVC composites for construction purposes.

от компонентного состава базовых ПВХ-композиций строительного назначения.

Номенклатура используемых для модификации ПВХ-композиций наноуглеродных добавок достаточно широкая:

1. Многослойные углеродные нанотрубки (МУНТ).

1.1. Сухие агломерированные порошки МУНТ Graphistrength™-100.

1.2. Дисперсии Graphistrength™-100 в диоктилфталате.

1.3. Дисперсии Graphistrength™-100 в воде.

2. Однослойные углеродные нанотрубки (ОУНТ).

2.1. Сухие агломерированные порошки TUBALL^R.

2.2. Дисперсии TUBALL^R в диоктилфталате.

2.3. Суперконцентрат TUBALL^R в эфирах жирных карбоновых кислот.

2.4. Дисперсия TUBALL^R в водном растворе сульфанола.

В данной работе остановимся на результатах исследований в двух аспектах: 1 – сравнение эффективности наномодификации ПВХ одно- и многослойными сухими нанотрубками; 2 – влияние вида среды-носителя УНТ, в частности диоктилфталата – пластификатора ПВХ, на структуру и свойства жестких и пластифицированных композиций.

Далее представлены результаты сравнительного анализа влияния многослойных и однослойных УНТ на свойства ПВХ-композиций. Для этой цели использовались базовые продукты двух компаний-производителей УНТ в виде сухих агломерированных порошков. Характеристика УНТ дана в работах [3, 5], и для введения их микродоз использован принцип получения концентратов с ПВХ. Рецептура содержит достаточно высокую концентрацию нанодобавки, почти на несколько порядков больше, чем в рецептуре конечного нанокомпозита, и потому достичь гомогенности распределения УНТ в процессе переработки в расплаве значительно легче. Концентраты готовили путем смешения зерен ПВХ с нанотрубками в планетарно-шаровой мельнице. В таблице представлены сравнительные данные по влиянию на показатели ПВХ многослойных и однослойных нанотрубок.

Так как по аспектному соотношению диаметра и длины УНТ в принципе подобны макромолекулам, очевидно, они могут образовывать совместные структуры, что, возможно, и обусловливает упрочнение композита. Очевидно, что меньшая фрактальная размерность УНТ дает возможность физически взаимодействовать с ПВХ на макромолекулярном уровне. Такого же мнения придерживаются и авторы других работ [7, 8], считая, что большая длина и малый диаметр, присущие УНТ, «роднят» их с линейными макромолекулами полимеров.

В обоих случаях использования УНТ выявлено значительное повышение термостабильности ПВХ (таблица). Нанотрубки образуют скрученные между собой разнообразным образом спиралевидные структуры, которые приводят к возникновению внутри материала значительного количества полостей нанометрового размера, доступных для «гостевых» молекул [9]: жидкостей (ацетон, метанол, этанол, линейно-цепочечные алканы, жирные кислоты, бензол и циклические углеводороды, некоторые амины) или газов (H_2O, CO, CO_2, CH_4, C_2H_2, NO, NO_2, CF_4, CCl_4, SF_6, H_2, N_2, O_2, Cl_2) [9, 10]. Следовательно, возможна сорбция и хлористого водорода, выделяющегося при высокотемпературной переработке ПВХ и катализирую-

Nomenclature of nanocarbon additives used by us for modification of PVC-compositions is quite wide:

1. Multi-wall carbon nanotubes (MWCNT):

1.1. dry agglomerated powders MWCNT Graphistrength™-100;

1.2. dispersions Graphistrength™-100 in dioctylphthalate;

1.3. dispersions GraphistrengthTM-100 in water;

2. Single-wall carbon nanotubes (SWCNT):

1.1. dry agglomerated powders TUBALL^R;

1.2. dispersions TUBALL^R in dioctylphthalate;

1.3. master batch TUBALL^R in the ethers of oily carboxylic acids;

1.4. dispersion TUBALL^R in aqua solution of sulphanole.

This article deals with the results of our research in two aspects: 1 – comparison PVC nanomodification efficiency with single- and multiwall nanotubes; 2 – influence of the medium type of CNT carrier, in particular, the PVC plasticizer dioctylphthalate on the structure and properties of rigid and plasticized PVC-compositions.

The results of multi- and single-wall carbon nanotubes comparative effect analysis on the properties of PVC compositions are presented below. For this purpose, the basic products of two companies producing CNT were used in the form of dry agglomerated powders. The characteristic of CNT is given in works [3, 5]. For the introduction of microdoses, the principle of creating preliminary concentrates with PVC was used. Their formulation contains a sufficiently high concentration of nanoadditives, almost several times higher than in the final nanocomposite formulation, and therefore it is much easier to achieve homogeneity of CNT distribution while processing in melting. Concentrates were prepared by processing PVC grains with nanotubes in a planetary ball mill. Table presents comparative data on the effect of multi- and single-wall nanotubes on PVC parameters.

Since according to the aspect ratio the diameter and the length of CNT are similar to macromolecules, it is obvious that they can form joint structures, which causes the composite to harden. Obviously, the smaller fractal dimension of CNT makes it possible to interact with PVC at the macromolecular level. The authors of the works [7, 8] share the same opinion, considering that the large length and small diameter inherent in CNT are related to linear polymer macromolecules.

In all cases where CNT was used, a significant increase in thermal stability is indicated. Nanotubes form spiral structures, twisted in various ways; leading to the emergence of a significant number of nanometer-sized cavities inside the material, that are available for “guest” [9] molecules of: liquids (acetone, methanol, ethanol, linear chain alkanes, fatty acids, benzene and cyclic hydrocarbons,

Сравнительные показатели образцов ПВХ при концентрации 0,001 мас. ч. УНТ на 100 мас. ч. ПВХ
Comparative parameters of PVC samples at a concentration of 0,001 phr of CNT for 100 phr of PVC

Показатели Parameters	Исходный ПВХ Initial PVC	Graphistrength™-100 Graphistrength™-100	TUBALL^R Tuball^R
Прочность при растяжении (σ_p), МПа Tensile strength (σ_t), MPa	36	41	44
Показатель текучести расплавов (ПТР), г/10 мин Melt flow rate (MFR), g/10 min	0,28	0,31	0,25
Термостабильность (τ), мин Thermal stability (τ), min	64	189	142
Водопоглощение (W), мас. % Water absorption (W), % wt.	0,21	0,15	0,04

щего его распад. Этот факт, очевидно, является определяющим при объяснении повышения термостабильности ПВХ, хотя могут быть реализованы и другие механизмы. Одновременно авторами выявлено и повышение теплостойкости композитов (почти на 15°С в случае МУНТ), что расширяет диапазон рабочей температуры благодаря повышению температуры перехода в стеклообразное состояние за счет образования плотноупакованного межфазного слоя матрица – УНТ. Следует отметить, что оптимум свойств по ряду показателей в случае применения ОУНТ наблюдается при бóльших концентрациях, чем в случае МУНТ.

Следующая серия экспериментов касается эффективности и механизма модификации углеродными нанотрубками ПВХ-композиций в зависимости от природы основных компонентов рецептуры. ПВХ-композиции – это многокомпонентные системы, содержащие различные функциональные (целевые) добавки для повышения упругопрочностных свойств, снижения вязкости расплавов, расширения температурных интервалов применения, уменьшения стоимости изделий и придания им специальных свойств. Ранее [11] были предложены различные способы введения УНТ в состав ПВХ-композиций, в частности используя возможность предварительного совмещения их с некоторыми целевыми добавками.

В частности, пластификатор, который составляет большую долю в рецептурах мягких и эластичных ПВХ-материалов, оказывает значительное влияние на все показатели свойств. Наличие пластификатора приводит к изменению условий взаимодействия полимера и других компонентов, в частности наполнителей. Введение УНТ в составе пластификатора в полимерную композицию представляется наиболее эффективным, так как пластификатор может быть носителем нанодобавок для распределения их в матрице полимера – ПВХ. При молекулярной пластификации ослабляются межмолекулярные связи в полимере и достигается большая степень гомогенизации расплава при переработке. Наиболее эффективными молекулярными пластификаторами ПВХ являются эфиры жирных карбоновых кислот, в частности диоктилфталат.

В связи с этим рассмотрено влияние на структуру и свойства ПВХ-композиций двух дисперсий УНТ в диоктилфталате (ДОФ) (концентрации 0,1 и 10% УНТ). Дисперсии, содержащие 0,1% УНТ, устойчивы при хранении, но оказалось, что их эффективность в ПВХ-композициях незначительна.

В дисперсиях, содержащих 10% УНТ в пластификаторе (суперконцентрат TUBALL^R в эфирах жирных карбоновых кислот MatrixTuball), наблюдается их переход от жидкотекучей до вязкотекучей консистенции. Распределение трубок в пластификаторе показано на СЭМ-фотографии тонких пленок, полученных из дисперсий УНТ в ДОФ, высушенных в течение 18 ч при 100°С с непрерывной конвекцией. На эти пленки наносился проводящий слой методом катодного напыления в высоковакуумной установке Q-150TES. Препараты исследовались на сканирующем электронном микроскопе Merlin компании Carl Zeiss (рис. 1).

Из полученных данных следует:

– трубки распределены в пластификаторе в виде отдельных жгутов, или пачек, различной степени агрегации и уплотнения;

– молекулы пластификатора адсорбируются на поверхности трубок, приобретая определенную ориентацию, уплотняются и, естественно, теряют подвижность.

Результатом второго фактора является увеличение вязкости расплава пластифицированных образцов ПВХ в присутствии дисперсий УНТ. При введении в рецептуру пластифицированного ПВХ (100 мас. ч. ПВХ, some amines), gases (H_2O, CO, CO_2, CH_4, C_2H_2, NO, NO_2, CF_4, CCl_4, SF_6, H_2, N_2, O_2, Cl_2) [9, 10]. Consequently, it is possible the sorption of hydrogen chloride, which is emitted at high-temperature processing of PVC, thus catalyzing the PVC decay. This fact must be the major one in explanation of PVC thermal stability increase, although there can be another mechanism of this thermal stabilization. At the same time, the increase of composites heat resistance is revealed (almost by 15°C for MLCNT), which extends the range of operating temperatures, due to the increase in the temperature of transition to the viscous state by the formation of the densely packed interphase layer between matrix and CNT. It should be noted that in case SLCNT is applied, the optimum properties in a number of indicators are observed at larger concentrations in comparison with MLCNT.

The next series of experiments deals with the efficiency and mechanism of carbon nanotubes addition to PVC compositions, depending on features of main ingredients of a compound. PVC compositions are multicomponent systems, containing various functional (target) additives for the increase of the elastic-strength properties, reduction of melt viscosity, expansion of working temperature intervals, reduction of cost, and endowing them with special properties. Earlier [11] we offered various ways of introducing CNT to PVC compositions, in particular, using the possibility of a preliminary combining of CNT's with some designed target additives.

In particular, the plasticizer, which comprises the major part of soft and elastic PVC materials, has a significant impact on all material properties. The presence of a plasticizer results in a change in the interaction conditions of the polymer and other components, particularly fillers. Introduction of CNT as a part of the plasticizer to the polymer composition is the most effective because the plasticizer can be a carrier of nano-additives for their distribution within PVC matrix. When molecular plasticization is taking place, the intermolecular connections in a polymer are weakened, and a higher degree of homogenization of a melt at the processing is reached. The most effective molecular plasticizers of PVC are ethers of fatty carbonic acids (dioctyl phthalate).

In this regard, the influence on the structure and properties of PVC compositions of CNT dispersions in dioctyl phthalate (DOP) is considered. Compositions containing 0.1% and 10% of CNT in plasticizer were studied. The dispersions, containing 0.1% of CNT, are stable while stored but it turned out that their efficiency in PVC compositions is not realized in scales, sufficient for practical recommendations.

The structuring of the dispersion occurs in compositions holding 10% CNT in plasticizers (master batch TUBALL^R in the ester of fatty carboxylic acids MatrixTuball), and it gets viscous-flow. The tubes distribution in the plasticizer is illustrated in the Fig. 1. SEM-photographs are got from lightweight films crystalized dried for 18 hours at the temperature of 100°C with the continuous convection. The conducting layer was applied to the dried agents by the method of cathode sputtering in the high-vacuum unit Q-150TES. The agents were examined at the scanning electric microscope Merlin by Carl Zeiss (fig. 1).

It means:

– first, the tubes are distributed in the plasticizer as separate binders or packs of different degree of aggregation and compaction;

– second, molecules of the plasticizer near the surface of tubes get the certain orientation while the crystallizing.

We detected some viscosity increase in the plasticized samples while the CNT dispersion in the plasticizer. In case of adding of plasticized PVC (100 phr PVC, 50 phr DOP, 1 phr dibasic lead stearate) MatrixTuball the rate of viscos-

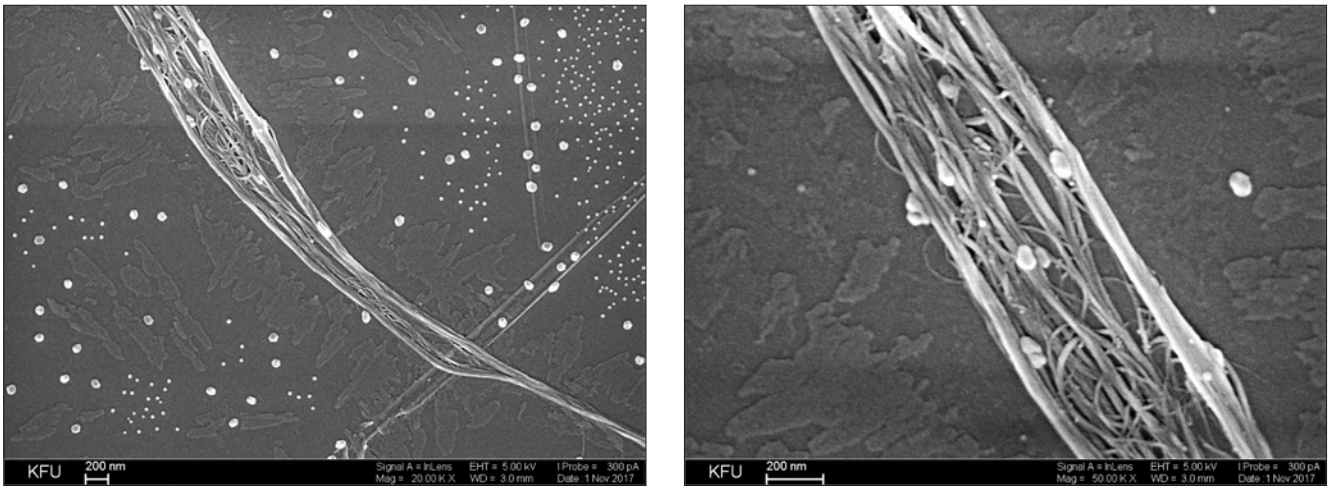


Рис. 1. Изображение пленки в сканирующем электронном микроскопе, полученной высушиванием концентрированной дисперсии ОУНТ в пластификаторе, при различном увеличении. Масштаб 200 нм

Fig. 1. A film image in a scanning electron microscope obtained by drying a concentrated SWCNT dispersion in a plasticizer at different magnification: a 200 nm scale

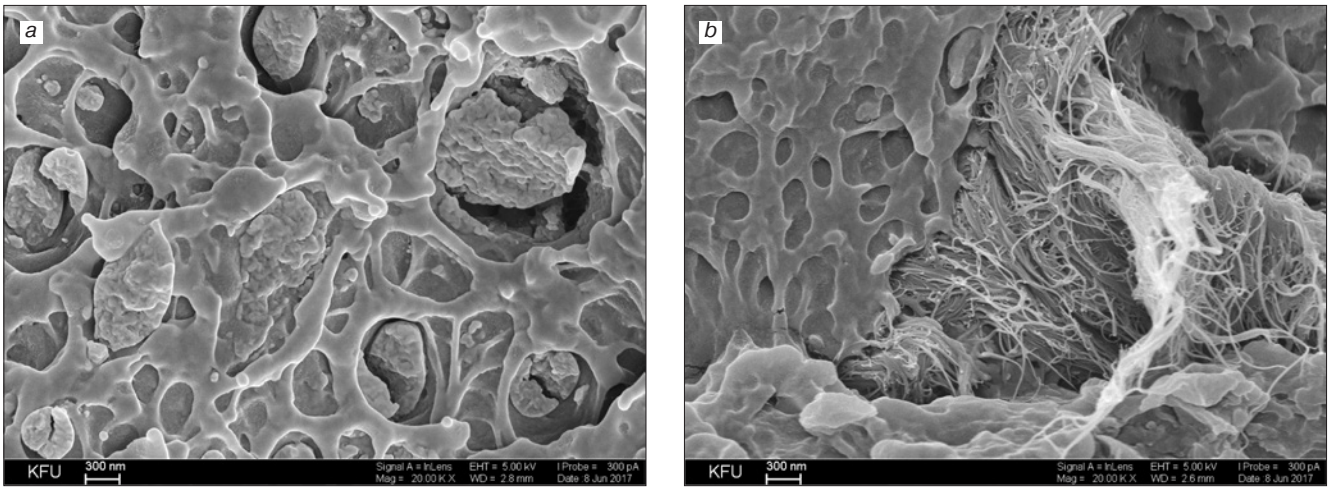


Рис. 2. Микрофотографии поверхности хрупкого скола экструдатов жестких ПВХ-образцов: *a* – без модификатора; *b* – содержащих 0,01 мас. ч. ОУНТ. Масштаб 300 нм

Fig. 2. Microphotographs of the brittle fracture surface of extrudates of rigid PVC samples: *a* – without a modifier; *b* – containing 0.01 phr. of SWCNT. Scale of 300 nm

50 мас. ч. ДОФ, 1 мас. ч. двухосновного стеарата свинца) MatrixTuball показатель текучести расплавов снижается с 15,3 г/10 мин до 12 г/10 мин. Очевидно, что часть молекул пластификатора, адсорбированного на поверхности УНТ, теряет пластифицирующую способность. Существует концентрация, которая является критической (порядка 0,05 мас. ч. ОУНТ в ПВХ), выше которой текучесть расплава снова начинает расти. Вероятно, начиная с этой концентрации поверхность нанотрубок уже недоступна молекулам пластификатора.

В жестких композициях такой специфический характер взаимодействия УНТ с дисперсионной средой, наоборот, оказывает благоприятное действие на снижение вязкости расплавов при переработке. Наблюдается увеличение ПТР до трех раз по сравнению с немодифицированной композицией. Уменьшение вязкости расплавов, очевидно, связано с соразмерностью частиц модификатора и глобулярных образований в ПВХ [12, 13]. Нанотрубки обладают высокой адсорбционной способностью, очевидно, располагаются в первую очередь в межглобулярных зонах. В жестких полимерных композициях, таким образом, средой-носителем являются уже углеродные нанотрубки, на которых адсорбированы молекулы пластификатора. В данном случае проявляется

ity of hot melts decreases from 15.3 g/10 min to 12 g/10 min. It is obvious that a part of plasticizer goes out of the sphere of its "activity" – the decrease of viscosity by means of polymer macromolecules loosening as they are in the condition of the linked layer on the surface of CNT. There is a concentration that is "critical" (0.05 phr SWCNT in PVC), if it becomes higher the viscosity grows with the increase of nanotubes. Probably, starting at this concentration the surface of nanotubes is not available for the molecules of the plasticizer any more.

In rigid compositions, not holding the plasticizer, the specific character of CNT interaction with the dispersion phase, conversely, makes positive influence at the decrease of viscosity of hot melts while recycling. Melt flow index increases up to three times comparing to non-modified composition. The decrease of viscosity of hot melts is likely connected with the equality of the modifier particles and the globular units in PVC [12, 13]. Nanotubes having high absorbing ability are located, first, in inter-globular zones. In rigid polymer compositions are on carbon nanotubes where the molecules of the plasticizer are adsorbed. In this case the role of the structural plasticizer is activated. It is possible that the decrease of viscosity is also determined by the appearance of layerwise flow by means of stable supermolecular features

их роль структурного пластификатора. Возможно также, что снижение вязкости обусловлено и возникновением послойного течения за счет устойчивых надмолекулярных образований полимера вокруг наночастиц, что естественно приведет к облегчению течения расплава.

При охлаждении расплавов после экструдирования формируется структура композита, представленная на микрофотографиях (рис. 2). Съемка морфологии поверхности проводилась при ускоряющем напряжении первичных электронов 5 кВ и зондовом токе 300 пА для минимального воздействия на объект исследования. Образцы ПВХ помещались в жидкий азот, после чего производился продольный скол. Сколы образцов ПВХ фиксировались на держателе и помещались в камеру вакуумной установки Quorum Q 150TES. Нанесение проводящего слоя проводилось методом катодного распыления сплавом Au/Pd в соотношении 80/20.Толщина нанесенного слоя составляет 15 нм.

Во-первых, при сравнении с немодифицированными образцами (рис. 2, *а*) видно, что сохраняются участки, не затронутые модификацией (рис. 2, *b*). Однако эти участки являются более однородными (с меньшей степенью гетерогенности), что, может быть, обусловлено ориентирующим влиянием молекул пластификатора. ОУНТ локализуются в межструктурных областях ПВХ-матрицы, обусловливая тем самым достаточно высокие показатели механических свойств. Механические свойства носят экстремальный характер, имея максимум при 0,01 мас. ч. ОУНТ (или 0,1 мас. ч. суперконцентрата) на 100 мас. ч. ПВХ.

Таким образом, использование стабильных высококонцентрированных дисперсий УНТ в органических носителях целесообразно при различных концентрациях: в жестких – до 0,01 мас. ч. ОУНТ на 100 мас. ч. ПВХ, а в пластифицированных – выше 0,05 мас. ч. ОУНТ. Для практического использования УНТ целесообразно оптимизировать составы различных полимерных композитов, опираясь на установленные закономерности.

Авторы благодарят:

компании «Arkema Group Co.»(Франция), ООО OCSiAl (г. Новосибирск) за предоставленные образцы углеродных наноматериалов;

междисциплинарный центр «Аналитическая микроскопия» (КФУ) за проведение исследований микроструктуры образцов.

Список литературы

1. Гузеев В.В. Рациональный выбор добавок для композиций ПВХ // *Полимерные материалы*. 2010. № 7–8. С. 38–48.
2. Гузеев В.В., Шулаткина Л.А. Исследование диспергирования и структуры нанонаполнителей в композициях ПВХ // *Пластические массы*. 2008. № 4. С. 23–27.
3. Ашрапов А.Х., Абдрахманова Л. А., Низамов Р.К., Хозин В.Г. Исследование поливинилхлоридных композиций с углеродными нанотрубками // *Нанотехнологии в строительстве: Научный интернет-журнал*. 2011. № 3. С. 13–24.
4. Хозин В.Г., Абдрахманова Л.А., Низамов Р.К. Общая концентрационная закономерность эффектов наномодифицирования строительных материалов // *Строительные материалы*. 2015. № 2. С. 25–33.
5. Хозин В.Г., Низамов Р.К., Абдрахманова Л.А. Модификация строительных полимеров (поливинилхлорида и эпоксидных) однослойными углеродными трубками // *Строительные материалы*. 2017. № 1–2. С. 55–61.

of polymer around nanoparticles that leads to the easing of hot melting.

At the hot melts cooling after the extrusion, the composite structure is formed (fig. 2). The survey of morphology of the surface was held at the speeding tension of the primary electron 5 kV and probe current 300 pA for the minimal influence at the studying object.

PVC samples were placed in liquid nitrogen after which was made linear spalls. The spalls of the PVC samples were fixed at the holder and placed to the camera of Quorum Q 150TES vacuum installation. The applying of conducting layer was made by the method of cathode spraying of the Au/Pd alloy in proportion 80/20. The thickness of the applied layer is 15 nm.

Firstly, comparing with unmodified samples (fig. 2, *a*), it is seen that there are parts which are not influenced by the modification (fig. 2, *b*). However, these parts are homogeneous and have lower degree of heterogeneity which may be explained by orienting influence of plasticizer molecules. Single-wall carbon nanotubes in the PVC-matrix structure localize in interstructural zones providing rather high rates of mechanical properties. Mechanical properties have extreme character showing their maximum at 0.01 phr. of single-wall carbon nanotubes (or 0.1 phr. of master batch) per 100 phr. of PVC.

Thus, application of CNT highly-concentrated dispersions on organic base, which are stable in time, have different concentration ratio for rigid and plasticized compositions: in rigid compositions it is up to 0.01 phr. of SWCNT per 100 phr. of PVC, and in plasticized compositions – more than 0.5 phr. of SWCNT. For CNT practical use it is necessary to optimize the composition of different polymer composites taking into account the established consistent patterns.

The authors thank:

«Arkema Group Co.» companies (France), OOO OCSiAl (city of Nivisibirsk) for providing the samples of carbon nanomaterials;

Interdisciplinary centre "Analytical microscopy" (Kazan Federal University) for carrying out the study of samples microstructure.

Reference

1. Guzeev V.V. Rational choice of additives for PVC composites. *Polimernye materialy*. 2010. No. 7–8, pp. 38–48. (In Russian).
2. Guzeev V.V., Shulatkina L.A. Investigation of dispersion and structure of nano-fillers in PVC compounds. *Plasticheskie massy*. 2008. No. 4, pp. 23–27. (In Russian).
3. Ashrapov A.Kh., Abdrakhmanova L.A., Nizamov R.K., Khozin V.G. Research of PVC compound with carbon nanotubes. *Nanotekhnologii v stroitel'stve: scientific Internet-journal*. 2011. No. 3, pp. 13–24. (In Russian).
4. Khozin V.G., Abdrakhmanova L.A., Nizamov R.K. Common concentration pattern of effects of construction materials nanomodification. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2015. No. 2, pp. 25–33. (In Russian).
5. Khozin V.G., Nizamov R.K., Abdrakhmanova L.A. Modification of construction polymers (polyvinylchloride and epoxy) by single-wall carbon nanotube. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2017. No. 1–2, pp. 55–61. (In Russian).
6. Abdrahmanova L.A., Burnashev A.I., Nizamov R.K., Khozin V.G. Nanomodifified wood-polymer composites on the basis of polyvinylchloride. *The III International Conference NTC-2011 «Nano-technology for eco-friendly*

6. Abdrahmanova L.A., Burnashev A.I., Nizamov R.K. , Khozin V.G. Nanomodifiified wood-polymer composites on the basis of polyvinylchloride. *The III International Conference NTC-2011 «Nano-technology for eco-friendly and durable construction*. Cairo. 2011. C. 23–27.
7. Микитаев А. К., Козлов Г. В. Зависимость степени усиления нанокомпозитов полимер/углеродные нанотрубки от размерности нанонаполнителя // *Доклады Академии наук*. 2015. Т. 462. № 1. С. 41–44.
8. Иржак В.И. Эпоксидные композиционные материалы с углеродными нанотрубками // *Успехи химии*. 2011. № 80 (8). С. 821–840.
9. Раков Э.Г. Химия и применение углеродных нанотрубок // *Успехи химии*. 2001. № 70 (10). С. 934–973.
10. Suzuki S., Tomita M. Observation of potassium-intercalated carbon nanotubes and their valence-band excitation spectra // *Journal of Applied Physics*. 1996. Vol. 79. No. 7, pp. 3739–3743.
11. Ашрапов А.Х., Абдрахманова Л.А., Низамов Р.К., Хозин В.Г. Разработка эффективных способов введения наномодификаторов в ПВХ композиции // *Материалы XV академических чтений РААСН*. Казань. 2010. Т. 1. С. 272–278.
12. Гузеев В.В. Рафиков М.Н., Малинский Ю.М. О влиянии дисперсности наполнителей на вязкость расплавов поливинилхлорида // *Высокомолекулярные соединения*. 1975. А 17. № 4. С. 804–806.
13. Гузеев В.В., Рафиков М.Н., Малинский Ю.М. О вязкости расплавов композиций на основе поливинилхлорида, содержащих белую сажу // *Высокомолекулярные соединения*. 1978. Б20. № 5. С. 387–388.

and durable construction. Cairo. 2011, pp. 23–27. (In Russian).
7. Mikitaev A.K., Kozlov G.V. Dependence of the reinforcement degree of polymer/carbon nanotubes nanocomposites on nanofiller dimension. *Reports of the Academy of Sciences*. 2015. Vol. 462. No. 1, pp. 41–44. (In Russian).
8. Irzhak V.I. Epoxy composite materials with carbon nanotubes. *Uspekhi khimii*. 2011. No. 80 (8), pp. 821–840. (In Russian).
9. Rakov E.G. Chemistry and carbon nanotubes application. *Uspekhi Khimii*. 2001. No. 70 (10), pp. 934–973. (In Russian).
10. Suzuki S., Tomita M. Observation of potassium-intercalated carbon nanotubes and their valence-band excitation spectra. *Journal of Applied Physics*. 1996. Vol. 79. No. 7, pp. 3739–3743.
11. Ashrapov A.Kh., Abdrakhmanova L.A., Nizamov, R.K., Khozin V.G. Development of effective ways of introducing nanomodifiers to PVC composites. *Materials of RAACS XV workshop*. Kazan. 2010. Vol. 1, pp. 272–278. (In Russian).
12. Guzeev V.V., Rafikov M.N., Malinsky Yu.M. On the effect of fillers dispersity on the viscosity of lithium chloride melts. *Vysokomolekoulyarnye soedineniya*. 1975. A17. No. 4, pp. 804–806. (In Russian).
13. Guzeev V.V., Rafikov M.N., Malinsky Yu.M. On the viscosity of melts of polyvinyl chloride compositions containing white soot. *Vysokomolekoulyarnye soedineniya*. 1978. B20. No. 5, pp. 387–388. (In Russian).

II Международный симпозиум по долговечности и устойчивому развитию конструкционного бетона DSCS 2018

Москва, 6–8 июня 2018 г.

Организаторы:

Итальянское отделение американского института бетона (ACI IC) и Российская инженерная академия (РИА)
При участии Российской академии наук (РАН) и Российской академии архитектуры и строительных наук (РААСН)

Спонсоры конференции:

Американский институт бетона (ACI) и его комитеты: C130 (Sustainability of Concrete), C201 (Durability of Concrete), C544 (Fiber Reinforced Concrete), C549 (Thin Reinforced Cementitious Products and Ferrocement); Международная федерация по конструкционному бетону (fib); Международный союз экспертов и лабораторий в области испытаний строительных материалов, систем и конструкций (RILEM)

Тематика симпозиума

- Сокращение парниковых газов в цементной и бетонной промышленности
- Рециклирование и организация удаления отходов в производстве бетонов и растворов
- Сульфоалюминатные цементы как альтернатива портландцементу и смешанным цементам
- Щелочеактивированные материалы и геополимеры для устойчивого строительства
- Долговечность железобетонных конструкций
- Оценка жизненного цикла в строительстве из бетона
- Повторное использование и восстановление функциональности железобетонных конструкций
- Ремонт и эксплуатация
- Контроль, инспектирование и мониторинг
- Примеры из практики

Место проведения конференции: Измайлово Конгресс Центр, Москва, Россия
http://www.aciitaly.com/events/dscs2018
Секретариат симпозиума: ACI Italy Chapter Secretary (aciitalychapter@gmail.com)
Российский секретариат: *Леонид Иванов, региональная группа РИЛЕМ (l.a.ivanov@mail.ru).*

УДК 691.41:539.2

А.П. ПИЧУГИН, д-р техн. наук (gmunsau@mail.ru), В.Ф. ХРИТАНКОВ, д-р техн. наук,
В.В. БАНУЛ, канд. техн. наук, А.Ю. КУДРЯШОВ, канд. техн. наук

Новосибирский государственный аграрный университет (630039, г. Новосибирск, ул. Добролюбова, 160)

Влияние наноразмерных добавок на адгезионную способность защитных полимерных покрытий

Предложена технология устройства защитных термонапыляемых полимерных покрытий из полиэтилена низкого давления (ПЭНД) для антикоррозионной защиты металлических поверхностей очистных сооружений сельскохозяйственного назначения. Важной характеристикой таких покрытий является величина адгезии, что обеспечивает длительную эксплуатацию объектов. Поэтому в первую очередь были изучены вопросы влияния наноразмерных добавок на адгезионную способность защитных напыляемых покрытий. В результате комплексных лабораторных исследований установлено, что для обеспечения требуемой проницаемости и коррозионной стойкости полимерных защитных напыляемых покрытий рационально введение в их состав специальной добавки наноразмерных композиций, что гарантирует увеличение прочности создаваемой пленки на 25–45% за счет создания разветвленной структуры напыляемого полиэтилена. Этот факт подтверждается результатами физико-химических исследований. Полученные покрытия обладают повышенными защитными свойствами от проникновения агрессивных жидкостей и сред животноводческих помещений.

Ключевые слова: термонапыляемые покрытия, полиэтилен низкого давления, наноразмерные композиции, очистные сооружения, антикоррозионная защита, адгезионнная способность.

Для цитирования: Пичугин А.П., Хританков В.Ф., Банул В.В., Кудряшов А.Ю. Влияние наноразмерных добавок на адгезионную способность защитных полимерных покрытий // *Строительные материалы.* 2018. № 1–2. С. 39–44.

A.P. PICHUGIN, Doctor of Sciences (Engineering), V.F. KHRITANKOV, Doctor of Sciences (Engineering),
V.V. BANUL, Candidate of Sciences (Engineering), A.Yu. KUDRYASHOV, Candidate of Sciences (Engineering)
Novosibirsk State Agrarian University (160, Dobrolyubova Street, Novosibirsk, 630039, Russian Federation)

Influence of Nano-Dimensional Additives on Adhesion Ability of Protective Polymer Coatings

The technology of protective thermo-dustable polymer coatings from polyethylene of low pressure (HDPE) for anticorrosion protection of metal surfaces of treatment facilities for agricultural purposes is proposed. An important characteristic of such coatings is the value of adhesion, which ensures long-term operation of the facilities. Therefore, in the first place, the influence of nano-sized additives on the adhesion of protective coatings was studied. As a result of complex laboratory studies, it was found that to ensure the required permeability and corrosion resistance of polymer protective coatings, it is rational to introduce a special additive of nanosized compositions into their composition, which guarantees an increase in the strength of the created film by 25–45% due to the creation of a branched structure of sprayed polyethylene. This fact is confirmed by the results of physical and chemical studies. The obtained protective coatings have an improved quality against penetration of aggressive liquids and livestock environments.

Keywords: treatment facilities, anticorrosion protection, thermo-spray coatings, low-pressure polyethylene, adhesion ability, nanoscale compositions.

For citation: Pichugin A.P., Khritankov V.F., Banul V.V., Kudryashov A.Yu. Influence of nano-dimensional additives on adhesion ability of protective polymer coatings. *Stroitel'nye Materialy* [Construction materials]. 2018. No. 1–2, pp. 39–44. (In Russian).

Восстановление работоспособности и защита от коррозии в зоне периодического увлажнения металлических конструкций и сооружений с помощью полимерных композиций представляет наибольший интерес, так как во влажной и парогазовой средах идет наиболее интенсивный процесс разрушения металла. В ряде работ рассмотрены особенности использования полимерных композиций для восстановления работоспособности и защиты от коррозии металлических конструкций, работающих в агрессивных средах. Однако для очистных сооружений и элементов навозоудаления животноводческих комплексов, в которых металл и покрытия подвергаются гидроабразивному и коррозионному воздействиям в большом интервале температуры, такие работы не выполнялись. В настоящее время отсутствуют данные о природе, основных закономерностях комплексного разрушения покрытий и характере изменения свойств защитных материалов, позволяющих регулировать характеристики полимерных покрытий при их использовании для восстановления и защиты металлических конструкций очистных сооружений сельскохозяйственных предприятий [1–8].

Важнейшим элементом создания долговечных защитных покрытий является тщательная подготовка защищаемой поверхности сооружений, заключающаяся в

Restoration of serviceability and protection against corrosion in the zone of periodic wetting of metal structures and structures with the help of polymer compositions is of the greatest interest, since in the moist and vapor-gas medium the most intensive process of metal destruction takes place. In a number of works, the features of using polymer compositions for restoring working capacity and protecting against corrosion of metal structures working in corrosive environments are considered. However, for sewage treatment plants and manure removal elements of livestock complexes in which metal and coatings undergo hydroabrasive and corrosive effects in a large temperature range, such work was not performed. At the present time, there are no data on nature, the main regularities of complex destruction of coatings and the nature of the changes in the properties of protective materials that allow to regulate the characteristics of polymer coatings when they are used for the restoration and protection of metal structures in treatment plants of agricultural enterprises [1–8].

The most important element in the creation of durable protective coatings is the careful preparation of the protected surface of structures, consisting in preliminary mechanical and chemical processing. All methods of preparing the surface for coating, depending on the nature of the physical and mechanical processes that occur, are divided into: mechanical, chemical, physical and combined. In practice, the first two are mostly used. Physical methods (ultra-ultraviolet

предварительной механической и химической обработке. Все методы подготовки поверхности под нанесение покрытия в зависимости от природы протекающих при этом физико-механических процессов разделяют на: механические, химические, физические и комбинированные. На практике в основном применяются первые два. Физические методы (ультразвуковая обработка, воздействие ультрафиолетовым и радиационным излучением, термический нагрев и т. д.), как правило, являются менее эффективными.

Качественная подготовка поверхности способствует повышению прочности сцепления и защитной способности покрытий в целом. Сцепление полимерного слоя является адгезионным. Силы, действующие между разнородными поверхностями, обеспечивают сцепление соприкасающихся поверхностей. Эти силы зависят от свободной энергии поверхностей. Свободная энергия равнозначна показателю поверхностного натяжения [8].

Большое влияние на адгезионную прочность оказывает природа металла и состояние его поверхности. В работе [9] отмечается, что максимальная прочность сцепления покрытий наблюдается в случае стального проката. Далее следуют стальное и чугунное литье, алюминий и его сплавы, латунь и бронза. Адгезия многих полимеров к чистой меди еще ниже, чем к бронзе, а к олову, свинцу и цинку является совсем низкой. Формирование покрытий следует осуществлять на готовые изделия после завершения всех механических и термических операций (сварка, точение, правка и др.). Выполнение этих операций после нанесения покрытия может привести к его повреждению [6–10].

Острые грани, кромки и углы рекомендуется скруглять. Различные зазоры и щели в деталях и соединениях, а также глубокие поры и раковины на поверхности оказывают вредное влияние тем, что находящийся в них воздух, нагреваясь и расширяясь, создает пузыри в покрытии при его формировании [9]. Подготовка поверхности металлических изделий в целом заключается в очистке от загрязнения (обезжиривание) оксидных и гидроксидных слоев и проведении активационной обработки (создание необходимого рельефа поверхности, зарядового состояния, нанесения промежуточного адгезионно-активного слоя и др.) [10–13].

Способы нанесения покрытий различны. На готовые детали, элементы и емкости полимеры наносят в жидком или порошкообразном состоянии. Применение порошков определенной дисперсности способствует лучшему перемещению их в воздушном потоке, равномерному распределению на покрываемой поверхности и быстрому оплавлению с образованием прочной и долговечной защитной пленки [11–14].

Разработка технологии устройства защитных термонапыляемых полимерных покрытий для антикоррозионной защиты металлических поверхностей очистных сооружений сельскохозяйственного назначения и обеспечения их длительной эксплуатации включала следующие этапы.

Определение основных закономерностей формирования структуры малопроницаемых напыляемых полимерных материалов с различными способами предварительной подготовки металлических поверхностей в условиях воздействия коррозионных сред; определение зависимости прочностных, деформативных свойств и коррозионной стойкости различных напыляемых полимерных материалов от структурообразующих и технологических факторов; разработать способы повышения адгезии путем предварительной обработки композициями с наноразмерными составляющими; разработать технологию нанесения коррозионно-стойких защитных напыляемых полимерных покрытий с предварительной обработкой наноразмерными составляющими металли-

treatment, exposure to ultraviolet and radiation radiation, thermal heating, etc.) are usually less effective.

Qualitative preparation of the surface helps to increase the strength of adhesion and the protective ability of coatings as a whole. The adhesion of the polymer layer is adhesive. Forces acting between heterogeneous surfaces ensure the adhesion of contacting surfaces. These forces depend on the free energy of the surfaces. Free energy is equivalent to the index of surface tension [8].

The nature of metal and the state of its surface exert a great influence on the adhesive strength. It is noted in [9] that the maximum adhesion strength of coatings is observed in the case of rolled steel. Steel and iron castings, aluminum and its alloys, brass and bronze follow. Adhesion of many polymers to pure copper is even lower than to bronze, and to tin, lead and zinc is very low. Formation of coatings should be carried out on finished products after completion of all mechanical and thermal operations (welding, turning, straightening, etc.). Performing these operations after application of the coating can lead to its damage [6–10].

Sharp edges, edges and corners are recommended to be rounded. Various gaps and cracks in details and joints, as well as deep pores and shells on the surface, are adversely affected by the fact that the air in them, heated and expanding, creates bubbles in the coating when it is formed [9]. The preparation of the surface of metal products as a whole consists in purification from contamination (degreasing), oxide and hydroxide layers, and activation processing (creation of the necessary surface relief, charge state, application of an intermediate adhesion-active layer, etc.) [10–13].

Methods of coatings are different. On ready-made items, elements and containers, polymers are applied in a liquid or powder-like state. The use of powders of certain dissipation contributes to their better movement in the air stream, uniform distribution on the surface to be coated and rapid melting with the formation of a strong and durable protective film [11–14].

The development of the technology for the construction of protective thermally sprayed polymer coatings for the anticorrosive protection of metal surfaces of treatment plants for agricultural purposes and ensuring their long-term operation included the following steps.

Determination of the main regularities in the formation of a structure of low-permeability sprayed polymeric materials with various methods of preliminary preparation of metal surfaces under conditions of corrosive media; determination of the dependence of strength, deformation properties and corrosion resistance of various sprayed polymeric materials on structure-forming and technological factors; to develop methods for increasing adhesion by pretreatment with compositions with nanoscale constituents; to develop a technology for applying corrosion-resistant protective sprayed polymer coatings with preliminary treatment of nanoscale components of metal elements in sewage treatment plants of cattle-breeding premises [11, 13–16].

An important point in the formation of a corrosion-resistant protective coating is its shrinkage characteristics, which determine the level of internal stress and which contribute to or do not contribute to the long-term operation of corrosion protection. The study of shrinkage deformations during the formation of a thermally sprayed coating from low-pressure polyethylene has shown that nanoscale compositions significantly reduce the shrinkage of polyethylene spray coatings and, therefore, contribute to the formation of an adhesive protective coating. In addition, pre-treatment of the metal surface with activating compounds results in a positive effect, which is expressed in improving the physico-mechanical characteristics of the protective coatings. This is especially noticeable in determining one of the most important characteristics of protective coatings - density. It is noted that for a conventional polyethylene coating, the density of the material decreases sharply after +80°C, while the films obtained on the pre-treated surfaces

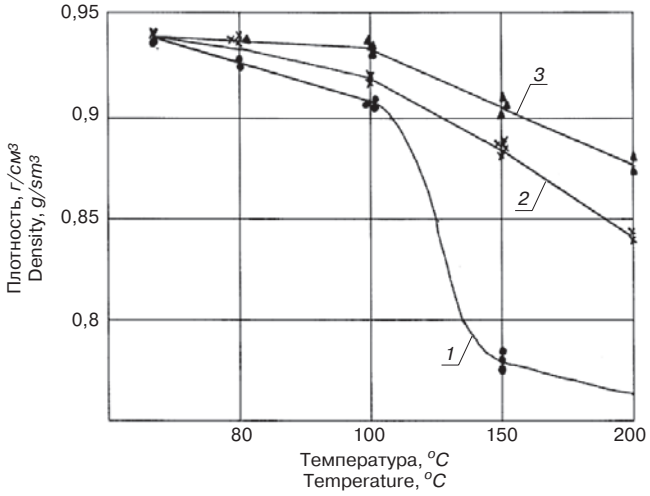


Рис. 1. Зависимость плотности полиэтиленового покрытия от температуры при обработке порошка: *1* – контрольный образец; *2* – ПЭНД, обработанный кремнезолем; *3* – ПЭНД, обработанный УНТ (2%)

Fig. 1. Dependence of the density of a polyethylene coating from the temperature when processing the powder: *1* – control sample; *2* – HDPE treated silica sol; *3* – CNT treated CNT (2%)

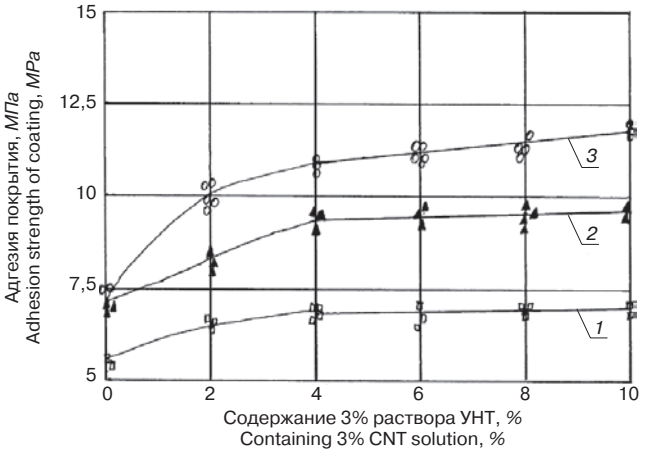


Рис. 2. Влияние УНТ в составе кремнезоля на адгезионную прочность напыляемого полиэтиленового покрытия (при обработке металла и порошка ПЭНД): *1* – контрольное покрытие; *2* – обработка кремнезолем; *3* – обработка кремнезолем с УНТ

Fig. 2. Effect of CNTs in the composition of silica on the adhesion strength of the sprayed polyethylene coating (when processing metal and powder HDPE): *1* – control coating; *2* – treatment with silica sol; *3* – treatment of silica with CNT

ческих элементов очистных сооружений животноводческих помещений [11, 13–16].

Важным моментом формирования коррозионностойкого защитного покрытия являются его усадочные характеристики, определяющие уровень внутреннего напряжения и способствующие или не способствующие длительной работе антикоррозионной защиты. Изучение усадочных деформаций при образовании термонапыленного покрытия из полиэтилена низкого давления показало, что наноразмерные составы существенно снижают величину усадки полиэтиленовых напыляемых покрытий и, следовательно, способствуют формированию адгезионноспособного защитного покрытия. Кроме того, предварительная обработка активирующими составами металлической поверхности приводит к положительному эффекту, выражающемуся в улучшении физико-механических характеристик защитных покрытий. Особенно это заметно при определении одной из важнейших характеристик защитных покрытий – плотности. Отмечено, что для обычного полиэтиленового покрытия плотность материала резко снижается после +80°С, в то время как пленки, полученные на предварительно обработанных активирующими составами поверхностях, отличаются повышенной теплостойкостью и обладают хорошей сопротивляемостью к тепловым воздействиям. Существеннее всего этот эффект проявляется при непосредственной обработке самого полиэтиленового порошка активирующими составами путем распыления и последующей сушки (рис. 1). Из графика следует, что температурные эффекты, соответствующие деструкции полиэтилена без обработки, сдвигаются в зону повышенной температуры. Такие же результаты получены и при проведении термомеханических исследований [9, 11].

Как показали проведенные исследования, при введении в кремнезоль УНТ в количестве 2–4% проявляется синергетический эффект, выражающийся в увеличении всех основных характеристик защитного покрытия: адгезии к защищаемой стальной поверхности, плотности, пористости и стойкости к воздействию концентрированных агрессивных сред. Объяснением этого эффекта может служить то, что 30% водный раствор кремнезоля представляет собой полярную систему и достаточно хорошо соединяется с 3% водной эмульсией УНТ, являющейся неполярной системой. Полученная активирующая композиция оказывает усиливающее действие как

with activating compounds are characterized by increased heat resistance and have good resistance to thermal effects. Most importantly, this effect is manifested by direct processing of the polyethylene powder itself with activating compounds by spraying and subsequent drying (Fig. 1). From the graph it follows that the temperature effects corresponding to the destruction of polyethylene without treatment are shifted to the zone of elevated temperatures. The same results were obtained by us also during thermomechanical studies [9, 11].

As shown by the conducted studies, when CNTs are introduced into the silica sol, in the amount of 2–4%, a synergistic effect manifests itself in increasing all the basic characteristics of the protective coating: adhesion to the protected steel surface, density, porosity and resistance to concentrated corrosive media. The explanation for this effect is that a 30% aqueous solution of silica powder is a polar system and quite well combines with a 3% aqueous CNT emulsion, which is a nonpolar system. The resulting activating composition exerts a reinforcing effect on both the steel substrate and the thermosprayable low-pressure polyethylene, modifying it. This influence is well illustrated on the graphs Fig. 1, 2. Properties of protective thermo-sprayed polyethylene coatings on pretreated metal surfaces are presented in the table [9–11].

Investigation of the chemical resistance of polymer protective coatings of metal elements in treatment plants and manure removal systems of livestock complexes is one of the prerequisites for assessing the suitability of the material for anticorrosion coatings under conditions of exposure to aggressive environments of agricultural and industrial premises. Determination of corrosion resistance in aggressive chemical media was carried out on specimens-plates protected by polymeric composition. The main criterion for the chemical stability of the polymer coating was the presence of defects (peeling in the form of blisters, cracks) leading to steel corrosion and a change in the mass of the samples [9].

Further studies of the reinforcing properties of the protective polymer coating based on HDPE, associated with pretreatment, namely, thermal stability, physicochemical characteristics and supramolecular structure, were confirmed by the results of physical and chemical studies. To determine the features of physico-chemical transformations in a polymer protective coating based on HDPE with preliminary treatment, thermographic, thermomechanical, polymeric studies were carried out, and IR spectroscopy methods were also used.

Under certain conditions, most of the synthetically produced high-molecular compounds are capable of phase

Свойства Properties	Показатели свойств в зависимости от метода обработки поверхности Characteristics of properties depending on the method of surface treatment						
	Без обработки Without processing	Кремнезолем (КЗ) Silica Sol (SS)	УНТ CNT	КЗ+1%УНТ SS+1% CNT	КЗ+2%УНТ SS+2% CNT	КЗ+4%УНТ SS+4% CNT	КЗ+10%УНТ SS+10% CNT
Адгезия пленки, МПа Adhesion of the membrane, MPa	5,4–6,1 / 5,9–7,2	6,7–8,1 / 7,7–8,9	9,3–11,6 / 9,8–12,4	7,1–8,2 / 7,9–8,8	8,4–10,5 / 8,7–11	8,9–10,8 / 9,6–12,3	9,1–11 / 9,6–12,4
Средняя плотность пленки, кг/м^3 Average density membrane, kg/m^3	950–965	960–985	980–1050	950–990	970–1035	970–1040	970–1045
Пористость, % Porosity,%	1,2–1,6 / 1–1,4	0,8–1,1 / 0,7–1	0,6–0,7 / 0,5–0,6	0,8–1,1 / 0,7–1	0,7–0,9 / 0,6–0,7	0,7–0,8 / 0,6–0,7	0,7–0,8 / 0,6–0,7
Стойкость в агрессивной среде, ч Stability in an aggressive environment, hours	160–170	180–200	220–260	190–210	210–250	210–255	220–260
Расчетный срок службы, годы Estimated service life, years	0,5–0,7 / 0,8–1	1,2–1,7 / 1,5–1,9	2,1–2,5 / 2,2–2,8	1,2–1,7 / 1,3–1,7	1,6–1,9 / 1,9–2,2	1,6–1,9 / 1,9–2,3	1,8–2,1 / 1,9–2,5

Примечание. Над чертой приведены результаты испытаний без обработки порошка ПЭНД; под чертой – после предварительной обработки теми же составами.
Note. Above the line – the test results without the treatment of HDPE powder are given; below the line – after preliminary treatment with the same compounds.

на стальную подложку, так и на термонапыляемый полиэтилен низкого давления, модифицируя его. Это влияние достаточно хорошо иллюстрируется на рис. 1 и 2. Свойства защитных термонапыляемых полиэтиленовых покрытий на предварительно обработанных металлических поверхностях представлены в таблице [9–11].

Исследование химической стойкости полимерных защитных покрытий металлических элементов очистных сооружений и систем навозоудаления животноводческих комплексов является одним из необходимых условий оценки пригодности материала для антикоррозионных покрытий в условиях воздействия агрессивных сред сельскохозяйственных и производственных помещений. Определение коррозионной устойчивости в агрессивных химических средах производилось на образцах-пластинах, защищенных полимерным составом. Основным критерием химической устойчивости полимерного покрытия служило наличие дефектов (отслаиваний в виде вздутий, трещин), приводящих к коррозии стали и изменению массы образцов [9].

Дальнейшие изучения усиливающих свойств защитного полимерного покрытия на основе ПЭНД, связанных с предварительной обработкой, а именно термической стабильности, физико-химических характеристик и надмолекулярной структуры, были подтверждены результатами физико-химических исследований. Для установления особенностей физико-химических превращений в полимерном защитном покрытии на основе ПЭНД с предварительной обработкой были проведены термографические, термомеханические, полимерографические исследования, а также использованы методы ИК-спектроскопии.

При определенных условиях большинство из синтетически полученных высокомолекулярных соединений способны к фазовым превращениям. Кристаллическое фазовое состояние полимера характеризуется наличием трехмерного порядка между отдельными звеньями

transformations. The crystalline phase state of a polymer is characterized by the presence of a three-dimensional order between individual units of molecules within each individual pack. It is shown that the activating compositions contribute to the creation of HDPE crystallization centers in the formation of the polymer film, with separate identical groups of atoms entering the sprayed polyethylene powder joining together to form a branched, strong structure. The change in the structure of the polyethylene film on the change in the infrared spectrum of HDPE with the treatment of the metal surface before and without sputtering is shown in Fig. 3.

Atmospheric tests of the samples and in the climatic chamber did not reveal any structural changes in polyethylene from the effect of low temperatures. No significant structural changes were observed in the spectra of polyethylene samples taken after winter aging, while in the summer (warm) period some signs of structural changes were noted. The films were cloudy and lost their original shine, which is probably due to the processes of oxidative degradation, which takes place with a change in structure. A change in the optical density of the absorption band of polyethylene samples during aging has been recorded. The calculation of the band was carried out using the baseline method. The appearance of absorption bands in the region of 1380–1430 cm^{-1} is observed, which, in our opinion, can be attributed to the formation of a branched structure of polyethylene due to catalytic action of nanoscale components previously deposited on the protected surface (Fig. 4). This conclusion is in good agreement with the increased physical and mechanical properties, in particular, with increasing heat resistance and adhesion. For polyethylene coatings in the form of films obtained by the flame spraying method on metal surfaces exposed for a long time in the open air, the appearance and growth of the absorption band at 1720 cm^{-1}, associated with the formation of carbonyl groups of C=O in the warm season, are noted. In films exposed in the winter time, as well as for the entire exposure, as shown by IR spectra, no noticeable structural changes occur [9–11].

молекул в пределах каждой отдельной пачки. Показано, что активирующие композиции способствуют созданию центров кристаллизации ПЭНД при формировании полимерной пленки, при этом отдельные идентичные группы атомов, входящие в напыляемый полиэтиленовый порошок, соединяются между собой, образуя разветвленную прочную структуру. Изменение структуры полиэтиленовой пленки на изменении инфракрасного спектра ПЭНД с обработкой поверхности металла перед напылением и без нее представлено на рис. 3.

Атмосферные испытания образцов и в климатической камере никаких структурных изменений в полиэтилене от воздействия низкой температуры не выявили. В спектрах образцов полиэтилена, снятых после зимней выдержки, заметных структурных изменений не отмечено, в то время как в летний (теплый) период были отмечены некоторые признаки структурных изменений. Пленки помутнели и потеряли первоначальный блеск, что, вероятно, связано с процессами окислительной деструкции, проходящей с изменением структуры. Зафиксировано изменение оптической плотности полосы поглощения образцов полиэтилена в процессе старения. Расчет полосы проводился по методу базисной линии. Наблюдается появление полос поглощения в области 1380–1430 $см^{-1}$, что, по мнению авторов, можно отнести к образованию разветвленной структуры полиэтилена за счет каталитического воздействия наноразмерных компонентов, предварительно нанесенных на защищаемую поверхность (рис. 4). Данный вывод хорошо согласуется с повышенными физико-механическими свойствами, в частности с увеличением теплостойкости и адгезии. Для полиэтиленовых покрытий в виде пленок, полученных методом газопламенного напыления на металлические поверхности, экспонированных в течение длительного времени на открытом воздухе, отмечены появление и рост полосы поглощения при 1720 $см^{-1}$, связанные с образованием карбонильных групп C=O в теплое время года. В пленках, экспонированных в зимнее время, а также за все время экспозиции, как показывают ИК-спектры, заметных структурных изменений не происходит [9–11].

Предварительная обработка полиэтиленового термонапыляемого покрытия активирующими составами на основе кремнезоля и УНТ позволяет существенно изменить свойства материала, повысить его термостабильность, что подтверждается сдвигами эндотермических эффектов при 125 и 400°С в зоны 135–140°С и 450–460°С соответственно. Изменение эндотермических эффектов и увеличение скорости потери массы на дифференциальной термогравиметрической кривой с 320°С в зону повышенной температуры 480°С связано с тем, что при активации напыляемого порошкового ПЭНД и металлической поверхности в процессе полимеризации в расплаве образуется надмолекулярная пачечная структура, которая уменьшает подвижность молекул покрытия. Эти результаты подтверждают правомерность выбора способа предварительной обработки защищаемой стальной поверхности активирующими композициями [9, 11].

Установлено, что для обеспечения требуемой проницаемости и коррозионной стойкости полимерных защитных напыляемых покрытий рационально введение в их состав специальной добавки наноразмерных композиций (УНТ или кремнезоля) в количестве 0,002–0,006 мас. %, что гарантирует увеличение прочности создаваемой пленки на 25–45% за счет создания разветвленной структуры напыляемого полиэтилена. Это подтверждается ИК-спектроскопическими и другими физико-химическими методами исследований; данный эффект также создает качественную защиту от проник-

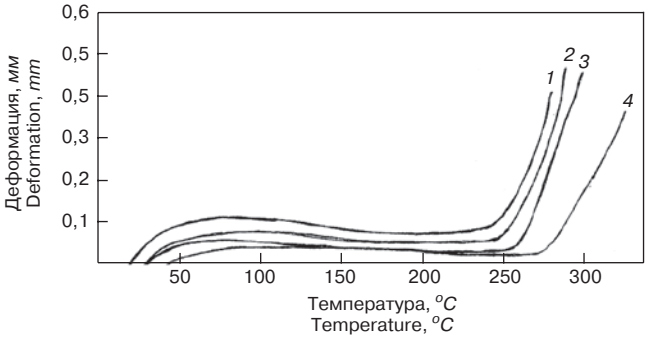


Рис. 3. Термомеханические кривые ПЭНД при обработке порошка и металлической поверхности: *1* – контрольный образец; *2* – предварительная обработка поверхности металла кремнезолем; *3* – предварительная обработка металлической поверхности и порошка ПЭНД кремнезолем; *4* – предварительная обработка металлической поверхности и порошка ПЭНД кремнезолем + УНТ

Fig. 3. Thermomechanical curves of HDPE when processing powder and metal surface: *1* – control sample; *2* – pretreatment of the metal surface with silica sol; *3* – preliminary treatment of metal surface and with HDPE silica sol; *4* – pretreatment of metal surface and HDPE silica sol + CNT

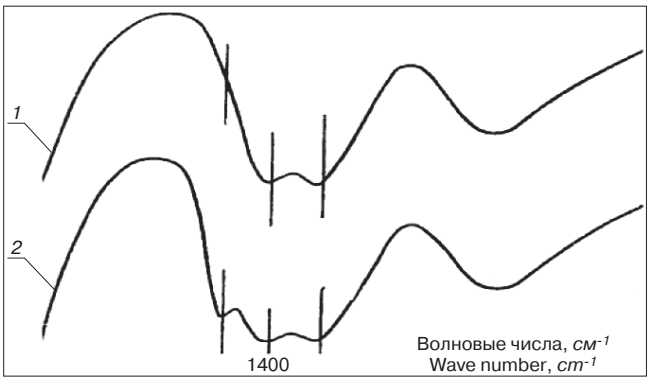


Рис. 4. Инфракрасный спектр полиэтилена вблизи 1400 $см^{-1}$: *1* – контрольный образец; *2* – поверхность металла, предварительно обработанная активирующим раствором

Fig. 4. Infrared spectrum of polyethylene near 1400 cm^{-1}: *1* – control sample; *2* – metal surface pre-treated with an activating solution

Preliminary treatment of polyethylene thermal spray coating with activating compounds based on silica sol and CNT allows to significantly change the properties of the material, increase its thermal stability, which is confirmed by shifts of endothermic effects at 125 and 400°C in the zones 135–140°C and 450–460°C, respectively. The change in endothermic effects and the increase in the rate of mass loss on a differential thermogravimetric curve from 320°C to the zone of elevated temperatures of 480°C is due to the fact that when the powdered HDPE and the metal surface are activated, a supramolecular paired structure is formed in the melt during the polymerization process, which reduces the mobility of the coating molecules. These results confirm the validity of the choice of the method for preliminary treatment of the protected steel surface with activating compositions [9, 11].

It is established that in order to ensure the required permeability and corrosion resistance of polymer protective, sprayed coatings, it is rational to incorporate a special additive of nanosize compositions (CNT or silica sol) in the amount of 0.002–0.006 mas. %, which guarantees an increase in the strength of the created film by 25–45% for account for creating a branched structure of sprayed polyethylene, which is confirmed by IR spectroscopy and other physical and chemical methods of research; this effect also creates a quality protection against the penetration of aggressive liquids and livestock environments.

It has been proved that the pretreatment of the surface to be protected and the modification of the sprayed powder with nanoscale compositions provide a reduction of shrinkage and

новения агрессивных жидкостей и сред животноводческих помещений.

Доказано, что предварительная обработка защищаемой поверхности и модифицирование наноразмерными композициями напыляемого порошка обеспечивают снижение усадки и напряженного состояния напыляемых полимерных защитных композиций на 50–70%, что обеспечивает не только высокую адгезию состава с массивом защищаемых конструкций и выравнивает коэффициенты линейного температурного расширения, но и способствует длительной работе покрытия.

Таким образом, отмечено положительное влияние предварительной обработки металлических поверхностей активирующими композициями перед нанесением полимерных покрытий, что позволило отработать технологические режимы нанесения порошковых покрытий на металлические поверхности, а также существенно повысить коррозионную стойкость и долговечность защищаемых элементов и рабочих органов очистных сооружений и канализационных систем.

Список литературы

1. Рогонский В.А., Кострич А.И., Шеряков В.Ф. Эксплуатационная надежность зданий. Л.: Стройиздат, 1983. 280 с.
2. Пичугин А.П. Ремонт производственных сельскохозяйственных зданий и сооружений. М.: Стройиздат, 1984. 112 с.
3. Бойко М.Д. Техническое обслуживание и ремонт зданий и сооружений. Л.: Стройиздат, 1986. 256 с.
4. Пащенко П.И. Предприятия с агрессивными эксплуатационными средами. М.: Стройиздат, 1987. 275 с.
5. Иванов Ф.М. Коррозия в промышленном строительстве и защита от нее. М.: Знание, 1977. 64 с.
6. Бадовска Г., Данилецкий В., Мончинский М. Антикоррозионная защита зданий. М.: Стройиздат, 1978. 508 с.
7. Колокольникова Е.И. Долговечность строительных материалов. М.: Высшая школа, 1975. 159 с.
8. Зуев Ю.С. Разрушение полимеров под действием агрессивных сред. М.: Химия, 1972. 229 с.
9. Банул В.В. Модифицированные полиэтиленовые композиции для защиты металлических конструкций очистных сооружений. Дис. ... канд. техн. наук. Томск. 2013. 171 с.
10. Пичугин А.П., Городецкий С.А., Бареев В.И. Коррозионно-стойкие материалы для защиты полов и инженерных систем сельскохозяйственных зданий и сооружений: Монография. Новосибирск: НГАУ-РАЕН, 2010. 123 с.
11. Пичугин А.П., Банул В.В. Батин М.О. Стойкость термонапыляемых полимерных покрытий в средах животноводческих помещений // *Строительные материалы*. 2013. № 10. С. 26–31.
12. Баженов Ю.М. Бетонополимеры. М.: Стройиздат, 1983. 470 с.
13. Мощанский Н.А. Повышение стойкости строительных материалов, работающих в условиях агрессивных сред. М.: Госстройиздат, 1962. 234 с.
14. Денисов А.С., Пичугин А.П., Кудряшов А.Ю. Повышение прочности стен полимерной пропиткой при устройстве навесных фасадов // *Строительные материалы*. 2007. № 3. С. 44–47.
15. Соломатов В.И. Технология полимербетонов и армополимербетонных изделий. М.: Стройиздат, 1984. 144 с.
16. Соломатов В.И., Селяев В.П. Химическое сопротивление композиционных материалов. М.: Стройиздат, 1987. 264 с.

stress of the sprayed polymer protective compositions by 50–70%, which ensures not only high adhesion of the composition to the array of protected structures and equalizes the coefficients of linear thermal expansion, prolonged coating operation.

Thus, the positive effect of preliminary treatment of metal surfaces with activating compositions prior to application of polymer coatings has been noted, which allowed to work out technological regimes of powder coating on metal surfaces, and also significantly improve the corrosion resistance and durability of the protected elements and working organs of treatment plants and sewage systems.

References

1. Rogonsky V.A., Kostrits A.I., Sheryakov V.F. Ekspluatatsionnaya nadezhnost' zdanii [Operational reliability of buildings]. Leningrad: Stroyizdat. 1983. 280 p.
2. Pichugin A.P. Remont proizvodstvennykh sel'skokhozyaistvennykh zdaniy i sooruzheniy [Repair of industrial agricultural buildings and structures]. Moscow: Stroyizdat. 1984. 112 p.
3. Boyko M.D. Tekhnicheskoe obsluzhivanie i remont zdaniy i sooruzheniy [Maintenance and repair of buildings and structures]. Leningrad: Stroyizdat. 1986. 256 p.
4. Pashchenko P.I. Predpriyatiya s agressivnymi ekspluatatsionnymi sredami [Enterprises with aggressive operating environments]. Moscow: Stroyizdat. 1987. 275 p.
5. Ivanov F.M. Korroziya v promyshlennom stroitel'stve i zashchita ot nee [Corrosion in industrial construction and protection from it]. Moscow: Znanie. 1977. 64 p.
6. Badovska G., Daniletsky V., Monchinsky M. Antikorrozionnaya zashchita zdaniy [Anticorrosion protection of buildings]. Moscow: Stroyizdat. 1978. 508 p.
7. Kolokolnikova E.I. Dolgovechnost' stroitel'nykh materialov [Durability of building materials]. Moscow: Vysshaya shkola. 1975. 159 p.
8. Zuev Yu.S. Razrushenie polimerov pod deistviem agressivnykh sred [Destruction of polymers under the influence of aggressive media]. Moscow: Khimiya. 1972. 229 p.
9. Banul V.V. Modified polyethylene compositions for the protection of metal structures of treatment plants. Cand. Diss. (Engineering). Tomsk. 2013. 171 p.
10. Pichugin A.P., Gorodetsky S.A., Bariev V.I. Korrozionnostoikie materialy dlya zashchity polov i inzhenernykh sistem sel'skokhozyaistvennykh zdanii i sooruzhenii. (Monografiya) [Corrosion-resistant materials for the protection of floors and engineering systems of agricultural buildings and structures. (Monograph)]. Novosibirsk: NSAU-RANS. 2010. 123 p.
11. Pichugin A.P., Banul V.V. Batin M.O. Durability of thermally sprayed polymeric coverings in environment of livestock buildings. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2013. No. 10, pp. 26–31. (In Russian).
12. Bazhenov Yu.M. Betonopolimery [Concrete polymers]. Moscow: Stroyizdat. 1983. 470 p.
13. Moshchanskiy N.A. Povyshenie stoikosti stroitel'nykh materialov, rabotayushchikh v usloviyakh agressivnykh sred [Increase the durability of building materials working in aggressive environments]. Moscow: Gosstroyizda. 1962. 234 p.
14. Denisov A.S., Pichugin A.P., Kudryashov A.Yu. Increasing the strength of walls with polymeric impregnation in the installation of hinged facades. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2007. No. 3, pp. 44–47. (In Russian)
15. Solomatov V.I. Tekhnologiya polimerbetonov i armopolimerbetonnykh izdeliy. [Technology of polymer concrete and reinforced polymer concrete products]. Moscow: Stroyizdat. 1984. 144 p.
16. Solomatov V.I., Selyaev V.P. Khimicheskoe soprotivlenie kompozitsionnykh materialov [Chemical resistance of composite materials]. Moscow: Stroyizdat. 1987. 264 p.

УДК 691.327.32

Л.А. УРХАНОВА, д-р техн. наук (urkhanova@mail.ru), А.Ц. ЦЫДЫПОВА, инженер (lubsan2009@mail.ru)

Восточно-Сибирский государственный университет технологий и управления
(670013, Республика Бурятия, г. Улан-Удэ, ул. Ключевская, 40В)

Влияние золя кремнекислоты на физико-механические свойства полистиролбетона

Рассмотрены вопросы использования золя кремнекислоты, полученного гидролизом солей, в качестве добавки для улучшения физико-механических свойств цемента и полистиролбетона на его основе. Доказано улучшение свойств цемента и изменение его фазового состава при использовании коллоидной добавки. Разработаны рецептуры и определены основные характеристики полистиролбетона с использованием золя кремнекислоты и для сравнения суперпластификатора С-3. Выявлена оптимальная дозировка золя в составе полистиролбетона. Доказано, что применение модифицирующей добавки увеличивает гидрофильность пенополистирола к цементному камню, повышает прочность полистиролбетона при снижении его средней плотности.

Ключевые слова: золь кремнекислоты, гидролиз соли, цемент, фазовый состав, прочность при сжатии, средняя плотность, адгезия, пенополистирол, полистиролбетон.

Для цитирования: Урханова Л.А., Цыдыпова А.Ц. Влияние золя кремнекислоты на физико-механические свойства полистиролбетона // *Строительные материалы.* 2018. № 1–2. С. 45–51.

L.A. URKHANOVA, Doctor of Sciences (Engineering) (urkhanova@mail.ru), A.Ts. TSYDYPOVA, Engineer (lubsan2009@mail.ru)
East Siberia state university of technology and management (40v, Kluchevskaya Street, Ulan-Ude, 670013, Russian Federation)

Influence of Silica Sol on Physico-Mechanical Properties of Polystyrene Concrete

The article discusses the use of silica sol obtained by salt hydrolysis, to improve the physical and mechanical properties of the cement and polystyrene concrete. Improvement the properties of cement with colloid additive and changing phase composition are proved. The composition is designed and main characteristics of polystyrene concrete are defined with silica sol and naphthalene superplasticizer. The optimal dosage of the sol in the composition of polystyrene concrete is identified. It is proved that with use of modifying additives – silica sol the hydrophilicity of foam polystyrene to the cement stone increases in the composition of polystyrene concrete. Compressive strength of polystyrene concrete is increased with a decrease in average density.

Keywords: silica sol, salt hydrolysis, cement, phase composition, compressive strength, average density, adhesion, foam polystyrene, polystyrene concrete.

For citation: Urkhanova L.A., Tsydypova A.Ts. Influence of silica sol on physico-mechanical properties of polystyrene concrete. *Stroitel'nye Materialy* [Construction materials]. 2018. No. 1–2, pp. 45–51. (In Russian).

Известно, что для регулирования свойств бетона, бетонной смеси и экономии цемента применяют добавки различного функционального назначения. Применение химических добавок является одним из наиболее универсальных, доступных и гибких способов управления технологией бетона и регулирования его свойств. Планы развития строительной индустрии предусматривают значительное расширение производства бетонных смесей с использованием эффективных добавок, применение новых видов добавок [1].

Промышленность строительных материалов Республики Бурятия (РБ), учитывая потребность строительной отрасли в конструкционно-теплоизоляционных бетонах, выпускает традиционные изделия на основе шлакобетона с использованием топливных и вулканических шлаков, полистиролбетона. В строительной индустрии РБ все шире используется полистиролбетон, приготовленный по традиционной технологии в соответствии с ГОСТ Р 51263–99 «Полистиролбетон. Технические условия». Однако у предприятий, выпускающих данный вид продукции, возникает проблема ухудшения физико-механических показателей бетона при снижении его средней плотности.

Анализ работ В.А. Рахманова, В.Г. Довжика и других показывает, что прочность полистиролбетона зависит от многих факторов: от прочности заполнителя, от качества исходного материала – бисерной смолы, прочности цементного теста, адгезионно-когезионных контактов в системе пенополистирол – цемент [2–4]. Так, в работах Н.В. Архинчеевой, О.В. Журба решались проблемы адгезии пенополистирола к цементному камню: для повышения гидрофильности пенополистирола ис-

It is known that there are some additives of various functional purposes are used in order to regulate the properties of concrete, ready-mix concrete and cement saving. The use of chemical additives is one of the most versatile, accessible and flexible way to manage concrete technology and regulating of its properties. The development plans of the construction industry provide a significant expansion of the production of concrete mix using effective supplements, the use of new types of additives [1].

The building materials industry of the Republic of Buryatia (RB), consdering the need of the construction industry in structural-insulating concretes, produces traditional products on the basis of the slag concrete using fuel and volcanic slag, polystyrene. In the building industry of RB, polystyrene concrete, prepared according to traditional technology in accordance with GOST R 51263–99 is increasingly used. Nevertheless, the companies producing polystyrene concrete have the problem of the deterioration of physical and mechanical properties of concrete while reducing its average density.

The analysis of works of Rakhmanov V.A. and Dovzhik V.G. and others shows that the strength of polystyrene concrete depends on many factors: the strength of the filler material, the quality of the base material – bead resin, strength of the cement grout, adhesive-cohesional contacts in the system of expanded polystyrene cement [2–4]. So, in the works of. Arhincheeva N.V and Zhurba O.V. the problems of adhesion of polystyrene to cement stone were solved: in order to increase the hydrophilicity of expanded polystyrene various chemical additives were used [5]. There were identified the optimal proportionment of various chemical additives for increasing hydrophilic properties

Таблица 1
Table 1

Концентрация золя, % Concentration of sol, %	Оптимальная дозировка золя, % от цемента Optimum dosage of sol, % from cement	Предел прочности при сжатии $R_{сж}$, МПа $7_{сут}/28_{сут}$ Compressive strength R_c,MPa $7_{days}/28_{days}$	Отношение предела прочности при сжатии образцов с добавкой к контрольным образцам в возрасте 7 сут, $R_7^д/R_7^к$ The ratio of the compressive strength of the samples with the additive to the control samples at the age of 7 days, R_7^{ad}/R_7^c	Отношение предела прочности при сжатии образцов с добавкой к контрольным образцам в возрасте 28 сут, $R_{28}^д/R_{28}^к$ The ratio of the compressive strength of the samples with the additive to the control samples at the age of 28 days, R_{28}^{ad}/R_{28}^c	Отношение предела прочности при сжатии образцов с добавкой в возрасте 7 сут к контрольным образцам в возрасте 28 сут, $R_7^д/R_{28}^к$ The ratio of the compressive strength of samples with an additive at the age of 7 days to control samples at the age of 28 days, R_7^{ad}/R_{28}^c	Отношение предела прочности при сжатии образцов с добавкой в возрасте 7 сут к образцам с добавкой в возрасте 28 сут, $R_7^д/R_{28}^д$ The ratio of the compressive strength of samples with an additive at the age of 7 days to samples with an additive at the age of 28 days, R_7^{ad}/R_{28}^{ad}
0,25	0,8	52,2/72	1,34	1,2	86,7	67
0,5	0,4	65/77,1	1,67	1,28	108	85
0,75	0,2	67/83,3	1,71	1,38	112	80
1	0,2	63,3/80,5	1,62	1,33	103	79
Без добавки Without additive	–	39/60,2	–	–	–	65

Таблица 2
Table 2

Вид добавки Type of additive	Концентрация золя, % Concentration of sol, %	Время твердения, сут Hardening time, days	Предел прочности при сжатии $R_{сж}$, МПа, в зависимости от количества золя, % от массы цемента Compressive strength, R_c MPa, depending on the amount of sol,% by weight of cement						
			0	0,2	0,4	0,6	0,8	1	1,2
Na_2SiF_6	0,75	7	39	67	62,7	62	61,9	60,8	–
		28	60,2	83,3	80	78,1	78,5	80,9	–

пользовались различные химические добавки [5]. Были выявлены оптимальные дозировки различных химических добавок для повышения гидрофильности и соответственно адгезии пенополистирола к цементу, в результате чего улучшилась прочность полистиролбетона.

Для расширения ассортимента химических добавок авторами статьи исследовались адгезионные добавки, используемые в дорожном строительстве, для увеличения адгезии пенополистирола к цементному камню [6].

Повышение физико-механических свойств полистиролбетона возможно за счет использования новых модифицирующих добавок, какими являются добавки, полученные золь-гель методом. Еще в 1980-е гг. профессор М.М. Сычев проявил интерес к золь-гелям как прогрессивному методу, связанному с получением композиционных материалов с улучшенными свойствами [7, 8]. Трудно представить физическую картину влияния микродобавок, полученных золь-гель методом, на процессы твердения цемента, однако полученные при их использовании результаты повышения основных строительно-технических свойств цементного камня и бетонов подтверждают высокую эффективность применения данных видов модификаторов.

К настоящему времени появилось значительное количество добавок на основе золей кремниевой кислоты, гидроксида железа, гидроксида алюминия, позволяющих получить высокопрочные бетоны за счет интенсификации процесса гидратации цемента [9]. Золи кремнекислоты и гидроксидов алюминия и железа представляют собой коллоидные системы нанодисперсных размеров, частицы которых отличаются не только высокой химической активностью, но и способностью при

and, consequently, the adhesion of expanded polystyrene to cement, and as a result, the strength of concrete was improved.

For extending the range of chemical additives, the authors investigated the adhesive additives used in road construction, in order to increase the adhesion of expanded polystyrene to cement stone [6].

The increase of the physical and mechanical properties of polystyrene concrete is possible through using new modifying additives, like additives that were obtained by the sol-gel method. In the 1980s, the professor Sychev M.M. showed interest in sol-gels as a progressive method associated with the receiving composite materials with improved properties [7, 8]. It is hard to imagine the material picture of the microaddition's influence received by the sol-gel method, on the cement hardening processes, but their results of an increase the basic construction and technical properties of cement stone and concrete confirm the high effectiveness of using of these types of modifiers.

Currently, there are considerable additives based on silica sols, ferrum hydroxide, aluminum hydroxide, allowing to obtain high-strength concretes in consequence of intensification of the cement hydration process [9]. Silica sols and hydroxides of aluminium and ferrum represent the colloid systems of nanodispersed dimensions, the particles of which are not only high chemical activity, but also the ability when switch to gels to fill in the fine capillaries of the cement stone and increase the following physico-mechanical properties: strength, water tightness, cold resisting property. A substantial contribution to the study of this direction were made by such scholars as Komohov P.G., Svatovskaya L.B., Lukutcova N.P., etc. [10–13].

переходе в гели заполнять самые тонкие капилляры цементного камня и повышать основные физико-механические свойства: прочность, водонепроницаемость, морозостойкость. Большой вклад в изучение данного направления внесли такие ученые, как П.Г. Комохов, Л.Б. Сватовская, Н.П. Лукутцова и др. [10–13].

В работе для улучшения прочности цемента и полистиролбетона на его основе использовался золь кремниевой кислоты, получаемый путем гидролиза растворимых солей, в частности кремнефтористого натрия Na_2SiF_6, без удаления катионов натрия Na^+. Гидролиз кремнефтористого натрия протекает по следующей реакции:

$$Na_2SiF_6 + 4H_2O \rightarrow 2NaF + 4HF + H_4SiO_4.$$

В результате гидролиза образуется кремниевая кислота в коллоидном состоянии, фторид натрия и плавиковая кислота. Фторид натрия выступает в качестве ускорителя твердения цементного камня.

Эффективность золя кремнекислоты, полученной гидролизом добавки Na_2SiF_6, для повышения прочности цементного камня представлена данными табл. 1.

Анализ результатов исследований показал, что оптимальная концентрация исходного золя составляет 0,75%, а оптимальная дозировка в цементном камне – 0,2% от массы цемента. При этом прочность при сжатии цементного камня в возрасте 7 сут увеличилась на 71%, а в 28 сут – на 38%. В возрасте 7 сут твердения достигается прочность, равная прочности контрольных образцов в 28 сут. Следовательно, добавка является и ускорителем твердения цемента и одновременно повышает прочность цемента в возрасте 28 сут.

В табл. 2 приведены данные по пределу прочности при сжатии цемента в возрасте 7 и 28 сут в зависимости от дозировки золя кремнекислоты.

Как следует из данных табл. 2, добавка золя на основе Na_2SiF_6 эффективна во всем интервале исследованных дозировок. Предел прочности при сжатии повышается на 56–72% в возрасте 7 сут и на 30–39% в возрасте 28 сут.

Изменения физико-механических свойств модифицированного ПЦ связано с изменением его фазового состава и структуры. Проведение рентгенофазового анализа (РФА) позволяет исследовать фазовый состав исходного и модифицированного цемента и объяснить механизм действия золя кремнекислоты на процессы гидратации и твердения ПЦ [14]. РФА был проведен для ПЦ без добавки и с добавкой золя кремнекислоты (15% раствор). По результатам РФА установлено, что у цемента, модифицированного золем кремнекислоты (рис. 1, *b*), в возрасте 3 сут наблюдается увеличение суммарной интенсивности отражения портландита CH, превышающей значение интенсивности у цементного камня контрольного состава (рис. 1, *a*) в среднем на 10–15%, что связано с ускорением процессов гидратации цемента с золем кремнекислоты.

В цементном камне с золем кремнекислоты через 28 сут твердения (рис. 2, *b*) зафиксировано снижение суммарной интенсивности отражения портландита на 10–20% по сравнению с контрольным цементным камнем (рис. 2, *a*). При этом суммарная интенсивность дифракционных максимумов алита в цементном камне с золем кремнекислоты уменьшается на 60–65%, белита – на 13% по сравнению с контрольным цементным камнем. Это свидетельствует об ускоренной гидратации минералов алита и белита. Основными продуктами гидратации ПЦ с добавкой являются гидросиликаты кальция (ГСК), гидроалюминаты кальция, гидросульфоалюми-

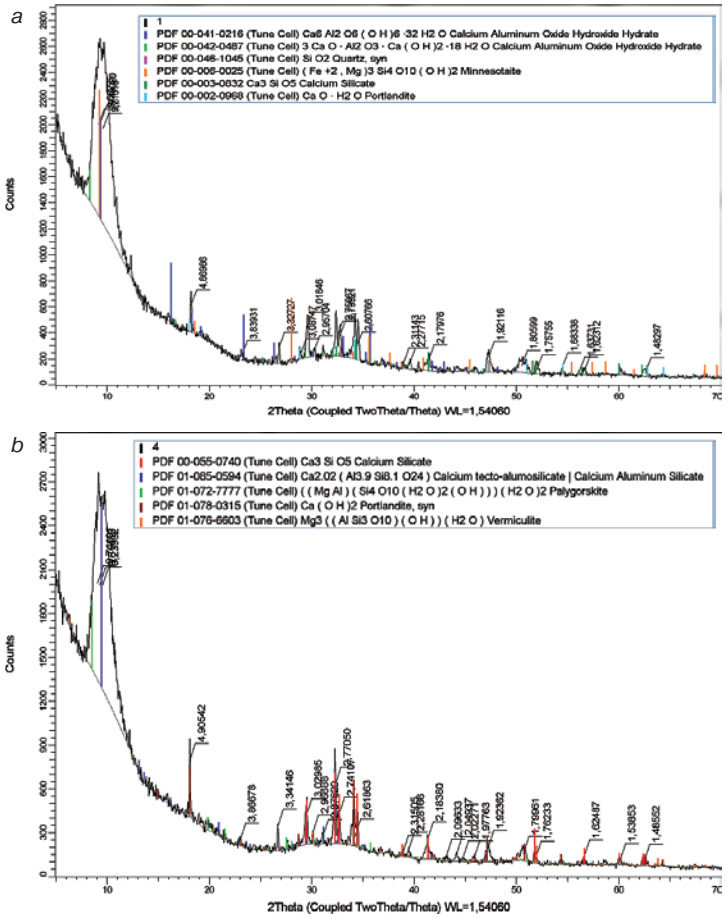


Рис. 1. Рентгенограмма цементного камня через 3 сут твердения: *a* – контрольный образец; *b* – с золем кремниевой кислоты

Fig. 1. X-ray pattern of the cement stone after 3 days of curing: *a* – test specimen; *b* – with silica sol

In the work for improving the strength of cement and polystyrene concrete on its basis the silica sol was used, that obtained by hydrolysis of soluble salts, in particular kremnefluosilicic sodium Na_2SiF_6, without removal of cations of sodium Na^+. Hydrolysis of kremnefluosilicic sodium flows through the following reaction:

$$Na_2SiF_6 + 4H_2O \rightarrow 2NaF + 4HF + H_4SiO_4.$$

As a result of hydrolysis the silicic acid in a colloidal state, sodium fluoride and hydrofluoric acid are produced. Sodium fluoride acts as an activator of hardening cement stone.

The effectiveness of silica sol obtained by hydrolysis of Na_2SiF_6 additives for improving the strength of cement stone is presented in Table 1.

The evaluation of the results of the research showed that the optimal concentration of the initial sol is 0.75%, and optimal proportioning in the cement stone – 0.2% of cement weight. The compressive strength of the cement stone at the age of 7 days increased by 71%, while in 28 days – 38%. At the age of 7 days of curing, the strength is achieved equal to the strength of the control sample in 28 days. Consequently, the additive is an activator of curing the cement, and simultaneously increases the strength of cement at the age of 28 days.

Table 2 shows the information for the limit of compressive strength of cement at the age of 7 and 28 days depending on the proportioning of silic sol.

It follows from the Table 2, the addition of sol on the basis of Na_2SiF_6 is effective over the whole range of the investigated proportioning. The limit of compressive strength is in-

Таблица 3
Table 3

Вид добавки Type of additive	Время твердения, сут Curing time, day	Предел прочности при сжатии $R_{сж}$, МПа, в зависимости от количества добавок, % от массы цемента Compressive strength R_c, MPa, depending on the amount of additives, % by weight of cement					
		0,2	0,4	0,6	0,8	1	1,2
Na_2SiF_6	7	5,6	5,45	5,42	5,78	5,6	5,5
	28	8,2	6,4	7,34	8,82	7,78	7,56
С-3	7	4,05	4,12	4,7	4,57	4,35	–
	28	5,45	5,6	6,1	8,15	6,8	–

Примечание. Прочность контрольного образца в возрасте 7 сут равна 3,78 МПа, в возрасте 28 сут – 5,4 МПа.
Note. The strength of the control sample at the age of 7 days is 3.78 MPa, at the age of 28 days – 5.4 MPa.

Таблица 4
Table 4

Состав полистиролбетона Composition of polystyrene concrete	Предел прочности при сжатии $R_{сж}$, МПа Compressive strength, R_c, MPa	Предел прочности при изгибе $R_{изг}$, МПа Bending strength, R_b, MPa	Усадка при высыхании, см Shrinkage on drying, cm	Пр. показатель расслаиваемости, % Index of delamination, %	Водопоглощение, мас. % Water absorption, % by weight	Морозостойкость, МРЗ, циклы Frost resistance, cycles
Бездобавочный полистиролбетон Non-additive polystyrene concrete	5,4	3,2	0,7	21	4,1	25
Полистиролбетон с золем кремнекислоты (0,8% от массы цемента) Polystyrene concrete with silica sol (0.8% by weight of cement)	8,82	5,6	0,52	16	3,8	50

наты кальция – эттрингит, портландит $Ca(OH)_2$. В цементе с золем кремнекислоты наблюдается большая интенсивность пиков (d/n=1,82), относимых к низкоосновным гидросиликатам кальция типа CSH (I).

Следует предположить, что высокая удельная поверхность образуемого золя кремнекислоты позволяет его частицам заполнять микропоры цементного камня и создавать за счет этого плотную и прочную микроструктуру. Золь кремнекислоты активно влияет на гидратацию ПЦ: его присутствие изменяет концентрацию ионов Ca^{2+} и OH^- в жидкой фазе цементной пасты уже в первые минуты гидратации. Образование продуктов гидратации в ранний период происходит при участии поверхности нанодисперсных частиц, и поверхность цементных зерен оказывается в меньшей степени блокирована новообразованиями, что интенсифицирует процесс гидролиза цементных фаз [14]. Известно, что введение микроколичества вещества, как имеющего сродство с синтезируемыми фазами, так и не обладающего таковым, влияет на скорость кристаллизации, морфологию минеральных индивидов и агрегатов. Золь кремнекислоты, находящийся в дисперсном состоянии в активно гидратируемой среде, конденсируется на ребрах, вершинах и сколах кристаллов исходных клинкерных минералов и образует дополнительные центры кристаллизации, вокруг которых группируются новообразованные кристаллы в виде друз [15]. Таким образом, введение золя кремнекислоты в состав ПЦ активно влияет на процессы гидратации клинкерных минералов, изменяя как свойства свежесформованной смеси, так и свойства затвердевшего камня. Механизм действия добавки является комплексным, так как золь кремнекислоты может выступать в качестве наполнителя, способствовать связыванию портландита, образовывать дополнительные центры кристаллизации. Применение золя кремнекис-

creased by 56–72% at the age of 7 days and by 30–39% at the age of 28 days.

The changing of physico-mechanical properties of modified cement (PC) is associated with the change its phase composition and structure. The conduction x-ray analysis (XRF) allows to investigate the source and phase composition of modified cement and explain the mechanism of silica sol on hydration and curring of cement (PC). The XRF was held for PC without additive and with an additive of silica sol (15%). Based on the results of the XRF in the cement modified with silica sol (fig. 1, *b*), at the age of 3 days there were been an increase in the magnitude of the total intensity of the reflection portlandita CH, exceeding the value of the intensity of the cement stone of the control composition (fig. 1, *a*) upon average 10–15%, due to the acceleration of processes of hydration of the cement with silica sol.

In comparison with the control cement stone (fig. 2, *b*) the decrease of total intensity of reflection of portlandite by 10–20% are registered in the cement stone with silica sol after 28 days of curing (fig. 2, *a*) a decline of total reflection intensity portlandita on 10–20% compared to control cement stone. At that the total intensity of the diffraction lobes of alite in cement stone with silica sol is reduced by 60–65%, belita at 13% in comparison with the control cement stone. It shows an accelerated hydration of minerals of alita and belita. The main products of hydration of the PC with the additive are calcium hydrosilicates, calcium hydroaluminate, calcium hydrosulphite-jettringit, portlandit $Ca(OH)_2$.

In the cement with silicica sol there are large intensity peaks (d/n=1.82), imputable to the low-basic calcium hydrosilicates of type CSH (I).

It should be assumed, that the high specific surface of silica sol allows its particles to fill micro-pores of the cement stone and create due to this solid and firm micro-

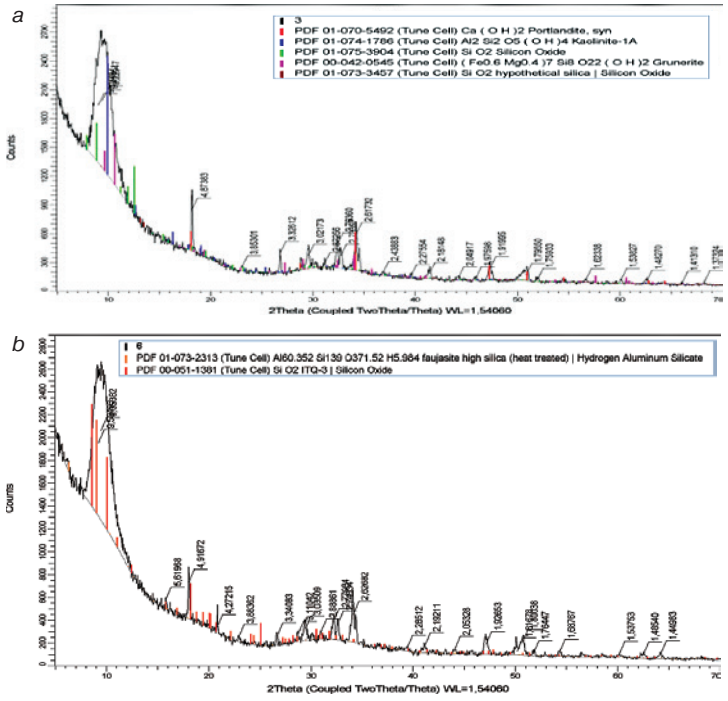


Рис. 2. Рентгенограмма цементного камня через 28 сут твердения: *a* – контрольный образец; *b* – с золем кремниевой кислоты

Fig. 2. X-ray pattern of the cement stone after 28 days of curing: *a* – test specimen; *b* – with silica sol

лоты позволяет изменять скорость гидратации цемента, морфологию и состав образующихся кристаллогидратов.

Учитывая, что золь на основе Na_2SiF_6 показал эффективность во всем интервале дозирования, было исследовано влияние золя кремнекислоты с оптимальной концентрацией 0,75% на прочностные характеристики полистиролбетона в интервале дозирования от 0,2 до 1,2%. Для сравнения было исследовано влияние суперпластификатора С-3 на прочность полистиролбетона в возрасте 7 и 28 сут в интервале дозирования от 0,2 до 1% от массы цемента. Для этого были приготовлены образцы-кубы 10×10×10 см на портландцементе ЦЕМ I 42,5Н при постоянном В/Ц отношении. В качестве заполнителей использовался песок природный кварц-полевошпатовый с $М_{кр}$=2,2–2,3, пенополистирольный вспененный гранулированный заполнитель (ПВГ) с размером зерен 5–10 мм. Плотность полистирольных гранул составляла 15 кг/м^3. Образцы хранились в нормальных условиях и испытывались на сжатие в возрасте 7 и 28 сут (табл. 3).

Анализ результатов исследований показал, что при концентрации исходного золя 0,75% оптимальная дозировка в полистиролбетоне составляет 0,2 и 0,8% от массы цемента. При этом прочность при сжатии бетона в возрасте 7 сут при дозировке золя 0,2% увеличилась на 48,1%, а в 28 сут – на 51,8% в сравнении с контрольными образцами. При этом в 7 сут достигается прочность, равная прочности контрольных образцов в 28 сут. Оптимальная дозировка золя кремниевой кислоты 0,2 и 0,8% от массы цемента, что в пересчете на сухое вещество составляет соответственно 0,0015 и 0,016%.

Прочность цементного камня является одним из факторов, влияющих на прочность полистиролбетона. Введение добавки в виде золя кремнекислоты повышает не только прочность цемента, но и прочность полистиролбетона на его основе. Кроме того, золь кремниевой кислоты уменьшает поверхностный угол смачивания, вследствие чего формируются адгезионно-когезионные контакты в системе пенополистирол – цемент – вода.

Оптимальная дозировка суперпластификатора С-3 составила 0,8% от массы цемента. При этом прочность структуры. The silica sol actively impacts on the hydration of PC: its existence changes the concentration of ions Ca^{2+} and OH^- in liquid phase of the cement mix at the first minutes of hydration. The forming of products of hydration in the early period occurs when the surface of the nanodispersed particles, and the surface of the cement flakes are turned out to a lesser extent blocked by tumors that intensifies the process of hydrolysis of the cement phases [14]. It is known that the addition of trace amounts of the material, as having an affinity with synthesized phases, and not having such, works upon the solidification rate, morphology of mineral individuals and aggregates. The silica sol located in dispersed state in active hydrative environment, condenses on edges, vertices and chipped crystals source of clinker minerals and forms an additional-centres of crystallization, around which are grouped the newformed crystals in the form of drusen [15]. Thereby, the addition of silica sol in the composition of the PC actively affects the hydration of clinker minerals processes, changing the properties of the fresh concrete mixture, and properties of the solidified stone. The mechanism of silica sol is complex, because it can acts as a filler and it contributes to forming of portlandita, and an additional centers of crystallization. The usage of silica sol allows to change the hydration rate of cement, morphology and composition of formed hydrates.

Taking into account that the sol on the basis Na_2SiF_6 showed effectiveness throughout the proportioning interval, the influence of silica sol with optimal concentration of 0.75% on strength characteristics polystyrene in the interval of dosing up 0.2 to 1.2% was analyzed. For comparison, the influence of super-plasticizer C-3 was studied on the strength of the polystyrene concrete at the age of 7 and 28 days dosing interval from 0.2 to 1% by weight of cement . For this purpose some samples were prepared – cubes 10×10×10 cm on Portland cement CEM I 42.5H at constant W/C-ratio. The natural sand quartz-feldspar with Fineness modulus = 2.2–2.3, polystyrene foam granules (OAGS) with the size of grains 5–10 mm were used as fillers. The denseness of the polystyrene granules was 15 kg/m^3. The samples were stored under normal conditions and tested compression at the age of 7 and 28 days (table 3).

Analysis of the investigation's results showed that when the concentration of the initial sol of 0.75%, the optimal proportioning in the polystyrene concrete is 0.2 and 0.8% by weight of cement. In this case the compressive strength of the concrete at age of 7 days at the proportioning of sol 0.2% increased by 48.1%, and in 28 days – by 51.8% in comparison with the control samples. At the same time in 7 days achieved the strength equal the strength of the control samples in 28 days. The optimal proportioning of silica sol 0.2 and 0.8% by weight of cement in terms of dry matter amounts to 0.0015 and 0,016%. The strength of the cement stone is one of the factors influencing on the strength of the polystyrene concrete. The introduction of additives in the form of silica sol increases not only the strength of the cement, but the strength of the polystyrene concrete based on it. Besides, the silica sol reduces the surface wetting angle, in consequence of which adhesive-cohesive contacts are formed in the system, expanded polystyrene–cement–water.

The optimal proportioning of superplasticizer C-3 composed 0.8% by weight of the cement. In this case the compressive strength of polystyrene concrete at the age of 7 days increased by 20.8%, in 28 days – 50.9%.

It should be noted that under the optimal proportioning of superplasticizer C-3 and silica sol 0.8% by weight of

при сжатии полистиролбетона в возрасте 7 сут увеличилась на 20,8%, а в 28 сут – на 50,9%.

Следует отметить, что при оптимальных дозировках суперпластификатора С-3 и золя кремниевой кислоты 0,8% от массы цемента прочность при сжатии бетона в возрасте 28 сут увеличилась на 50,9 и 52,9% соответственно. При этом в пересчете на сухое вещество дозировка золя кремниевой кислоты в 28 раз меньше по сравнению с суперпластификатором С-3.

В табл. 4 приведены результаты сравнительных испытаний основных физико-механических свойств полистиролбетона.

Введение добавок повлияло на изменение средней плотности полистиролбетона. У контрольного образца средняя плотность составляла 1150 кг/м^3, с суперпластификатором при дозировке 0,8% от массы цемента плотность бетона снизилась до 930–960 кг/м^3. Образцы полистиролбетона с золем кремниевой кислоты показали плотность 960–980 кг/м^3.

Таким образом, в результате выполненной работы можно сделать следующие выводы:

1. Добавка золя кремнекислоты повышает прочность цемента. Оптимальная концентрация золя кремнекислоты составляет 0,75%.

2. Добавка золя кремниевой кислоты с концентрацией 0,75% в полистиролбетоне показала эффективность во всем интервале дозирования. Отмечено увеличение прочности при сжатии в возрасте 7 сут на 19–52,9%, в возрасте 28 сут – на 18,5–63,3%.

3. Прочность полистиролбетона с добавкой золя в возрасте 7 сут превышает прочность контрольного образца в 28 сут.

4. Механизм действия золя кремнекислоты является комплексным: золь кремнекислоты может выступать в качестве наполнителя, способствовать связыванию портландита, образовывать дополнительные центры кристаллизации.

5. Полистиролбетон с золем кремниевой кислоты и суперпластификатором С-3 при оптимальных дозировках показал практически равную прочность в возрасте 28 сут, но при пересчете на сухое вещество расход золя кремниевой кислоты в 28 раз меньше расхода суперпластификатора.

6. Полистиролбетон с золем кремниевой кислоты по основным физико-механическим свойствам превосходит бездобавочный полистиролбетон при снижении средней плотности бетона.

Список литературы

1. Баженов Ю.М. Технология бетона. М.: АСВ, 2002. 500 с.
2. Рахманов В.А. Полистиролбетон – высокоэффективный материал для ограждающих конструкций жилых и общественных зданий // *Строительство: новые технологии – новое оборудование.* 2011. № 9. С. 16–19.
3. Довжик В.Г. Факторы, влияющие на прочность и плотность полистиролбетона // *Бетон и железобетон.* 2004. № 3. С. 5–11.
4. Рахманов В.А., Козловский А.И. Современные аспекты экологической безопасности производства и применения полистиролбетона в строительстве // *Строительные материалы.* 2009. № 2. С. 6–9.
5. Журба О.В., Щукина Е.Г., Архинчеева Н.В., Константинова К.К. К вопросу об адгезии цемента к полистиролу // *Проблемы и достижения строительного материаловедения: Сб. докладов межд. научно-практ. интернет-конференции.* Белгород: Изд-во БГТУ, 2005. С. 74–77.
6. Урханова Л.А., Цыдыпова А.Ц. Использование химических добавок, применяемых в дорожном строи-

the cement, the compressive strength of the concrete at the age of 28 days accordingly increased by 50.9 and 52.9%. At the same time in terms of dry substance, the proportioning of silica sol in 28 times less compared with superplasticizer C-3.

Table 4 shows the results of the comparative tests of fundamental physico-mechanical properties of the polystyrene concrete.

The additives affected on the change in the average density of the polystyrene concrete. In the control sample the average density was 1150 kg/m^3 and the superplasticizer by a proportioning of 0.8% by weight of the cement the strength of the concrete decreased to 930–960 kg/m^3. The samples of the polystyrene concrete with silica sol showed that the density is 960–980 kg/m^3.

Thus, in the result, we can draw the following conclusions:

1. The additive of silica sol increases the strength of the cement. The optimal concentration of silica sol is 0.75%.

2. The additive of silica sol with a concentration of 0.75% in the polystyrene concrete showed the effectiveness throughout the proportioning interval. The increase of the compressive strength at the age of 7 days at 19–52.9%, at the age of 28 days at 18.5–63.3% is noted.

3. The strength of the concrete with the additive of silica sol at the age of 7 days exceeds the strength of the control sample in 28 days.

4. The mechanism of action of silica sol is a complex: silica sol can acts as a filler to facilitate, binding of portlandita, yielding additional centres of crystallization.

5. The polystyrene concrete with silica sol and superplasticizer C-3 at optimal proportioning demonstrated almost equal strength at the age of 28 days, but recalculated to dry substance silica sol consumption at 28 times less consumption obtained.

6. The polystyrene concrete with silica sol on the main physical and mechanical properties is superior the polystyrene concrete without silica sol by reducing the density of concrete.

References

1. Bazhenov Yu.M. Tehnologija betona [Concrete Technology]. Moscow. 2002. 500 p.
2. Rakhmanov V.A. Polystyrene concrete – highly effective material for the enclosing structures of residential and public buildings. *Stroitel'stvo: novye tehnologii-novoe oborudovanie.* 2011. No. 9, pp. 16–19. (In Russian).
3. Dovzhik V.G. Factors influencing the strength and density of polystyrene concrete. *Beton i zhelezobeton.* 2004. No. 3, pp. 5–11. (In Russian).
4. Rakhmanov V.A., Kozlovsky A.I. Modern aspects of environmental safety and the use of polystyrene concrete in construction. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2009. No. 2, pp. 6–9. (In Russian).
5. Zhurba O.V., Schukina E.G., Arkhincheeva N.V., Konstantinova K.K. On the issue of cement adhesion to polystyrene. *Problems and Achievements of Building Materials: Sat. reports Int. Scientific conference.* Belgorod: Publishing House of the Belgorod State Technological University. 2005, pp. 74–77. (In Russian).
6. Urkhanova L.A., Tsydypova A.Ts. The use of chemical additives used in road construction, for constructional and heat insulating polystyrene concrete. *Vestnik VSGUTU.* 2014. No. 2, pp. 58–62. (In Russian).
7. Svatovskaya L.B., Sychev M.M. Aktivirovannoe tverdenie cementov [Activated hardening of cements]. Leningrad: Stroyizdat. 1983. 160 p.
8. Butt Yu.M., Timashev V.V., Sychev M.M. Himicheskaja tehnologiya vyazhushhih materialov [Chemical technol-

тельстве, для получения конструкционно-теплоизоляционного полистиролбетона // *Вестник ВСГУТУ*. 2014. № 2. С. 58–62.
7. Сватовская Л.Б., Сычев М.М. Активированное твердение цементов. Л.: Стройиздат, 1983. 160 с.
8. Бутт Ю.М., Тимашев В.В., Сычев М.М. Химическая технология вяжущих материалов. М.: Высшая школа, 1980. 472 с.
9. Архинчеева Н.В., Гончикова Е.В., Доржиева Е.В. Золи кремнекислоты – модификаторы цементного камня // *Вестник ВСГУТУ*. 2012. № 4. С. 75–80.
10. Сватовская Л.Б., Степанова И.В., Лукина Л.Г., Елисеева Н.Н. Воздействие 3d-катионов на активные центры поверхности цементных минералов // *Периодический закон Д.И. Менделеева в современных трудах ученых транспортных вузов: Сб. науч. трудов*. СПб, 2009. С. 35–38.
11. Комохов П.Г. Золь-гель как концепция нанотехнологии цементного композита // *Строительные материалы*. 2006. № 9. С. 89–90.
12. Лесовик В.С., Строкова В.В. К вопросу о развитии научного направления «Наносистемы в строительном материаловедении» // *Строительные материалы*. 2006. № 9. С. 18–20.
13. Лукутцова Н.П., Матвеева Е.Г., Фокин Д.Е. Исследование мелкозернистого бетона, модифицированного нанодисперсной добавкой // *Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова*. 2010. № 4. С. 6–11.
14. Горшков В.С., Тимашев В.В., Савельев В.Г. Методы физико-химического анализа вяжущих веществ. М.: Высшая школа,1981. 335 с.
15. Инсли Г., Фрешетт В.Д. Микроскопия керамики и цементов. М.: Госстройиздат, 1960. 298 с.

ogy of binding materials]. Moscow: Vysshaya shkola. 1980. 472 p.
9. Arkhincheeva N.V., Gonchikova E.V., Dorzhieva E.V. Silica sols – modifiers of cement stone. *Vestnik VSGUTU*. 2012. No. 4, pp. 75–80. (In Russian).
10. Svatovskaya L.B., Stepanova I.V., Lukina L.G., Eliseeva N.N. The impact of 3d-cations on the active centers of the surface of the cement minerals. *Mendeleev periodic law in modern scientific works for Transport Universities: collection of scientific works*. St. Petersburg. 2009, pp. 35–38. (In Russian).
11. Komokhov P.G. The sol-gel as the concept of nanotechnology of cement composite. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2006. No. 9, pp. 89–90. (In Russian).
12. Lesovik V.S., Strokova V.V. On the question of the development of scientific direction "Nanosystems in building materials". *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2006. No. 9, pp. 18–20. (In Russian).
13. Lukuttsova N.P., Matveeva E.G., Fokin D.E. Investigation of fine concrete modified with nano-dispersed additive. *Vestnik BGTU im. V.G. Shuhova*. 2010. No. 4, pp. 6–11. (In Russian).
14. Gorshkov V.S., Timashev V.V., Saveliev V.G. Metody fiziko-himicheskogo analiza vyazhushhih veshhestv [Methods of physical and chemical analysis of binders]. Moscow: Vysshaya shkola. 1981. 335 p.
15. Insley H., Frechette V.D. Mikroskopiya keramiki i cementov [Microscopy of ceramics and cement]. Moscow: Gosstroyizdat. 1960. 298 p.

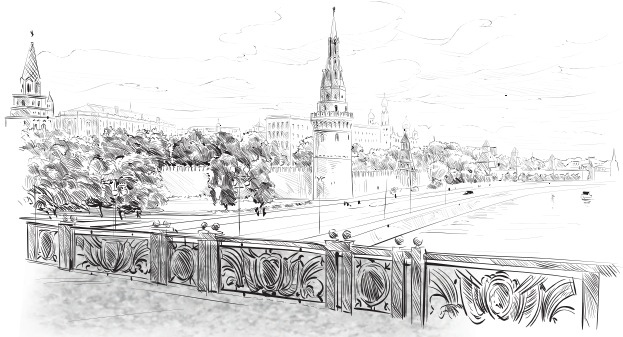
ДОБЫЧА, ОБРАБОТКА И ПРИМЕНЕНИЕ
ПРИРОДНОГО КАМНЯ

STONE INDUSTRY



ИНДУСТРИЯ КАМНЯ

19-я международная выставка



3–6 АПРЕЛЯ 2018
Россия, Москва, ВДНХ, Павильон 75

Организатор
Выставочная компания ЭКСПОДИЗАЙН МА
При участии
CONFINDUSTRIA MARMOMACCHINE (ИТАЛИЯ)
HUMMEL GMBH (ГЕРМАНИЯ)
Под патронатом
Торгово-промышленной палаты РФ

При поддержке
Ассоциации строителей России
Российского общества инженеров строительства
Российского союза строителей
Союза архитекторов России
Союза дизайнеров Москвы
Союза московских архитекторов

! ВЫСТАВКА ПЕРЕНЕСЕНА НА АПРЕЛЬ В СВЯЗИ С ПРОВЕДЕНИЕМ ЧЕМПИОНАТА МИРА ПО ФУТБОЛУ В МОСКВЕ.

Тел. +7 (495) 783-06-23, +7 (499) 181-41-26
stonefair@expo-design.ru, www.stonefair.ru

УДК 691.11:674.0 48

М.О. БАТИН, канд. техн. наук, А.П. ПИЧУГИН, д-р техн. наук (gmunsau@mail.ru),
В.Ф. ХРИТАНКОВ, д-р техн. наук, А.Ю. КУДРЯШОВ, канд. техн. наук

Новосибирский государственный аграрный университет (630039, г. Новосибирск, ул. Добролюбова, 160)

Повышение биологической стойкости полов из модифицированной древесины введением наноразмерных добавок

Известна низкая способность деревянных полов сопротивляться воздействию влаги и различных коррозионных сред. При этом отмечены снижения прочности и деформативности, что приводит к выходу из строя полов животноводческих помещений. Предложена технология модифицирования древесины полимерными композициями и устройство из нее полов. На основании проведенного комплекса исследований определены оптимальные составы с наноразмерными добавками, обеспечивающими повышенные эксплуатационные характеристики. Установлено, что кроме повышения физико-механических свойств и биостойкости древесина, модифицированная фенолоспиртами с нанодобавками, обладает пониженным содержанием свободного фенола. Предлагаемые методы модификации древесины полимерными составами с наноразмерными добавками направленного действия обеспечивают значительное уменьшение межремонтных периодов, сокращают трудовые, материальные и энергетические затраты.

Ключевые слова: деревянные полы, модифицированная древесина, фенолоспирт, наноразмерные добавки, биостойкость.

Для цитирования: Батин М.О., Пичугин А.П., Хританков В.Ф., Кудряшов А.Ю. Повышение биологической стойкости полов из модифицированной древесины введением наноразмерных добавок // *Строительные материалы.* 2018. № 1–2. С. 52–57.

M.A. BATIN, Candidate of Sciences (Engineering), A.P. PICHUGIN, Doctor of Sciences (Engineering) (gmunsau@mail.ru),
V.F. KHRITANKOV, Doctor of Sciences (Engineering), A.Y. KUDRYASHOV, Candidate of Sciences (Engineering)
Novosibirsk State Agrarian University (160, Dobrolyubova Street, Novosibirsk, 630039, Russian Federation)

To Improve the Biological Resistance Floors Made of Modified Wood the Introduction of Nanoscale Additives

Known low capacity wooden flooring to resist moisture and various corrosive environments. This marked reduction in strength and deformability, which leads to failure of the floors of livestock buildings. The proposed technology modification of wood-polymer compositions and device of her sexes. On the basis of the conducted complex studies to determine optimal formulations of nanosized additives, providing increased performance. It is established that in addition to increasing physico-mechanical properties and decay resistance of wood modified with a phenol-alcohols with nano-additives, has a low content of free phenol. The proposed methods modification of wood polymer compounds with nano-sized additives directed action provides a significant reduction in turnaround periods, reduce labor, material and energy costs.

Keywords: wooden floors, modified wood, peneloper, nanoscale additives, bio-stability.

For citation: Batin M.A., Pichugin A.P., Khritankov V.F., Kudryashov A.Y. To improve the biological resistance floors made of modified wood the introduction of nanoscale additives. *Stroitel'nye Materialy* [Construction materials]. 2018. No. 1–2, pp. 52–57. (In Russian).

Для продления сроков службы деревянных полов, а также для замены ценной хвойной древесины на древесину низкосортных лиственных пород были предложены новые технологические решения и устройство полов из модифицированной полимерами древесины. Известно, что деревянные полы из обычной древесины быстро насыщаются влагой, деформируются и выходят из строя в течение одного-полутора лет, поэтому выходом из создавшегося положения может быть их изготовление из модифицированной полимерными композициями древесины. Модифицирование представляет собой сквозную пропитку древесины березы полимерными составами, в результате чего получается новый композиционный материал со свойствами, превышающими показатели исходных веществ.

Для реализации этой задачи была разработана технология получения модифицированной полимерными связующими с добавками направленного действия древесины для обеспечения длительной эксплуатации полов животноводческих помещений. При этом были выполнены следующие этапы работ. Определены закономерности формирования структуры композиционных материалов при модифицировании полимерными связующими с различными добавками; установлены зависимости прочностных, деформативных свойств, биоло-

To extend the service life of wooden floors, as well as to replace valuable coniferous wood with low-grade hardwood, new technological solutions and the installation of floors from wood modified with polymers were proposed. Modification is a continuous impregnation of birch wood with polymeric compositions resulting in a new composite material with properties exceeding the values of the starting materials. It is known that wooden floors made of ordinary wood are quickly saturated with moisture, deformed and fail during one to one and a half years, so the way out of the created situation can be their production from wood modified with polymer compositions.

To realize this task, a technology was developed for the production of wood modified by polymeric binders with wood directional additives to ensure long-term exploitation of the floors of cattle-breeding premises. The following stages of work were performed. The regularities in the formation of the structure of composite materials are determined when modified with polymeric binders with various additives; The dependences of strength, deformative properties, biological and corrosion resistance are established at impregnation with various compositions with directional action additives; The methods for increasing the operational parameters have been developed by first introducing nanosized components into the polymer composition [1–3].

гической и коррозионной стойкости при пропитке различными композициями с добавками направленного действия; разработаны способы повышения эксплуатационных показателей путем предварительного введения в полимерную композицию наноразмерных составляющих [1–3].

Важнейшей характеристикой материала для полов животноводческих помещений является способность его сопротивляться воздействию влаги и различных растворов коррозионных сред без допустимого снижения прочности и деформативности. Известно, что при увлажнении древесина изменяет свои геометрические размеры, т. е. набухает. Если же это происходит в стесненных условиях, например в металлической обойме, то внутри массива материала древесины возникают существенные давления набухания, что может быть зафиксировано специальным прибором пружинного типа. С целью определения данного вида воздействий на модифицированную фенолоспиртом с наноразмерными добавками древесину были выполнены серии испытаний для изучения изменения давления набухания при циклических испытаниях [3–7]. На рис. 1, 2 представлены кривые зависимости давления набухания и свободного разбухания древесины в различных условиях испытаний при различных сочетаниях модифицирующих композиций на основе фенолоспирта и наноразмерных добавок направленного действия [3].

Давление набухания для натуральной древесины только в начальный период имеет достаточно высокое значение, а после десяти циклов попеременного увлажнения и высушивания этот процесс стремится к затуханию. В то же время величина свободного разбухания натуральной древесины имеет самые большие значения и доходит до 8–9%. При этом следует отметить, что показатели давления набухания и свободного разбухания для модифицированной древесины во всех случаях имеют значительно более высокие показатели, превосходящие значения для натуральной древесины в несколько раз. Показатели разбухания древесины в два-три раза меньше по сравнению с натуральной древесиной при модифицировании обычным фенолоспиртом. При введении наноразмерных добавок это различие составляет более трех–пяти раз. Таким образом, можно сделать вывод, что модификация древесины фенолоспиртом с наноразмерными добавками существенно влияет на влажностные характеристики материала, что особенно важно для таких конструкций, как полы животноводческих помещений [1–3, 6–9].

Вышеприведенные данные были получены на образцах с максимальным содержанием полимера в модифицируемой древесине, поэтому было необходимо определить минимальное содержание полимерной композиции, приводящей к значительному снижению величины разбухания в воде в тангенциальном направлении. Приведенные кривые разбухания модифицированной древесины свидетельствуют о том, что уже при 10–15% содержания полимера древесина становится водостойкой к разбуханию.

Установлено, что для обеспечения требуемой биологической и коррозионной стойкости деревянных элементов полов в состав полимерной композиции целесообразно введение 10–15% наноразмерных добавок, состоящих из 30% раствора кремнезоля (КЗ) и 2–4% трехпроцентной дисперсии углеродных нанотрубок (УНТ), что приводит к увеличению прочности мате-

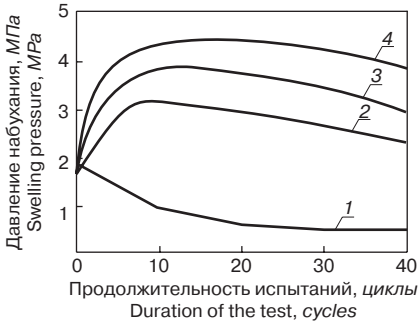


Рис. 1. Изменение давления набухания модифицированной древесины: *1* – натуральная древесина; *2* – фенолоспирт; *3* – фенолоспирт + кремнезоль; *4* – то же + УНТ

Fig. 1. Change in the swelling pressure of the modified wood: *1* – natural wood; *2* – phenol alcohol; *3* – phenol alcohol + silica sol; *4* – the same, + CNT

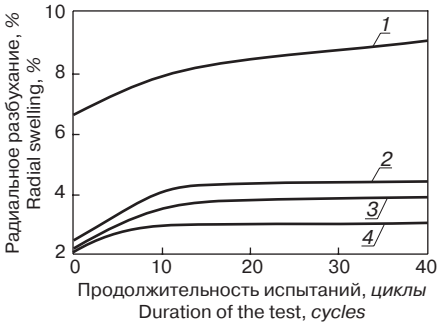


Рис. 2. Изменение свободного разбухания модифицированной древесины: *1* – натуральная древесина; *2* – фенолоспирт; *3* – фенолоспирт + кремнезоль; *4* – то же + УНТ

Fig. 2. Change in the free swelling of the modified wood: *1* – natural wood; *2* – phenol alcohol; *3* – phenol alcohol + silica sol; *4* – the same, + CNT

The most important characteristic of the material for the floors of livestock buildings is its ability to resist moisture and various solutions of corrosive media without permissible reduction in strength and deformability. It is known that when humidified, the wood changes its geometric dimensions, i.e. swells. If this occurs in cramped conditions, for example, in a metal cage, then substantial swelling pressure arises inside the massif of the wood material, which can be fixed by a special spring-type device. To determine this type of impact on a modified phenol-alcohol with nano-sized wood additives, a series of tests were performed to study the change in swelling pressure during cyclic tests [3–7]. Figures 1, 2 show the dependence of the swelling pressure and free swelling of the wood under various test conditions for various combinations of modifying compositions based on phenol alcohol and nanosized directional additives [3].

The swelling pressure for natural wood only in the initial period has a sufficiently high value, and after ten cycles of alternate moistening and drying this process tends to attenuation. At the same time, the value of free swelling of natural wood is the highest and reaches up to eight to nine percent. At the same time, it should be noted that indicators of swelling pressure and free swelling for modified wood in all cases have significantly higher values, exceeding values for natural wood by several times. Especially the indicators of wood swelling, which are two to three times less than natural wood when modified with conventional phenol-alcohol. With the introduction of nanosized additives, this difference is more than three to five times. Thus, it can be concluded that the modification of wood with a phenol alcohol with nano-sized additives significantly affects the moisture characteristics of the material, which is especially important for structures such as cattle-breeding floors [1–3, 6–9].

The above data were obtained on samples with the maximum polymer content in the wood being modified, so it was necessary to determine the minimum content of the polymer composition leading to a significant decrease in the swelling in the water in the tangential direction. The resulted curves of swelling of the modified wood testify that already at 10–15% of the polymer content the wood becomes water resistant to swelling. It has been found that, in order to ensure the required biological and corrosion resistance of wood floor elements, it is advisable to incorporate 10–15% of nanoscale additives consisting of a 30% silica solution (SS) and 2–4% of a 3% dispersion of carbon nanotubes (CNTs) into the composition of the polymer composition, which leads to increase the strength of the material by 30–40% due to the catalytic effect and hardening of the structure. This fact is confirmed by the results of thermomechanical, thermogravimetric and IR spectroscopic studies (Table) [3].

Стойкость модифицированной древесины в серной кислоте и растворе едкого калия

Показатель Index	Сосна натуральная Pine tree natural	Береза натуральная Birch natural	Береза модифицированная Birch modified		
			Фенолоспирт Phenolo alcohol	Фенолоспирт + КЗ Fenolo alcohol + SS	Фенолоспирт + УНТ Fenolo alcohol + CNT
Условный предел прочности при сжатии поперек волокон, МПа Conditional ultimate compressive strength across fibers, MPa	15,1 / 6,7	17,5 / 9,4	25,4 / 18,2	25,9 / 20,4	27,1 / 17,2
То же, после 30 сут выдержки в 0,1N растворе КОН при 80°С, МПа The same, after 30 days of storage in a 0.1N KOH solution at 80°C, MPa	12,2 / 3,5	12,1 / 3,6	20,1 / 12,1	21 / 12,1	23,4 / 11,5
То же, после 30 сут выдержки в 1N растворе серной кислоты при 80°С, МПа The same, after 30 days in a 1N solution of sulfuric acid at 80°C, MPa	8,1 / 2,5	7 / 2,4	14,4 / 7,2	16,8 / 9,4	18 / 12,9
То же, после 18 мес выдержки в 0,1N растворе КОН при 20–25°С, МПа The same, after 18 months aging in 0.1N KOH solution at 20–25°C, MPa	11 / 3,1	10,7 / 3,2	22,6 / 16,1	23,2 / 18,9	26,1 / 19,4
Прочность при статическом изгибе, МПа Static bending strength, MPa	135,2 / 42	168,3 / 53,9	162,1 / 111,2	183,3 / 119,4	192 / 124,1
То же, после 30 сут выдержки в 0,1N растворе КОН при 80°С, МПа The same, after 30 days aging in a 0.1N KOH solution at 80°C, MPa	88,1 / 28,4	72,6 / 24,6	168,3 / 84	170 / 80,8	184,1 / 81,5
То же, после 30 сут выдержки в 1N растворе серной кислоты при 80°С, МПа The same, after 30 days soaking in a 1N solution of sulfuric acid at 80°C, MPa	50,2 / 18,9	41 / 18	104 / 56,2	106,2 / 50,4	110,9 / 48,6
То же, после 18 мес выдержки в 0,1N растворе КОН при 20–25°С, МПа The same, after 18 months aging in 0.1N KOH solution at 20–25°C, MPa	80,5 / 24,8	70,9 / 21,1	144 / 100,6	146,4 / 108,1	161 / 126,4

Примечание. Над чертой – прочность в абсолютно сухом состоянии; под чертой – в водонасыщенном.
Note. Above the line – strength in absolutely dry condition; below the line – in a water-saturated one.

риала на 30–40% за счет каталитического эффекта и упрочнения структуры. Данный факт подтвержден результатами термомеханических, термогравиметрических и ИК-спектроскопических исследований (см. таблицу) [3].

Показано, что введение в состав полимерной композиции 10–15% наноразмерных добавок, состоящих из 30% раствора кремнезоля и 2–4% трехпроцентной дисперсии углеродных нанотрубок позволяет снизить в полтора-два раза количество свободного фенола и формальдегида, что придает материалу экологическую безопасность при обеспечении повышенной водо-, био- и коррозионной стойкости. При этом сохраняются фунгицидные свойства, способствующие длительному сопротивлению эксплуатационных воздействий и агрессивных сред животноводческих помещений.

Степень наполнения древесины модифицирующей композицией зависит не только от вязкости пропитывающего состава и влажности исходной древесины, но и от продолжительности и давления в автоклаве или пропитывающем сосуде, что определяет полноту и равномерность заполнения пор и капилляров модификатором. Отработка режимов модифицирования древесины составами на основе фенолоспирта с наноразмерными добавками осуществлялась вначале на лабораторной установке. При этом фиксировалось время обработки и

It is shown that the introduction of 10–15% nanoscale additives in a polymer composition consisting of a 30% silica solution and 2–4% of a 3% dispersion of carbon nanotubes makes it possible to reduce by half or two times the amount of free phenol and formaldehyde, which gives the material ecological safety while providing increased water-, bio- and corrosion resistance. At the same time, fungicidal properties are maintained, contributing to long-term resistance to operational influences and aggressive environments of livestock buildings.

The degree of filling of the wood with the modifying composition depends not only on the viscosity of the impregnating composition and moisture of the original wood, but also on the duration and pressure in the autoclave or impregnating vessel, which determines the completeness and uniformity of filling the vessels and capillaries with a modifier. The elaboration of the modes of wood modification with compositions based on phenol alcohol with nano-sized additives was carried out first in a laboratory installation. At the same time, the processing time and the pressure under which the material was saturated were recorded. Since the process of modification has a decaying character in time, i. e. up to the maximum degree of saturation, it was necessary to determine the optimum value of these parameters [3, 6–10].

Taking into account the industrial conditions for the operation of industrial autoclaves at the factories of the

давление, под которым производилось насыщение материала. Поскольку процесс модифицирования носит затухающий характер во времени, т. е. до максимальной степени насыщения, то необходимо было определить оптимальное значение этих параметров [3, 6–10].

Учитывая производственные условия по работе автоклавов на заводах промышленности строительных материалов по созданию максимального избыточного давления – не более 0,8–1,2 МПа, экономически выгодным может быть вариант изменения времени пропитки при максимальных значениях путем постепенного снижения давления. Для повышения эффективности при создании максимального давления в пропиточном сосуде необходимо исключить нахождение воздуха в массиве модифицируемой древесины, создавая предварительно глубокий вакуум $(8{,}6–9{,}4)\cdot10^{-4}$ Па, что также требует определенных затрат времени и энергии. Кроме того, после модифицирования необходимо осуществлять вакуумирование для удаления излишнего количества пропитывающей композиции. Поэтому суммарный технологический процесс будет складываться из нескольких операций, что по времени будет составлять от четырех до двенадцати часов. Были определены оптимальные соотношения величины давления и времени выдержки под давлением при пропитке низковязкими полимерными композициями, зависящие от длины пропитываемых изделий [8–12].

Предложенная технология модифицирования древесины лиственных пород предусматривает использование модификаторов фенольного типа, представляющих низковязкие водоразбавляемые олигомеры типа фенолоспиртов с добавкой наноразмерных компонентов. Модифицирующую композицию разбавляют водой до условной вязкости 12–25 с по вискозиметру ВЗ-4 при температуре 20°С. Таким образом, содержание сухого остатка в композиции варьируется от 20 до 30%, а наличие свободных фенола и формальдегида не превышает 2%. В процессе отверждения в структуре древесины указанные компоненты реагируют между собой так, что в конечном продукте – модифицированной древесине содержание токсичных веществ незначительно [3, 15].

Древесина заполняет примерно половину объема пропиточного цилиндра, а объем расходных емкостей в 3–4 раза превышает объем свободного пространства в цилиндре. С целью экономии полимерной композиции и энергии на ее перемещение практиковался способ пропитки древесины в ванне, помещаемой в цилиндр. Перемешивание фенолоспирта с добавками и водой происходит в процессе их перекачивания насосами и заполнения цилиндра пропиточным раствором. В случае пропитки по способу полного поглощения в цилиндре перед подачей раствора модификатора фенольного типа, представляющего собой низковязкие водоразбавляемые фенолоспирты с добавлением наноразмерных компонентов, вакуум-насосом создается разрежение глубиной $(8{,}6–9{,}4)\cdot10^{-4}$ Па. После достижения заданного значения вакуума древесина в цилиндре выдерживалась при работающем вакуум-насосе в течение расчетного времени. Раствор олигомера подавался насосом из расходной емкости и целиком заполнял пропиточный цилиндр, после чего вакуум-насос отключался. Затем включался компрессор, создавая избыточное давление 0,8–0,9 МПа. При указанном давлении продолжительность выдержки зависит от размера заготовок и необходимой степени поглощения раствора древесиной, определяемой по номограмме. После выдержки под давлением раствор откачивался в резервную емкость и цилиндр освобождался от древесины и очищался.

После пропитки осуществляется термообработка пропитанных заготовок. Режим сушки состоит из нескольких этапов: сначала материал нагревается при вы-

building materials industry to create the maximum excess pressure – no more than 0.8–1.2 MPa, it may be economically advantageous to change the impregnation time at the maximum values by gradually reducing the pressure. To increase the efficiency when creating the maximum pressure in the impregnating vessel, it is necessary to exclude the presence of air in the massif of the modified wood, creating a previously deep vacuum $(8.6–9.4)\cdot10^{-4}$ Pa, which also requires certain time and energy. In addition, and after the modification, it is necessary to vacuum to remove an excessive amount of the impregnating composition. Therefore, the total technological process will be composed of several operations, which in time will be from four to twelve hours. Optimum ratios of pressure and holding time under pressure were determined when impregnated with low viscosity polymeric compositions depending on the length of impregnated articles [8–12].

The proposed technology for modifying hardwood species involves the use of phenolic type modifiers, which are low viscosity water-soluble oligomers such as phenol-alcohols with the addition of nanosized components. The modification composition is diluted with water to a conventional viscosity of 12–25 s by a B3-4 viscometer at a temperature of 20°C. Thus, the content of the dry residue in the composition varies from 20 to 30%, and the presence of free phenol and formaldehyde does not exceed two percent. During the curing process in the wood structure, these components react with each other so that the content of toxic substances is insignificant in the final product – modified wood [3, 15].

The wood fills approximately half the volume of the impregnation cylinder, and the volume of the consumable containers is 3–4 times larger than the amount of free space in the cylinder. In order to save the polymer composition and energy for its transfer, a method of impregnating the drevesin in a bath placed in a cylinder was practiced. Stirring of phenol alcohol with additives and water occurs during their pumping with pumps and filling the cylinder with an impregnating solution. In the case of impregnation by the method of complete absorption in the cylinder, before the supply of a phenolic modification modifier, which is a low viscosity water-soluble phenol-alcohols with the addition of nanosized components, a vacuum with a vacuum is created by a depression of a depth of $(8.6–9.4)\cdot10^{-4}$ Pa. After reaching the predetermined vacuum, the wood in the cylinder was maintained with the vacuum pump running, during the estimated time. The oligomer solution was pumped from the supply container and completely filled the impregnation cylinder, after which the vacuum pump was switched off. Then the compressor was turned on, creating a superfluous pressure of 0.8–0.9 MPa. At this pressure, the holding time depends on the size of the blanks and the required degree of absorption of the solution by the wood, determined from the nomogram. After holding under pressure, the solution was pumped into a reserve tank and the cylinder was freed from the wood and cleaned.

After impregnation, heat treatment of impregnated workpieces is carried out. In the drying mode is composed of several stages: first the material is heated at a high humidity (100%) of the drying agent, then the humidity decreases to 30–35%. At the next drying stage, the moisture content of the material was reduced to 20–25%. Between these two and subsequent stages, the material was briefly subjected to thermal-moisture treatment to relieve stresses. Thus, we made four stages of drying, in the final analysis, the moisture content of the impregnated polymer of wood was brought to 10%. The fourth stage of drying and heat treatment is additional, in comparison with the mode of drying natural wood according to the standard, since in the modified wood there are more significant internal stresses than in the natural one. After the drying of the wood, a heat treatment step is carried

сокой влажности (100%) сушильного агента, затем влажность уменьшается до 30–35%. На следующем этапе сушки влажность материала доводилась до 20–25%. Между этими двумя и последующими этапами материал кратковременно подвергался термовлагообработке для снятия напряжений. Таким образом, производилось четыре этапа сушки, в конечном итоге которых влажность пропитанной полимером древесины доводилась до 10%. Четвертый этап сушки и термообработки является дополнительным по сравнению с режимом сушки натуральной древесины по стандарту, так как в модифицированной древесине возникают более значительные внутренние напряжения, чем в натуральной. После сушки древесины следует этап термообработки при 120°С в течение 2–4 ч, необходимый для полного отверждения полимера. Затем следует кратковременный период термовлагообработки при влажности воздуха 100% для снятия усадочных напряжений. С этой же целью последующее охлаждение модифицированной древесины происходит постепенно до температуры 30–40°С в закрытой камере, поэтому суммарное время полного цикла технологического процесса может занимать значительное время.

Выводы.

Предложены эффективные методы повышения биологической и коррозионной стойкости деревянных элементов полов путем модификации полимерными составами с наноразмерными добавками направленного действия, что повышает сопротивляемость древесины и обеспечивает нормальную работу в условиях воздействия агрессивных сред животноводческих помещений [1, 15]. Установлено, что для обеспечения требуемой коррозионной стойкости деревянных элементов решетчатых полов в состав полимерной композиции целесообразно введение 10–15% наноразмерных добавок, состоящих из 30% раствора кремнезоля и 2–4% трехпроцентной дисперсии углеродных нанотрубок (УНТ), что приводит к увеличению прочности материала на 30–40% за счет интенсификации процессов и упрочнения структуры. Разработаны и внедрены прогрессивные методы модификации древесины полимерными составами с наноразмерными добавками направленного действия, что обеспечивает значительное уменьшение межремонтных периодов, сокращает трудовые, материальные и энергетические затраты, обеспечивает высокий эффект за счет возможности сохранения деревянных полов сельскохозяйственных сооружений.

Список литературы

1. Пичугин А.П., Батин М.О., Кудряшов А.Ю. Митина Л.А. Деревянные полы повышенной стойкости для производственных сельскохозяйственных зданий: Монография. Новосибирск: НГАСУ, 2017. 140 с.
2. Пичугин А.П., Батин М.О., Банул В.В. Полы из модифицированных полимерными композициями материалов в сельском хозяйстве // *Строительные материалы.* 2012. № 8. С. 80–82.
3. Батин М.О. Древесина, модифицированная полимерными композициями для решетчатых полов животноводческих помещений. Дис... канд. техн. наук. Томск. 2014. 213 с.
4. Машкин Н.А. Эксплуатационная стойкость модифицированной древесины в строительных изделиях: Монография. Новосибирск: НГАСУ, 2001. 261 с.
5. Харук Е.В., Бауков О.А. Биостойкость древесины в связи с проницаемостью для жидкостей. В кн. Биологические повреждения строительных и промышленных материалов. Киев, 1978. С. 188–189.
6. Хрулев В.М. Модифицированная древесина в строительстве. М.: Стройиздат, 1986. 112 с.

out at 120°C for 2–4 hours, which is necessary for the complete curing of the polymer. Then there is a brief period of heat-treatment with 100% air humidity to remove shrinkage stresses. For the same purpose, the subsequent cooling of the modified wood takes place gradually to a temperature of 30–40°C in a closed chamber, therefore the total time of a complete cycle of the technological process can take considerable time.

Conclusions.

Effective methods of increasing the biological and corrosion resistance of wooden floor elements are proposed by modification with polymer compositions with nanoscale additives of directional action, which increases the resistance of wood and ensures normal operation under conditions of exposure to aggressive livestock environments [1, 15]. It has been found that in order to ensure the required corrosion resistance of wooden elements of latticed floors, it is advisable to incorporate 10–15% of nanoscale additives consisting of a 30% silica solution and 2–4% of a 3% dispersion of carbon nanotubes (CNTs) into the composition of the polymer composition, which leads to an increase strength of the material by 30–40% due to the intensification of processes and strengthening the structure. Progressive methods of wood modification with polymeric compositions with nanoscale additives of directional action have been developed and introduced, which provides a significant reduction in overhauls, reduces labor, material and energy costs, provides a high effect due to the possibility of preserving the wooden floors of agricultural structures.

References

1. Pichugin A.P., Batin M.O., Kudryashov A.Yu., Mitin L.A. Derevyannye poly povyshennoi stoikosti dlya proizvodstvennykh sel'skokhozyaistvennykh zdanii: Monografiya. [Wooden floors of increased durability for industrial agricultural buildings: Monograph.]. Novosibirsk: Novosibirsk state agrarian University. 2017. 140 p.
2. Pichugin A.P., Batin M.O., Banul V.V. Floors from materials modified with polymeric compositions in rural construction. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2012. No. 8, pp. 80–82. (In Russian).
3. Batin M.O. Wood modified with polymer compositions for grating floors of cattle-breeding premises. Cand. Diss. (Engineering). Tomsk. 2014. 213 p. (In Russian).
4. Mashkin N.A. Ekspluatatsionnaya stoikost' modifitsirovannoi drevesiny v stroitel'nykh izdeliyakh. Monografiya [Operational stability of modified wood in building products. Monograph]. Novosibirsk: Novosibirsk state agrarian University. 2001. 261 p.
5. Kharuk E.V., Baukov O.A. Biostoikost' drevesiny v svyazi s pronitsaemost'yu dlya zhidkostei. V kn. Biologicheskie povrezhdeniya stroitel'nykh i promyshlennykh materialov [Biostability of wood due to permeability for liquids. In the book: Biological damage to building and industrial materials] Kiev. 1978, pp. 188–189.
6. Khrulev V.M. Modifitsirovannaya drevesina v stroitel'stve. [Modified wood in construction]. Moscow: Stroyizdat. 1986. 112 p.
7. Kluge Z.E., Tsekulina L.A., Zoldners Yu.A. Vliyanie propitki drevesiny fenoloformal'degidnymi smolami na raspredelenie svyazuyushchego i svoistva modifitsirovannogo materiala. V kn. Modifitsirovanie svoistv drevesnykh materialov [Effect of impregnation of wood with phenol-formaldehyde resins on the binder distribution and the properties of the modified material. In the book. Modification of properties of wood materials]. Riga: Zinatne. 1983, pp. 119–125.
8. Shutov G.M. Shutov G.M. Modifitsirovanie drevesiny termokhimicheskim sposobom: Obzornaya informatsiya

7. Клуге З.Э., Цекулина Л.А., Золднерс Ю.А. Влияние пропитки древесины фенолоформальдегидными смолами на распределение связующего и свойства модифицированного материала. В кн. Модифицирование свойств древесных материалов. Рига: Зинатне, 1983. С. 119–125.
8. Шутов Г.М. Модифицирование древесины термохимическим способом: Обзорная информация. Минск: БелНИИНТИ, 1982. 60 с.
9. Ломакин А.Д. Защита древесины и древесных материалов. М.: Лесная промышленность, 1990. 256 с.
10. Соломатов В.И., Селяев В.П. Химическое сопротивление композиционных строительных материалов. М.: Стройиздат, 1987. 264 с.
11. Пичугин А.П., Городецкий С.А., Бареев В.И. Коррозионностойкие материалы для защиты полов и инженерных систем сельскохозяйственных зданий и сооружений: Монография. Новосибирск: НГАУ-РАЕН, 2010. 123 с.
12. Абрамов Н.Ф. Биологическое повреждение полимерных материалов. Дис... канд. техн. наук. Алма-Ата, 1977. 121 с.
13. Никитин Н.И. Химия древесины и целлюлозы. М.; Л.: Изд-во АН СССР (Ленинградское отделение), 1982. 711 с.
14. Роценс К.А., Бсрзон А.В., Гулбис Я.К. Особенности свойств модифицированной древесины. Рига: Зинатне, 1983. 207 с.
15. Патент РФ №2605752. Способ получения модифицированной древесины. Хританков В.Ф., Батин М.О., Пичугин А.П., Митина Л.А., Денисов А.С. Приоритет 26.12.2014 г.

[Modification of wood by thermochemical method: Overview] Minsk: BelNIINTI. 1982. 60 p.
9. Lomakin A.D. Zashchita drevesiny i drevesnykh materialov [Protection of wood and wood materials]. Moscow: Lesnaya promyshlennost'. 1990. 256 p.
10. Solomatov V.I., Selyaev V.P. Khimicheskoe soprotivlenie kompozitsionnykh stroitel'nykh materialov [Chemical resistance of composite building materials]. Moscow: Stroyizdat. 1987. 264 p.
11. Pichugin A.P., Gorodetskiy S.A., Bareev V.I. Korrozionnostoikie materialy dlya zashchity polov i inzhenernykh sistem sel'skokhozyaistvennykh zdanii i sooruzhenii. Monografiya. [Corrosion-resistant materials to protect floors and engineering systems agricultural buildings and structures. Monograph.] Novosibirsk: NGAU-RAEN. 2010. 123 p.
12. Abramov N. F. Biological damage of polymeric materials. Cand. Diss. (Engineering). Alma-Ata. 1977. 121 p. (In Russian).
13. Nikitin N.I. Khimiya drevesiny i tsellyulozy [Chemistry of wood and cellulose]. Moscow-Leningrad: Publishing house USSR Academy of Sciences (Leningrad branch). 1982. 711 p.
14. Rotsens K.A., Bsrzon A.V., Gulbis Ya.K. Osobennosti svoistv modifitsirovannoi drevesiny [Features of the properties of modified wood]. Riga: Zinatne. 1983. 207 p.
15. Patent RF No. 2605752. Sposob polucheniya modifitsirovannoi drevesiny [Method for producing modified wood]. Khratankov V.F., Batin M.O., Pichugin A.P., Mitina L.A., Denisov A.S. Priority 26.12.2014. (In Russian).



Премия имени И.А. Гришманова

учреждена

Российской инженерной академией

в память выдающегося государственного и хозяйственного деятеля
Героя Социалистического Труда
первого министра промышленности строительных материалов СССР
Ивана Александровича Гришманова



Премия имени И.А. Гришманова в области науки, техники и организации производства промышленности строительных материалов, конструкций и строительной индустрии учреждена постановлением Президиума Российской инженерной академии 22 сентября 2016 г. с целью поощрения ученых и специалистов, внесших существенный вклад в науку, технику, организацию производства строительных материалов и конструкций.

Лауреатов 2017 г. определила конкурсная комиссия Всероссийского профессионального конкурса по присуждению премии имени И.А. Гришманова. Решение утверждено президиумом РИА № 58 от 21.12.2017 г.

http://grishmanov.ru/

Номинация	Лауреат премии имени И.А. Гришманова 2017 г.
Высшие учебные заведения по профилю строительных материалов и конструкций	Казанский государственный архитектурно-строительный университет
Производство гипса и гипсовых изделий	ООО «КНАУФ ГИПС», Красногорск Московской области
Производство цемента	**КРИВОБОРОДОВ Юрий Романович**, д-р техн. наук, профессор кафедры химической технологии композиционных и вяжущих материалов РХТУ им. Д.И. Менделеева. Заслуженный инженер России, действительный член РИА, лауреат премии Ленинского комсомола
Производство бетона	**БЕЙВЕЛЬ Александр Саввич**, канд. техн. наук, главный специалист ЗАО «НП Институт «ИМИДИС», специалист в области технологии изготовления мостовых железобетонных конструкций, материалов и технологии при инъецировании каналов с напрягаемой арматурой, ремонта железобетонных конструкций мостов, применения полимерных композитов в мостостроении
Производство минеральной изоляции	**ГУРЕЕВ Владимир Иванович**, инженер, главный технолог завода по производству базальтового утеплителя ТЕХНО (Рязань). Занимается модернизацией производства, направленной на выпуск продукции с улучшенными характеристиками, сокращение длительности производственного цикла, сокращение трудоемкости производственных процессов
Производство гидроизоляционных материалов	**ЛАРИН Александр Евгеньевич**, инженер, главный инженер проекта модернизации ООО «Завод Шинглас» Корпорации ТЕХНОНиколь. При его непосредственном участии запущено несколько производственных линий, часть оборудования является собственной разработкой А.Е. Ларина
Производство строительных изделий из пластических масс	**БАЗИН Сергей Александрович**, инженер, руководитель технической службы ООО «Завод Лоджикруф». Принимал активное участие в строительстве и запуске заводов в Воскресенске, Днепродзержинске, Заинске, Юрге, Черкасах, Рязани; в модернизации линий по производству битумной мембраны в Ульяновске, Выборге, Минеральных Водах, Рязани, Учалах; в модернизации завода по производству посыпки в Белорецке на заводе СтройМинерал и др.
Производство химических добавок для строительных материалов	**ТАРАСОВ Владимир Николаевич**, канд. техн. наук, заведующий лабораторией ПАВ ООО «НПП «Макромер». При его непосредственном участии были разработаны и внедрены в промышленное производство более 40 химических продуктов
Производство неметаллической композитной арматуры и изделий из нее	**Гуолианг Жанг (Guoliang Zhang)**, Doctor of Sciences (Engineering), профессор Уханьского технологического университета (КИТАЙСКАЯ НАРОДНАЯ РЕСПУБЛИКА). Крупнейший специалист Китая в области углеродного волокна заводского изготовления, первый в Китае организатор производства с годовой производительностью 1000 т (Т300 уровня) углеродного волокна

За многолетний труд и заслуги в области промышленности строительных материалов и строительной индустрии	**БУРЛОВ Юрий Александрович**, д-р экон. наук, канд. техн. наук, генеральный директор АО «Подольск цемент», заслуженный строитель РФ, член-корреспондент РИА
	ЖАРКО Владимир Иванович, канд. техн. наук, технический директор ООО «СМПро», лауреат премии Совета министров СССР за научную разработку и внедрение в строительство напрягающего цемента и самонапряженного железобетона на объектах Олимпиады 1980 г. в Москве, Киеве, Минске, Ленинграде, заслуженный строитель РФ
	ИЩЕНКО Иван Иванович, канд. техн. наук, заслуженный строитель России, лауреат Государственной премии СССР. Награжден двумя орденами Трудового Красного Знамени, Дружбы народов и «Знак Почета»
	КУЗНЕЦОВА Тамара Васильевна, д-р техн. наук, профессор, лауреат премии Совета министров СССР, лауреат Государственной премии РСФСР, лауреат премии Правительства РФ, заслуженный инженер России, член-корреспондент РИА и МИА
	МАССАЛИМОВ Исмаил Александрович, д-р техн. наук, профессор кафедры физической химии и химической экологии Башкирского государственного университета, заведующий лабораторией инновационных методов переработки минерального сырья Научно-исследовательского технологического института гербицидов Академии наук Республики Башкортостан
	НИЗАМОВ Рашит Курбангалиевич, д-р техн. наук, профессор, заслуженный деятель науки Республики Татарстан, ректор Казанского государственного архитектурно-строительного университета
	ПУХАРЕНКО Юрий Владимирович, д-р техн. наук, профессор, член-корреспондент РААСН, лауреат премии Правительства РФ в области науки и техники, заведующий кафедрой строительных материалов и метрологии Санкт-Петербургского государственного архитектурно-строительного университета
	СТЕПАНОВА Валентина Федоровна, д-р техн. наук, профессор, заведующая лабораторией НИИЖБ им. А.А. Гвоздева АО «НИЦ «Строительство», лауреат премии Правительства РФ в области науки и техники 2004, 2012 гг., действительный член РИА, председатель Национального комитета RILEM, эксперт РАН
	ТАМРАЗЯН Ашот Георгиевич, д-р техн. наук, профессор, лауреат премии Правительства РФ в области науки и техники, почетный строитель России, действительный член РИА и МАИ, действительный член ВАН КБ, советник РААСН, член экспертного совета ВАК РФ по строительству и архитектуре, заведующий кафедрой железобетонных и каменных конструкций МГСУ
	ЧЕРНЫШОВ Евгений Михайлович, д-р техн. наук, профессор. Один из разработчиков отечественной технологии изделий из силикатного ячеистого бетона (газосиликата). Им созданы новые, не имеющие аналогов разновидности силикатных материалов; в настоящее время ведется разработка современных микро- и наномодифицированных бетонов прочностью 100 МПа и более, поризованных бетонов для монолитного строительства. Награжден медалью ордена «За заслуги перед Отечеством» II степени, почетный строитель России, почетный дорожник России, лауреат премии Правительства РФ в области науки и техники за 2012 г. Член Президиума РААСН
	АРУОВА Лязат Боранбаевна, д-р техн. наук, профессор кафедры ТПГС Евразийского национального университета им. Л.Н. Гумилева (КАЗАХСТАН). Действительный иностранный член РИА
	АХМЕТОВ Акбулат Раимбекович, д-р техн. наук, профессор кафедры «Технология строительных материалов изделий и конструкций» Южно-Казахстанского государственного университета им. М.О. Ауэзова (г. Шымкент, КАЗАХСТАН). Академик Национальной инженерной академии РК, принимал активное участие в научных проектах, входящих в программы Госстроя СССР, Госархстроя Казахстана, республиканскую научно-техническую программу «Строительство»
	ПИЛИПЕНКО Владимир Митрофанович, д-р техн. наук, профессор Национального технического университета, иностранный член РААСН, член-корреспондент МИА, заместитель председателя Союза строителей РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ, национальный эксперт ООН по вопросам энергосбережения в строительстве
За публикацию книг, учебников, справочников, газет, журналов, учебных пособий по строительным материалам	**ЛОЖКИН Виталий Петрович**, д-р техн. наук, профессор, действительный член РИА, руководитель Калининградского отделения РИА, почетный строитель России, заслуженный инженер России, лауреат премии А.Н. Косыгина. Автор электронной энциклопедии терминов, определений и пояснений строительных материалов. Экспертами книги рекордов России энциклопедия признана самой большой электронной энциклопедией строительных терминов

УДК 519.7:691

И.А. ГАРЬКИНА[1], д-р техн. наук (fmatem@pguas.ru),
А.М. ДАНИЛОВ[1], д-р техн. наук, советник РААСН (fmatem@pguas.ru);
Е.В. КОРОЛЕВ[2], д-р техн. наук (korolev@nocnt.ru)

[1] Пензенский государственный университет архитектуры и строительства (440028, г. Пенза, ул. Германа Титова, 28)
[2] Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет (129337, г. Москва, Ярославское ш., 26)

Эволюция представлений о композиционных материалах с позиций смены парадигм

Приводятся базовые модельные представления композиционных материалов как неструктурированной среды, а также при использовании структурного подхода. Определяются содержательные части парадигм как набор концептуальных, методологических, теоретических и экспериментальных положений. Указываются подходы к разработке композитов с позиций смены парадигм на различных этапах развития строительного материаловедения. Композит рассматривается как сложная система с соответствующими системными атрибутами. Обобщенная модель состоит из совокупности частных моделей для каждого из элементов, входящих в иерархическую структуру композита, построенную в соответствии с иерархической структурой его критериев качества. Предполагается систематизация исследований по структурообразованию композитов, что позволит обеспечить фундаментализацию строительного материаловедения на основе использования аналитических методов.

Ключевые слова: композиционные материалы, разработка, методологические принципы, неструктурированная среда, структура, структурное материаловедение, парадигма, смена парадигм.

Для цитирования: Гарькина И.А., Данилов А.М. Королев Е.В. Эволюция представлений о композиционных материалах с позиций смены парадигм // *Строительные материалы.* 2018. № 1–2. С. 60–62.

I.A. GARKINA[1], Doctor of Sciences (Engineering), (fmatem@pguas.ru),
A.M. DANILOV[1], Doctor of Sciences (Engineering), (fmatem@pguas.ru), Adviser of RAACS;
E.V. KOROLEV[2], Doctor of Sciences (Engineering) (korolev@nocnt.ru)
[1] Penza State University of Architecture and Civil Engineering (28, Germana Titova Street, Penza, 440028, Russian Federation)
[2] National Research Moscow State University of Civil Engineering (26, Yaroslavskoe Highway, 129337, Moscow, Russian Federation)

Eevolution of Representations about Composite Materials from the Positions of Changing the Paradigm

Basic model representations of composite materials as an unstructured medium and using the structural approach are presented. The content of the paradigms is defined as a set of conceptual, methodological, theoretical and experimental positions. The approaches to the development of composites from the standpoint of changing paradigms at various stages of the development of building materials science are indicated. A composite is considered as a complex system with corresponding system attributes. The generalized model consists of a set of partial models for each of the elements that make up the hierarchical structure of the composite, constructed in accordance with the hierarchical structure of its quality criteria. It is planned to systematize research on the structure formation of composites, which will allow to ensure the fundamentalization of building materials science based on the use of analytical methods.

Keywords: composite materials, development, methodological principles, unstructured environment, structure, structural material science, paradigm, paradigm shift.

For citation: Garkina I.A., Danilov A.M., Korolev E.V. Eevolution of representations about composite materials from the positions of changing the paradigm. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2018. No. 1–2, pp. 60–62. (In Russian).

Развитию научных и прикладных основ строительного материаловедения, методологических принципов синтеза материалов в значительной степени способствовали накопление экспериментальных данных, их обобщение, прогресс в технологиях производства. Главным объединяющим началом в материаловедении является присущий материаловедам единый стиль мышления и признания ими определенных фундаментальных теорий и методов (*парадигма* [1] как совокупность знаний, методов, образцов решения задач материаловедения). Парадигма базируется на прошлых достижениях (теориях), считающихся образцом решения научных проблем; ее содержательную часть составляет система научных взглядов, основанных на базовых модельных представлениях, определяющих весь набор методологических, теоретических и экспериментальных положений. В настоящее время происходит формирование *новой парадигмы* для решения задач, связанных с архитектурно-строительным комплексом: увеличение полифункциональности и срока службы строительных материалов и конструкций, снижение затрат на создание комфортных условий проживания при снижении негативного влияния на окружающую среду и т. д.; предполагается широкое использование BIM-технологий и 3D-строительства.

Приведем некоторые результаты сопоставления эволюции взглядов на разработку композиционных материалов с точки зрения *смены парадигм*.

В [2, 3] в эволюции представлений о ряде материалов выделяются три этапа, различающихся методологией исследования и уровнем практических разработок. Первый этап – *зарождение новой технологии* (начальное накопление данных, опыта и навыков производства нового материала). В технологии доминирует *рецептурный подход;* в исследованиях – *метод проб и ошибок;* управление технологическим процессом имеет *интуитивный характер,* основанный только на опыте технолога. Второй этап – *становление новой технологии* (развитие технологии основывается на обобщении накопленных данных, выявлении закономерностей влияния различных факторов на свойства материала; исследования проводятся с привлечением фундаментальных наук). Здесь формируются представления о влиянии управляющих факторов *на структуру материала и ее взаимосвязи со свойствами.* Проводится классификация управляющих факторов, выделяются доминирующие, объединенные в систему *рецептурно-технологические факторы.* На этом этапе в материаловедении возникла теория *искусственных строительных материалов, а также полиструктурная теория* (изучение материала производится по схеме

рецептурно-технологические факторы – состав, структура – свойства). Знание технологии имеет *эмпирический характер,* не содержит обобщающих закономерностей, основанных на фундаментальных законах природы. При промышленном выпуске продукции, организации полуавтоматизированного управления производством главную функцию в принятии решения имеет человек – оператор. Такая организация производства часто требует проведения корректирующих мероприятий, возникших вследствие отклонения качества продукции от установленного уровня *(большие межпартийные колебания качества).* Третий этап – *разработка эффективной технологии при научном владении производством* (получение строительного материала с заданным уровнем качеств). Понятие «качество» расширяется и включает не только требования по изготовлению материала (технологический процесс), но и его соответствие условиям эксплуатации изделия (эксплуатационные свойства и долговечность). Технология включает два взаимосвязанных цикла: *технологический* и *эксплуатационный.* На каждом из циклов проводится оценка влияния управляющих воздействий на качество материала; при их отклонении от заданных параметров принимается решение об изменении рецептуры и условий изготовления материала (условия структурообразования). Важно детально владеть знаниями как о технологическом процессе, так и о процессе структурообразования под действием эксплуатационных факторов. Должен реализовываться принцип корректировки рецептуры и режима изготовления продукции не только по результатам начального состояния продукции (качество после завершения технологического цикла), но и главным образом с учетом преобразований структурных параметров продукции под действием эксплуатационных факторов. Т. е. начинает учитываться не только потенциал стойкости материала (используется для прогнозирования долговечности), но и кинетика его расходования под воздействием отдельных или совокупности факторов эксплуатационной среды. Третий этап развития строительного материаловедения также можно назвать этапом производства материала (продукции, изделия) с учетом жизненного цикла его существования: от замысла до утилизации или рециклинга. Предполагаются идентификация технологического процесса и построение адекватной модели *рецептурно-технологические факторы – структура – качество материала.*

По Т. Куну развитие науки – скачкообразный, революционный процесс, состоящий в смене парадигм; однонаправленный и необратимый процесс. Научное познание после формирования парадигмы – научная теория; существующие в рамках различных парадигм теории несопоставимы. С ростом количества аномалий (принципиальная невозможность парадигмы решить проблему; накопление аномалий ведет к падению доверия к парадигме) в допарадигмальном периоде развития науки появляются новые альтернативные теории. Происходит соперничество научных школ при отсутствии общепринятых концепций исследований; споры о правомерности методов и проблем; наконец, происходит победа одной из школ с исчезновением расхождений. В дальнейшем *формируется новая парадигма* (в итоге – учебники, раскрывающие новую парадигмальную теорию). *На этапе нормальной науки* работа осуществляется в жестких рамках парадигмы. Здесь:

– выделяются наиболее показательные с точки зрения парадигмы факты;

– уточняются теории;

– разрабатывается более сложная и тонкая аппаратура;

– осуществляется поиск факторов, подтверждающих новую парадигму;

– совершенствуется собственно парадигма (не является сразу совершенной);

– устанавливается необходимость новой парадигмы в связи с невозможностью объяснения ряда фактов в рамках действующей парадигмы.

Наконец, происходит *кризис старой парадигмы, революция в науке,* поиск и оформление новой парадигмы; происходит проверка и отсев конкурирующих теорий. Упраздняются принятые правила, кроме подходящих к новой парадигме (*реконструкция предписаний:* не просто отрицание правил, а сохранение положительного опыта, подходящего новой парадигме). Важно отметить: *новая парадигма не включает старую.* При смене парадигм *нет преемственности теорий.* Она предполагает формирование другой системы взглядов, основанных на принципиально новых базовых моделях и смене принципа управления начальным структурообразованием: *не формирование структуры материала* с параметрами, обеспечивающими *начальное качество* (после изготовления), а *получение структуры* (организация), обеспечивающей *качество во времени* (в период эксплуатации); допустимое снижение показателей качества. В частности, нанотехнологии – лишь инструмент для управления параметрами структуры и/или придания дополнительных свойств. При использовании идеологии неструктурированной среды (оценивается усредненными показателями температуры, влажности, давления, в которой находятся предметы, имеющие разную плотность, прочность, теплопроводность, термическое расширение и др.) реальность растворяется в средних показателях качества). В моделях структурного материаловедения предполагается существование определенных *иерархических структур* объектов, рассматриваемых как *системы* [4–7], которые являются основой формирования новых идеологических научных установок. Выбор модели определяется целями структурного описания объекта, границами масштабного уровня, выделенного приоритетного ряда элементов структуры исходя из целевого назначения объекта анализа; процессы на каждом уровне подчиняются закономерностям именно данного уровня. Налицо сдвиг парадигм, основанных на базовых моделях сплошной саморазвивающейся среды в сторону парадигм, базирующихся на моделях структурированной саморазвивающейся среды, основанной на идеях и методах системного подхода и синергетики [8, 9]. Структурная организация материала предопределяет структурное оформление изделия или конструкции и в значительной степени определяет функциональные свойства всей системы. Проектирование системы в целом базируется на иерархической структуре ее критериев качества (каждое индивидуальное свойство можно получить при разных наборах структурных составляющих) [10].

На грани смены парадигм находится и *колористика.* Еще недавно окраска материалов осуществлялась на основе применения красителей, пигментов органического и неорганического происхождения (поглощение видимой или отражение непоглощенной части спектра). В связи с развитием нанотехнологий начали использоваться *оптические принципы окрашивания:* при взаимодействии света со структурами, наноэлементы которых соизмеримы с длиной волны света, происходят интерференция, дифракция и рассеивание света, в совокупности приводящие к тому, что объект виден окрашенным (оптический принцип окрашивания – беспигментная структурная окраска). Структурная окраска экологична (не требует синтеза красителей и очистки технологических стоков); наноструктура устойчива к действию света [11].

В заключение отметим, что происходящая в настоящее время смена парадигм в строительном материаловедении во многом сдерживается внешними условиями, ключевыми из которых являются: устанавливаемый заказчиком

(проектировщиком) уровень требований к качеству материала, изделия (включая долговечность); фрагментарность результатов исследований, являющихся, в сущности, повторением базовых закономерностей на новой сырьевой смеси (вид/наименование компонента) без выявления количественных отклонений, так как часто модель, позволяющая производить прогноз, отсутствует.

По мнению авторов, систематизация исследований, направленная на построение обобщенных моделей структурообразования строительных композитов, классифицированных по виду компонента, обеспечивающего формирование искусственного камня, обеспечит фундаментальное развитие строительного материаловедения и создание новых технологий.

Список литературы

1. Кун Т. Структура научных революций. М.: АСТ, 2009. 317 с.
2. Чернышов Е.М. Современное строительное материаловедение: эволюция методологий и фундаментальности научного знания. *Материалы международной научно-практической конференции-семинара*. Волгоград: ВГАСУ, 2004. С. 20–25.
3. Боженов П.И. Технология автоклавных материалов. Л.: Стройиздат, 1978. 368 с.
4. Гарькина И.А., Данилов А.М., Королев Е.В. Строительные материалы как системы // *Строительные материалы*. 2006. № 7. С. 55–58.
5. Garkina I., Danilov A. Mathematical methods of system analysis in construction materials // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2017. Vol. 245. doi:10.1088/1757-899X/245/6/062014.
6. Garkina I., Danilov A., Skachkov Y. Modeling of building materials as complex systems // *Key Engineering Materials*. 2017. Vol. 730, pp. 412–417.
7. Гарькина И.А., Данилов А.М. Управление качеством материалов со специальными свойствами // *Проблемы управления*. 2008. № 6. С. 67–73.
8. Выровой В.Н. Структура – основа строения и проявления свойств строительных материалов и конструкций // *Вісник Одеської державної академії будівництва та архітектури*. 2015. Вип. 57. С. 42–52.
9. Суханов В. Г. Свойства материала и функции структурных элементов // *Вісник Одеської державної академії будівництва та архітектури*. 2013. Вип. 52. С. 248–254.
10. Budylina E., Danilov A., Garkina I. Control of multiobjective complex systems // *Contemporary Engineering Sciences*. Vol. 8. 2015. No. 10, pp. 441–445.
11. Кричевский Г.Е. Возрождение природных красителей. М.: АСТ, 2017. 565 с.

References

1. Kun T. Struktura nauchnykh revolyutsii [Structure of scientific revolutions]. Moscow: AST. 2009. 317 p.
2. Chernyshov E.M. Modern building materials science: the evolution of methodologies and the fundamental nature of scientific knowledge. *Materials of the International Scientific and Practical Conference-Seminar*. Volgograd: VGASU. 2004, pp. 20–25. (In Russian).
3. Bozhenov P.I. Tekhnologiya avtoklavnykh materialov [Technology of autoclave materials]. Leningrad: Stroyizdat. 1978. 368 p.
4. Gar'kina I.A., Danilov A.M., Korolev E.V. Building materials as systems. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2006. No. 7, pp. 55–58. (In Russian).
5. Garkina I., Danilov A. Mathematical methods of system analysis in construction materials. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2017. Vol. 245. doi:10.1088/1757-899X/245/6/062014.
6. Garkina I., Danilov A., Skachkov Y. Modeling of building materials as complex systems. *Key Engineering Materials*. 2017. Vol. 730, pp. 412–417.
7. Gar'kina I.A., Danilov A.M. Quality management of materials with special properties. *Problemy upravleniya*. 2008. No. 6, pp. 67–73. (In Russian).
8. Vyrovoy V.N. Structure – the basis of the structure and manifestation of the properties of building materials and structures. *Visnyk Odes'koi' derzhavnoi' akademii' budivnyctva ta arhitektury*. 2015. Vol. 57, pp. 42–52.
9. Suhanov V.G. Material properties and functions of structural elements. *Visnyk Odes'koi' derzhavnoi' akademii' budivnyctva ta arhitektury*. 2013. Vol. 52, pp. 248–254.
10. Budylina E., Danilov A., Garkina I. Control of multiobjective complex systems. *Contemporary Engineering Sciences*. Vol. 8. 2015. No. 10, pp. 441–445.
11. Krichevskiy G.E. Vozrozhdenie prirodnyh krasitelej [Revival of natural dyes]. Moscow: AST. 2017. 565 p.

г. Веймар (Германия)
12–14 сентября 2018 г.

20. ibausil 12.-14.09.2018 in Weimar

F.A. Finger-Institut für Baustoffkunde | Bauhaus-Universität Weimar

Институт строительных материалов им. Ф.А. Фингера (FIB) университета Bauhaus-Universität г. Веймар (Германия) организует 20-й Международный конгресс по строительным материалам

Международный конгресс по строительным материалам IBAUSIL проводится в г. Веймаре с 1964 г. и за это время стал авторитетным форумом для научного обмена между исследователями университетов и промышленных предприятий с востока и запада.

Основные темы конгресса

- Неорганические вяжущие вещества;
- Бетоны и долговечность бетонов;
- Стеновые строительные материалы / содержание сооружений / переработка материалов.

Официальные языки конференции – немецкий, английский
Заявки об участии с докладами в конгресс принимаются до **1 ноября 2017 г.**
Подробности вы найдете на сайте: **www.ibausil.de**

www.ibausil.de www.ibausil.de www.ibausil.de www.ibausil.de

УДК 691.328.1

А.А. ДАВИДЮК[1,2], канд. техн. наук, генеральный директор (ktb@ktbbeton.com);
И.М. РУМЯНЦЕВ[1,2], магистр, зав. центром технического обследования зданий и сооружений

[1] Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет (129337, Москва, Ярославское ш., 26)
[2] Конструкторско-технологическое бюро бетона и железобетона» (АО «КТБ ЖБ») (109428, Москва, 2-я Институтская ул., 6, стр. 15А)

Контроль прочности конструкций из высокопрочного бетона на стадии эксплуатации высотных зданий

Проанализированы различные методы определения прочности бетона применительно к несущим конструкциям высотных зданий из высокопрочного бетона в процессе эксплуатации. Показано, что такие особенности высокопрочного бетона, как высокий модуль упругости и хрупкость, обусловленные повышенной экзотермией и трещинообразованием, не позволяют надежно контролировать их качество и надежность путем использования отдельных методов испытаний. Многие нормативные методы испытания бетона были сформированы в период массового применения в строительстве сборного железобетона, когда контроль качества проводился в основном в заводских условиях. Методы неразрушающего контроля требуют построения градуировочных зависимостей. Для высокопрочных бетонов предложено проводить контроль и определение прочности путем комбинирования разрушающих и неразрушающих методов с комплексным анализом прямых испытаний кернов или контрольных образцов и результатов неразрушающих методов контроля.

Ключевые слова: железобетонные конструкции, высокопрочный бетон, неразрушающий контроль прочности, градуировочная зависимость, контроль прочности по образцам.

Для цитирования: Давидюк А.А., Румянцев И.М. Контроль прочности конструкций из высокопрочного бетона на стадии эксплуатации высотных зданий // *Строительные материалы.* 2018. № 1–2. С. 63–66.

A.A. DAVIDYUK[1,2], Candidate of Sciences (Engineering), General Director (ktb@ktbbeton.com);
I.M. RUMAYANTSEV[1,2], Master, Head of the Center for Technical Inspection of Buildings and Structures
[1] National Research Moscow State University of Civil Engineering (26, Yaroslavskoye Highway, 129337, Moscow, Russian Federation)
[2] Design-Technological Bureau of Concrete and Reinforced Concrete (JSC «KTB RC» (6, str. 15A, 2nd Institutskaya Street,109428, Moscow, Russian Federation)

Strength Control of Structures Made of High-Strength Concrete at the Stage of Operation of High-Rise Buildings

Various methods for evaluating the strength of concrete are analyzed in relation to bearing structures of high-rise buildings made of high-strength concrete in the operation process. It is shown that such peculiarities of high-strength concrete as a high modulus of elasticity and fragility due to increased heat of hardening and cracking do not make it possible to reliably control their quality and reliability by means of using some testing methods. Many normative methods of concrete testing were formed in the period of mass application of prefabricated reinforced concrete in construction when the quality control was performed mainly under the factory conditions. Non-destructive methods require the construction of calibration dependences. For high-strength concrete, it is proposed to exercise control and determination of the strength by means of combination of destructive and non-destructive methods with a complex analysis of direct tests of cores or control samples and the results of non-destructive methods of control.

Keywords: reinforced concrete structures, high-strength concrete, non-destructive method of strength control, calibration dependence, strength control by samples.

For citation: Davidyuk A.A., Rumayantsev I.M. Strength control of structures made of high-strength concrete at the stage of operation of high-rise buildings. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2018. No. 1–2, pp. 63–66. (In Russian).

С наступлением XXI в. многократно увеличился спрос на строительство высотных зданий с несущим каркасом из монолитного высокопрочного бетона. Для восприятия высоких значений внутренних усилий в несущих конструкциях от нагрузок, связанных с высокой этажностью зданий, возведение несущих монолитных железобетонных конструкций производится с применением высокопрочных бетонов – бетонов классов прочности В60 и выше (В80, В90). Традиционно для производства таких бетонов применяют вяжущее на основе портландцементного клинкера. Наиболее масштабным и значимым объектом, где высокопрочный бетон получил широкое применение, является Московский международный деловой центр «Москва-Сити» (ММДЦ «Москва-Сити»), строительство которого было начато в 1998 г., завершение планируется на 2020 г. Основные здания комплекса были построены в 2004–2017 гг., вследствие чего опыт контроля качества применяемого высокопрочного бетона составляет немногим более десяти лет, а в условиях эксплуатации объектов еще меньше. Особенности высокопрочного бетона несущих конструкций в условиях реальной эксплуатации высотных зданий постоянно исследуются учеными и специалистами всего мира, вносятся дополнения и корректировки в нормативные и методические документы. В процессе эксплуатации зданий проявляется отличительный характер поведения высокопрочных бетонов, который связан не только с особенностями их состава, но и с качеством проведения строительных работ и условиями эксплуатации. Дополнительные требования по контролю прочности высокопрочного бетона описаны в ГОСТ 31914–2012 «Бетоны высокопрочные тяжелые и мелкозернистые для монолитных конструкций. Правила контроля и оценки качества», но с учетом особенностей контроля прочности при эксплуатации, а также практикой технического обследования зданий с применением высокопрочного бетона оптимизировать методику проведения испытаний по контролю прочности высокопрочного бетона при эксплуатации.

Бетоны массового применения (класс прочности до В60) и высокопрочные бетоны и конструкции из них обладают рядом существенных различий, которые следует учитывать при контроле качества. Например, высокий модуль упругости и хрупкость делают высокопрочные бетоны чувствительными к точности выполнения процедур и оснастке при выполнении испытаний прямыми методами контроля прочности бетона (отрыв со скалыванием). Однако необходимые в этом случае ограничения ряда предусмотренных стандартами допусков, которые приемлемы для испытаний обычных бетонов, не обеспе-

Оптимальные сочетания методов испытаний, обеспечивших корректную градуировку [1]

Проектный класс бетонов	Методы испытаний	
	косвенные	прямые
В60	– ударного импульса с применением склерометров с энергией удара не менее 0,2 Дж	– испытания контрольных образцов – отрыва со скалыванием – испытания кернов из конструкций
В80–В90	– ударного импульса с применением склерометров с энергией удара более 2 Дж	– испытания кернов из конструкций

чивают объективности информации о фактическом качестве высокопрочных.

Повышенная экзотермия и связанный с ней градиент температуры в теле конструкций, на которые накладывается усадка (собственная и от обезвоживания), в значительной степени влияют на термонапряженное состояние бетона, трещиностойкость и прочность в разных зонах конструкций. Кроме того, в реальных условиях степень уплотнения бетонной смеси несколько ниже, чем в контрольных образцах, что обусловлено повышенным содержанием арматуры и характером армирования конструкций, которые затрудняют укладку бетонных смесей. В связи с этим фактическая прочность бетона в конструкциях может быть ниже прочности контрольных образцов, а прочность, определенная в поверхностных зонах конструкций, ниже прочности в глубинных зонах [1]. Известны случаи занижения прочности высокопрочного бетона до двух раз при контроле качества неразрушающими методами (отрыв со скалыванием) специалистами некоторых московских строительных лабораторий, работавших по стандартным методикам и с применением традиционного оборудования типа «Оникс» или «ПОС».

Рассмотрим контроль качества высокопрочного бетона конструкций в период эксплуатации здания при возрасте бетона более года. При градуировке приборов неразрушающего контроля в случае оценки прочности эксплуатируемых бетонных и железобетонных конструкций следует учитывать влияние влажности и возраста бетона, степень агрессивности среды. Градуировку приборов неразрушающего контроля целесообразно проводить по образцам, отобранным из конструкций в реперных точках с максимальными, промежуточными и минимальными показателями прочности бетона по результатам предварительной оценки [2].

Методы контроля и оценки прочности бетона, описанные в ГОСТ 18105–2010 «Бетоны. Правила контроля и оценки прочности» и ГОСТ 22690 «Бетоны. Определение прочности механическими методами неразрушающего контроля», были сформированы в период доминирования в строительстве сборного железобетона и в основном сводились к функциям внутризаводского контроля качества железобетонных изделий [3]. При переходе к массовому монолитному домостроению возникли дополнительные сложности в адаптации методов и средств неразрушающего контроля прочности бетона [4]. При обследовании эксплуатируемых железобетонных конструкций задача определения прочности еще более усложняется. Во-первых, физико-механические и структурные характеристики исследуемых бетонов могут быть неизвестны, следовательно, невозможно градуировать приборы неразрушающего контроля. Во-вторых, трудно оценить влияние условий испытаний на показания приборов неразрушающего контроля. В-третьих, на результаты неразрушающего контроля прочности влияет изменение структурных характеристик бетона в процессе его длительной эксплуатации [2].

В настоящее время градуировку приборов неразрушающего контроля косвенными методами принято выполнять с использованием метода местных разрушений, к которым относятся отрыв со скалыванием и скалывание ребра. Однако поскольку эти методы фиксируют усилие разрушения поверхностного слоя конструкции, то фактически определяют предел прочности бетона на растяжение, а связь между пределом прочности на сжатие и растяжение весьма дискуссионная, их нельзя признать достаточно надежными.

Очевидно, что если обратиться к методу определения прочности бетона по ГОСТ 28570–90 «Бетоны. Методы определения прочности по образцам, отобранным из конструкций» [5], то помимо традиционных физико-механических свойств бетона, таких как предел прочности при сжатии и растяжении, плотность и модуль упругости, можно получить информацию о виде, фракционном составе и раздвижке зерен крупного заполнителя, поровой структуре, наличии низкомодульных включений и новообразований, связанных со спецификой действия эксплуатационной среды. Поскольку неразрушающие методы контроля основаны на косвенных корреляционных зависимостях прочности бетона от плотности и твердости, а также от скорости ультразвукового импульса, то очевидно, что при изменении условий испытания могут изменяться и эти зависимости. Одним из наиболее распространенных изменяющихся факторов условий испытания является влажность бетона [6].

Система контроля качества высокопрочных бетонов отрабатывалась с 2005 г. в процессе возведения монолитных конструкций на строительстве высотных сооружений ММДЦ «Москва-Сити». Было выявлено, что высокопрочные бетоны обладают повышенным трещинообразованием за счет усадочных трещин, обусловленных повышенной экзотермией на фоне усадки собственной и обезвоживания. Это также ограничивает применение методов контроля и определения прочности бетона, поскольку затруднительно выбрать участок без трещин необходимого размера для конкретного метода измерений. Также особенности высокопрочного бетона приводят к тому, что фактическая прочность бетона может быть ниже прочности контрольных образцов, изготовленных в процессе возведения конструкций, а прочность, определенная неразрушающими методами в поверхностных зонах конструкций, может быть ниже прочности в глубинных зонах.

Таким образом, для получения достоверных результатов контроля и определения прочности высокопрочного бетона необходимо комплексное использование разрушающих и неразрушающих методов (см. таблицу). Принцип заключается в следующем: с каждой контролируемой конструкции собираются данные испытаний бетона на прочность косвенными неразрушающими методами, которые сопоставляются путем построения градуировочных зависимостей с результатами прямых испытаний кернов, отобранных из конструкций, или контрольных образцов, сформованных при входном контроле качества бетона при условии сохранения таковых данных, или методом отрыва со скалыванием. Определение прочности тяжелых бетонов проектных классов В60 и выше или при средней



АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО
«КОНСТРУКТОРСКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЕ БЮРО БЕТОНА И ЖЕЛЕЗОБЕТОНА»
АО «КТБ ЖБ»

- Основано в 1962 году в составе НИИЖБ им. А.А. Гвоздева
- Одна из основных организаций Стройкомплекса г. Москвы и России
- 150 человек квалифицированного персонала, среди которых доктора и кандидаты наук
- Сотрудники организации являются разработчиками основополагающих нормативных документов в строительстве

- Комплексное проектирование и обследование зданий и сооружений
- Лабораторный контроль качества бетонных и сварочных работ в строительстве
- Негосударственная экспертиза и аудит проектной документации
- Выполнение конструкторских расчетов любой сложности, в том числе расчетов на прогрессирующее обрушение
- Инженерно-геодезические изыскания и мониторинг зданий и сооружений
- Инженерно-геологические изыскания и лабораторные испытания грунтов основания
- Строительно-монтажные работы любой сложности
- Реконструкция, усиление и капитальный ремонт строительных конструкций, в том числе с применением композитных материалов
- Сертификация строительной продукции
- Генподряд

В состав АО «КТБ ЖБ» входит испытательная лаборатория с сертификатом соответствия требованиям ГОСТ Р ИСО/МЭК 17025–2009 «Общие требования к компетентности испытательных и калибровочных лабораторий», свидетельством об аттестации испытательной лаборатории. Испытательная лаборатория имеет собственную обширную инструментальную базу, квалифицированный состав, обширный опыт работы в Московском регионе, в том числе на уникальных объектах. Индивидуальный подход к каждому заказчику позволяет оказывать услуги на должном уровне. Стоимость работ рассчитывается по РД 15.01.17 «Сборник расценок на основные виды работ, осуществляемых при научно-техническом сопровождении строительства». Общая стоимость работ при комплексном подходе к объекту – от 40 р. за 1 м^3 бетона.

Адрес: 109428, Москва, 2-я Институтская ул., д. 6, корп. 15А
Тел.: (495) 286-70-01; факс: (499) 171-64-10
E-mail: ktb@ktbbeton.com
Сайт: www.ktbbeton.com

прочности бетона при сжатии $R_m \geq 70$МПа в монолитных конструкциях необходимо проводить с учетом положений ГОСТ 31914–2012 «Бетоны высокопрочные тяжелые и мелкозернистые для монолитных конструкций. Правила контроля и оценки качества», согласно которым оценку возможности применения установленных градуировочных зависимостей проводят по двум показателям: коэффициенту корреляции и погрешности определения прочности бетона. Допускается использование установленных градуировочных зависимостей для определения прочности бетона в конструкциях при значении коэффициента корреляции не менее 0,7 и величине погрешности определения прочности бетона не более 15% [1]. Коэффициент корреляции и погрешность определения прочности бетона установленной градуировочной зависимости определяют по подразделу 6.5 ГОСТ 18105–2010 «Бетоны. Правила контроля и оценки прочности».

При определении прочности бетонов по кернам, отобранным из конструкций, рекомендуется применять керны диаметром не менее 70 мм со шлифованными опорными поверхностями и масштабным коэффициентом $\alpha = 1$, так как использование кернов меньшего диаметра и с меньшим значением масштабного фактора приводит к бóльшим погрешностям полученных результатов [7].

Выводы.

1. Высокопрочные бетоны и конструкции из них обладают рядом специфических особенностей: высокий модуль упругости и хрупкость, повышенная экзотермия, усадка (собственная и от обезвоживания), повышенное содержание арматуры и характер армирования конструкций.

2. Контроль и определение прочности высокопрочного бетона необходимо производить путем комплексного использования разрушающих и неразрушающих методов.

3. При измерении прочности железобетонных конструкций после длительной эксплуатации градуировку приборов неразрушающего контроля целесообразно проводить по образцам, отобранным из конструкций в реперных точках с максимальными, промежуточными и минимальными показателями прочности бетона по результатам предварительной оценки.

Список литературы

1. Каприелов С.С., Шейнфельд А.В, Киселева Ю.А. Особенности системы контроля качества высокопрочных бетонов // *Строительные материалы*. 2012. № 2. С. 63–67.
2. Несветаев Г.В., Коллеганов А.В., Коллеганов Н.А. Особенности неразрушающего контроля прочности бетона эксплуатируемых железобетонных конструкций // Интернет-журнал *Науковедение*. 2017. Т. 9. № 2. https://naukovedenie.ru/PDF/14TVN217.pdf
3. Лифанов И.С., Шерстюков Н.Г. Метрология, средства и методы контроля качества в строительстве. М.: Стройиздат, 1979. 223 с.
4. Коревицкая М.Г. Безопасность зданий и сооружений из монолитного железобетона // *Строительная инженерия*. 2005. № 1. С. 63–65.
5. ГОСТ 22690–2015. Бетоны. Определение прочности механическими методами неразрушающего контроля. М.: Стандартинформ, 2016. 23 с.
6. Несветаев Г.В., Коллеганов А.В., Ивлев Л.Н. Перспективы использования метода ультразвукового прозвучивания при обследовании и проектировании усиления железобетонных конструкций // *Безопасность труда в промышленности*. 2008. № 2. С. 62–66.
7. ГОСТ 31914–2012. Бетоны высокопрочные тяжелые и мелкозернистые для монолитных конструкций. М.: Стандартинформ, 2014. 15 с.

References

1. Kaprielov S.S. Features of a quality control system high-strength concrete. *Stroitel'nye Materialy*. [Construction Materials]. 2012. No. 2, pp. 63–67. (In Russian).
2. Nesvetaev G.V., Kolleganov A.V., Kolleganov N.A. Features non-destructive control of concrete strength the exploited concrete structures. *Internet journal Naukovedenie*. 2017. Vol. 9, No. 2. https://naukovedenie.ru/PDF/14TVN217.pdf (In Russian).
3. Lifanov I.S., Sherstyukov N.G. Metrologiya, sredstva i metody kontrolya kachestva v stroitel'stve [Metrology, means and methods of quality control in construction]. Moscow: Stroyizdat. 1979. 223 p.
4. Korevitskaya M.G. Safety of buildings and structures of reinforced concrete. *Stroitel'naya inzheneriya*. 2005. No. 1, pp. 63–65. (In Russian).
5. GOST 22690–2015. Betony. Opredelenie prochnosti mekhanicheskimi metodami nerazrushayushchego kontrolya [The concretes. Determination of strength by mechanical methods of nondestructive testing]. Moscow: Standartinform. 2016. 23 p. (In Russian).
6. Nesvetaev G.V., Kolleganov A.V., Ivlev L.N. Prospects for the use of the method of ultrasonic testing for inspection and design strengthening of reinforced concrete structures. *Bezopasnost' truda v promyshlennosti*. 2008. No. 2, pp. 62–66. (In Russian).
7. GOST 31914–2012. Betony vysokoprochnye tyazhelye i melkozernistye dlya monolitnykh konstruktsii. [High strength concrete is heavy and fine-grained to monolithic structures]. Moscow: Standartinform. 2014. 23 p.

ПОДПИСКА НА ЭЛЕКТРОННУЮ ВЕРСИЮ ЖУРНАЛА



http://rifsm.ru/page/5/







The Leading Trade Fair for Advanced Ceramics Industry

Date

March 25th~27th, 2018

Venue

Shanghai Everbright Convention & Exhibition Center

Contact

UNIFAIR EXHIBITION SERVICE
Tel: +86-20-8327 6389
iacechina@unifair.com
www.cn-aceexpo.com

IRIS
Tel: 4000 778 909
irisexpo@163.com

IACE CHINA 2018

The 11th Shanghai International Advanced Ceramics Exhibition & Conference

ORGANIZERS: Industrial Ceramics Sub-Committee of Chinese Ceramic Society; Engineering Ceramics Sub-Committee of Chinese Mechanical Engineering Society; Unifair Exhibition Service Co., Ltd.; Shanghai Iris Exhibition Services Co., Ltd.

«ЧЕРКЕССКСТРОМ» – лидер производства сухих строительных смесей на Северном Кавказе



Компании «ЧЕРКЕССКСТРОМ» исполнилось 25 лет. Много это или мало в условиях смены социально-экономической формации, бесконечных изменений правовой и налоговой системы, затяжного экономического кризиса? Конечно, это значимая дата для любой организации, особенно для производственного предприятия, постоянно расширяющего ассортимент продукции и увеличивающего производительность в непростых реалиях российского бизнеса.

Но сегодня мы не будем вспоминать, как все начиналось, какие трудности были преодолены по пути становления… Об этом читатели уже знают («ЧЕРКЕССКСТРОМ» – 20 лет успешного развития // Строительные материалы. 2012. № 7. С. 66–68).

Мы поговорим о настоящем и будущем современного высокотехнологичного производственного комплекса «ЧЕРКЕССКСТРОМ», включающего собственные карьеры керамического и гипсового сырья, производство керамзита, бетона, гипсового вяжущего, сухих строительных смесей на основе цемента и гипса.





Настоящее компании определяется неразрывной связью поколений; применением знаний и опыта специалистов, стоявших у истоков создания предприятия; развитием производства; разработкой новых продуктов. Молодое поколение привносит в процесс новые знания, компьютерные технологии, новые маркетинговые и коммуникационные решения, механизмы сбыта и логистики.

Анализ ситуации на строительном рынке, прогноз развития строительного комплекса на среднесрочную перспективу позволил выделить приоритетное направление производственного развития «ЧЕРКЕССКСТРОМ». Им стало производство сухих строительных смесей торговой марки «ЛИТОКС»®.

Наглядной иллюстрацией органичного взаимодействия поколений и его синергетического эффекта стало празднование 25-летия компании. Оно началось по-деловому – проведением конференции «Дилер ЛИТОКС», на которую были приглашены ключевые партнеры предприятия, поставщики сырьевых компонентов и химических добавок. Впервые дилеры предприятия встретились на базе производителя, чтобы познакомиться с технологией, убедиться в гарантированном качестве продукции, получить техническую и аналитическую информацию, сверить планы на следующий год.

Большой интерес собравшихся вызвал доклад «Сухие строительные смеси в современном строительстве: реальность и перспективы», с которым выступил В.Р. Фаликман, вице-президент Международной инженерной академии, доктор материаловедения, заведующий сектором долговечности бетона железобетонных конструкций НИИЖБ им. А.А. Гвоздева АО «НИЦ «Строительство». Он отметил, что применение сухих смесей в строительном производстве – это шаг к гарантии качества строительства, позволяющий в значительной степени устранить на стройплощадке извечные проблемы, связанные с низким качеством или неоднородностью поставляемых на стройку материалов, а также с низкой технологической дисциплиной и оснащенностью. Производство ССС в настоящее время, несмотря на продолжающийся экономический кризис, является самой динамично развивающейся подотраслью промышленности строительных материалов. Вячеслав Рувимович привел статистическую информацию по отечественному рынку, а также экспортно-импортным поставкам ССС. Он затронул в том числе проблемные вопросы, такие как обновление нормативно-технической базы на ССС, возможное введение обязательной сертификации и др.

Об успешном сотрудничестве «ЧЕРКЕССКСТРОМ» с компанией «Еврохим-1» (поставщиком модифицирующих добавок для ССС) рассказал ее представитель П.Г. Василик. Он отметил, что достижения современной химической индустрии позволяют придавать сухим строительным смесям уникальные свойства и производить как многотоннажную продукцию массового применения, так и уникальные составы для решения узких технических задач. Отметим, что в производство смесей «ЛИТОКС»® внедрены весы высокоточного взвешивания добавок в малом количестве (до 50 г). Это позволяет очень точно дозировать одновременно несколько необходимых добавок и выпускать смеси со стабильно высокими показателями.













Особый интерес дилеров вызвали доклады Мурата Мухадиновича Тамова о новых продуктах «ЛИТОКС»® в клеевой группе, намеченных к выпуску в 2018–2020 гг.; Мухамеда Мухадиновича Тамова о перспективном развитии предприятия и расширении производственной базы; Султана Замахшариевича Абдокова о стратегии развития дистрибуции «ЛИТОКС»® на 2018–2020 гг.

Со своей стороны, руководители дилерских организаций поделились планами развития продаж, продвижения торговой марки «ЛИТОКС»® в своих регионах, рассказали о трудностях и наметили пути дальнейшего взаимодействия с поставщиком продукции.

Коллеги пришли к выводу, что строительство – это та область, где наиболее важным фактором при принятии решения о приобретении товаров и услуг является надежность. Этот фактор значительно сдерживает изменения на рынке, так как строители привыкают использовать определенные смеси и боятся менять привычные марки. Рынок очень инертен и привыкание к новому продукту происходит медленно. Только совместными продуманными действиями производителя и дилерской сети можно относительно быстро и эффективно выводить на рынок новые марки ССС.



Второй день мероприятия был посвящен посещению завода «ЧЕРКЕССКСТРОМ». Многие коллеги, которые в повседневной работе уверенно убеждают покупателей в высоком качестве и надежности смесей «ЛИТОКС»®, воочию убедились, что продукция предприятия просто не может быть другой. Новое современное оборудование, полная компьютеризация производственных процессов, постоянный контроль качества на всех переделах, точная фасовка, надежная упаковка и хранение на закрытом отапливаемом складе просто не допускают возможности попадания в торговую сеть некачественной или бракованной продукции.



Конечно, 25-летие предприятия было отмечено не только конференцией. Был и настоящий праздник с щедрым угощением, поздравлениями, подарками, встречей партнеров и друзей, концертной программой.

Поздравить руководителей и сотрудников «ЧЕРКЕССКСТРОМ» приехали министр строительства и ЖКХ Карачаево-Черкесской Республики Е.А. Гордиенко; заместитель управляющего филиалом банка ВТБ (ПАО) в г. Ставрополе Г.В. Гусева; председатель совета директоров банка «Кавказ-Гелиос» С.И. Головин.

Анатолий Галимжанович Озов, возглавлявший в 1992–1999 гг. Правительство КЧР, и Олег Кучукович Шурдумов, в те годы бывший министром экономического развития КЧР, поддержали в свое время Мухадина Чашифовича Тамова при создании первого керамзитового завода в республике. Они рассказали о трудностях и проблемах, лежавших не только в производственной сфере, которые вместе преодолели и победили.



Символично, что разрезать праздничный торт М.Ч. Тамов поручил Октябрине Ауэсовне Наптуговой, бухгалтеру, которая работает на заводе 25 лет, и Алине Альбертовне Нашевой, начальнику ОТК и лаборатории, родившейся в год основания предприятия

Мы не можем выбрать время, в которое живем, но мы можем выбрать то, что делать с тем временем, которое нам дано – такие слова звучат в презентационном фильме о компании «ЧЕРКЕССКСТРОМ». М.Ч. Тамов 25 лет назад сделал свой выбор. Опираясь на собственные знания и опыт, друзей, коллег, партнеров, он создал высокотехнологичный производственный комплекс по выпуску строительных материалов, востребованных рынком. В течение этих 25 лет десятки людей, включая самых близких – сыновей, также сделали свой выбор и присоединились к команде Тамова, и вместе развивают производство на благо своих семей, своих партнеров, своего города, своей республики, своей страны. За созиданием – будущее! Во все времена.



Автоклавный газобетон – 10 лет развития отрасли вместе с НААГ

22–24 ноября 2017 г. в Екатеринбурге прошла международная научно-практическая конференция «Современный автоклавный газобетон», приуроченная к десятилетию Национальной ассоциации производителей автоклавного газобетона (НААГ).

Четвертая конференция, организованная НААГ, вызвала большой интерес среди производителей автоклавного газобетона, поставщиков отрасли, проектных и строительных организаций, представителей научных и образовательных учреждений. В ней приняли участие около 250 специалистов из России, Казахстана, Белоруссии, Украины, Эстонии, Литвы, Германии, Польши, Дании, Словакии.

Основными темами, обсуждаемыми специалистами, стали перспективы развития производства автоклавного газобетона, оптимизация производственного процесса, расширение области применения выпускаемой продукции. Особое внимание было уделено актуализации нормативной базы производства и применения изделий из автоклавного газобетона. Всего в рамках работы конференции было представлено 39 докладов и проведено три круглых стола.

Об общих проблемах развития отрасли АГБ рассказал исполнительный директор ООО «ПСО «Теплит» **А.А. Вишневский**, который представил актуальные данные об общей численности предприятий, их производственных мощностях, тенденциях изменения объемов выпуска продукции.

В докладе исполнительного директора НААГ **Г.И. Гринфельда** «Вызовы широкому применению автоклавного газобетона» отмечалось, что за прошедшее десятилетие АГБ стал самым массовым стеновым материалом в РФ. Его доля на рынке материалов для каменной кладки превышает 50% и продолжает расти. И именно в период расцвета газобетона проявляются и становятся определяющими при принятии решений факторы, которые раньше были в тени из-за дефицита рынка строительных материалов и существенно меньшей стоимости газобетона в сравнении с конкурентными материалами. Широкое применение газобетона позволяет не только накапливать положительный опыт, но и замечать проблемные аспекты. В последние годы объемы строительства перестали расти, загрузка производственных мощностей основных строительных и теплоизоляционных материалов снизилась. Это обострило конкуренцию между группами товаропроизводителей, привело к большей разборчивости и придирчивости потребителей. Простота и большой выбор технических решений выявили те свойства газобетона и конструкций из него, на которые еще несколько лет назад можно было не обращать внимания.



На протяжении всех лет работы Национальной ассоциации производителей автоклавного газобетона журнал «Строительные материалы»® выступал информационным партнером и первая весть о создании ассоциации была опубликована в № 1-2008. 10-летие сотрудничества редакция отраслевого научно-технического и производственного журнала «Строительные материалы»® отметила памятным знаком



Исполнительный директор ООО «ПСО «Теплит» А.А. Вишневский

Участники мероприятия ознакомились с производством автоклавного газозолобетона на предприятиях ООО «ПСО «Теплит» в г. Берёзовском и п.г.т. Рефтинский.

По итогам работы конференции был принят ряд рекомендаций. Предприятиям предложено принять к сведению и использовать в работе возможности, предоставляемые Постановлением Правительства РФ от 20.05.2017 № 603 (вносит ряд существенных изменений в Постановление Правительства РФ от 25 января 2011 г. № 18 «Об утверждении правил установления требований энергетической эффективности для зданий, строений, сооружений и требований к правилам определения класса энергетической эффективности многоквартирных домов»). Силами НААГ решено подготовить серию публикаций в отраслевые СМИ о важности комплексной оценки эффективности мероприятий, направленных на снижение энергопотребления при эксплуатации зданий, и об ошибочности подхода к снижению энергопотребления, ставящего во главу угла требования к теплозащитной оболочке и ее элементам.

Совместно с Научно-исследовательским институтом строительной физики решено актуализировать и обобщить накопленные данные по теплопроводности и эксплуатационной влажности автоклавного газобетона в конструкциях современных зданий.





Активное участие производственников в работе конференции – отличительная особенность встреч газобетонщиков: А.П. Далецкий, ОАО «СтройПланета», Уфа (слева); М.А. Газиев, НАО «ИСТ Казбек», Чеченская Республика





Экскурсия по производственной площадке ООО «ПСО «Теплит» в г. Березовский



В рамках посещения предприятия участники познакомились также с возможностями использования полиуретановой монтажной пены для кладки газобетонных блоков



Конференция по АГБ – место встречи не только производственников, но и представителей отраслевой науки и прессы

НААГ совместно с предприятиями инициирует комплекс исследований по изучению и обеспечению трещиностойкости кладок из газобетонных изделий по направлениям: снижение влажностной деформации ячеистого бетона; повышение сопротивления растяжению и изгибу самого АГБ и конструкций из него.

Силами НААГ, предприятий отрасли и отраслевых научно-исследовательских институтов подготовлены новые редакции основных отраслевых стандартов: ГОСТ 31359 и ГОСТ 31360, в которых актуализированы методы испытаний, классификация, требования к размерам и другие положения, касающиеся автоклавного ячеистого бетона и изделий из него. Принято решение обратиться в ТК 144 «Строительные материалы и изделия» (Подкомитет 3 «Стеновые, перегородочные и облицовочные материалы») с рекомендацией их скорейшего принятия.

Реализация рекомендаций конференции позволит автоклавному газобетону не только сохранить, но и расширить свою долю на рынке.

Журнал «Строительные материалы»® со дня основания сотрудничает с Национальной ассоциацией производителей автоклавного газобетона и всегда поддерживает отрасль, публикуя статьи по результатам научных исследований, производству, применению АГБ. Это сотрудничество будет продолжено.

Поздравляем коллег с 10-летием работы ассоциации и желаем процветания!



Ограждения технологических площадок - рациональное использование подрезного слоя газобетонного массива

На производственной площадке реализованы различные элементы строительных конструкций

Вручены Премии Правительства Российской Федерации в области науки и техники за 2017 г.

18 января 2018 г. в Доме Правительства Российской Федерации состоялось торжественное вручении Премии Правительства РФ в области науки и техники за 2017 г. Ею были отмечены 28 работ, в том числе 7 работ молодых ученых.

Отрадно, что среди российской интеллектуальной элиты, как назвал лауреатов в своем приветствии председатель Правительства РФ Д.А. Медведев, ученые, работающие в области строительной науки.

ПРАВИТЕЛЬСТВО РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

РАСПОРЯЖЕНИЕ

от 25 октября 2017 г. № 2345-р
МОСКВА

О присуждении премий Правительства Российской Федерации 2017 года в области науки и техники

За научные основы оптимального проектирования, строительства, перспективного информационного моделирования и эффективного управления жизненными циклами жилых и общественных зданий для различных регионов России премия Правительства Российской Федерации присуждена:

ВОЛКОВУ Андрею Анатольевичу, д-ру техн. наук, профессору, члену-корреспонденту РААСН, ректору Национального исследовательского Московского государственного строительного университета, руководителю работы,

БАЖЕНОВУ Юрию Михайловичу, д-ру техн. наук, профессору, действительному члену РААСН, заведующему кафедрой технологии вяжущих веществ и бетонов МГСУ

ТАМРАЗЯНУ Ашоту Георгиевичу, д-ру техн. наук, профессору, заведующему кафедрой железобетонных и каменных конструкций МГСУ

ЧЕЛЫШКОВУ Павлу Дмитриевичу, канд. техн. наук, заведующему кафедрой автоматизации и электроснабжения МГСУ;

ГУСЕВУ Борису Владимировичу, д-ру техн. наук, профессору, члену-корреспонденту Российской академии наук, президенту общероссийской общественной организации «Российская инженерная академия»,

ИВАНОВУ Акраму Ивановичу, д-ру техн. наук, советнику РИА;

ЖУКУ Юрию Николаевичу, канд. техн. наук, заведующему лабораторией автоматизации исследований и проектирования сооружений Центрального научно-исследовательского института строительных конструкций им. В.А.Кучеренко АО «НИЦ «Строительство»,

СОКОЛОВУ Борису Сергеевичу, канд. техн. наук, заведующему лабораторией заведующий лабораторией тонкостенных и пространственных конструкций Научно-исследовательского, проектно-конструкторского и технологического института бетона и железобетона им. А.А. Гвоздева АО «НИЦ «Строительство»;

МАИЛЯНУ Дмитрию Рафаэловичу, д-ру техн. наук, профессору, заведующему кафедрой железобетонных и каменных конструкций Донского государственного технического университета;

СИМБИРКИНУ Валерию Николаевичу, канд. техн. наук, главному инженеру ООО «ЕВРОСОФТ»

ПРАВИТЕЛЬСТВО РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

РАСПОРЯЖЕНИЕ

от 5 октября 2017 г. № 2163-р
МОСКВА

О присуждении премий Правительства Российской Федерации 2017 года в области науки и техники для молодых ученых

За разработку и внедрение систем ограждающих конструкций, обеспечивающих повышенную энергетическую эффективность зданий при эксплуатации в различных климатических зонах премия Правительства Российской Федерации в области науки и техники для молодых ученых присуждена с присвоением почетного звания лауреата:

ГРИНФЕЛЬДУ Глебу Иосифовичу, исполнительному директору Национальной ассоциации производителей автоклавного газобетона, научному руководителю авторского коллектива;

ЕРОФЕЕВОЙ Ирине Владимировне, младшему научному сотруднику НИИСФ РААСН,

КОРКИНОЙ Елене Владимировне, канд. техн. наук, старшему научному сотруднику НИИСФ РААСН,

ПАСТУШКОВУ Павлу Павловичу, канд. техн. наук, старшему научному сотруднику НИИСФ РААСН;

ПАВЛЕНКО Наталье Викторовне, канд. техн. наук, доценту, ведущему инженеру Научно-исследовательского института механики Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова



Поздравляем коллег!

УДК 625.7/.8

В.В. СТОЛЯРОВ[1], д-р техн. наук, Н.В. ЩЕГОЛЕВА[1], канд. техн. наук, (Shegoleva123@mail.ru);
А.В. КОЧЕТКОВ[2], д-р техн. наук, профессор, В.Ю. ЗАДВОРНОВ[2], инженер

[1] Саратовский государственный технический университет им. Гагарина Ю.А. (410054, г. Саратов, ул. Политехническая, 77)
[2] Пермский национальный исследовательский политехнический университет (614990, г. Пермь, Комсомольский пр-т, 29)

Основные формулы теории риска при суммировании логнормальных законов распределения

Международные соглашения Российской Федерации предусматривают оценку риска как услугу, выходящую из правоприменения Федерального закона «Об аккредитации в национальной системе аккредитации». Особую актуальность приобретает публичное обсуждение проекта национального стандарта ГОСТ Р «Дороги автомобильные общего пользования. Руководство по оценке риска в течение жизненного цикла», разработанного Государственной компанией «Российские автомобильные дороги» при участии специалистов Саратовского государственного технического университета им. Ю.А. Гагарина в 2017 г. Она может быть полезна в качестве пособия для проектировщика, оценивающего риски на всем жизненном цикле автомобильной дороги. Также материал может быть полезен при реализации федеральной целевой программы «Повышение безопасности дорожного движения в 2013–2020 гг.». Как нетрансформированные, так и трансформированные логнормальные распределения, описанные дифференциальным и интегральным законами, можно раскрывать при помощи функции Лапласа. Посредством трансформации логнормального закона можно описать практически любое эмпирическое распределение вероятностей, а затем, применяя табулированную функцию Лапласа, выводить и использовать формулы теории риска для композиции асимметричных распределений. Такой подход оправдан потому, что многие асимметричные и меняющие форму распределения можно интегрировать только численными или итерационными методами.

Ключевые слова: логнормальное распределение, плотность распределения, критическое значение, математическое ожидание, среднеквадратическое отклонение, теория риска, дорожное хозяйство, автомобильная дорога, геометрические и прочностные параметры, риск разъезда, модель, гистограмма распределения, функция Лапласа.

Для цитирования: Столяров В.В., Щеголева Н.В., Кочетков А.В., Задворнов В.Ю. Основные формулы теории риска при суммировании логнормальных законов распределения // *Строительные материалы.* 2018. № 1–2. С. 73–80.

V.V. STOLYAROV[1], Doctor of Sciences (Engineering), N.V. SHCHEGOLEVA[1], Candidate of Sciences (Engineering), (Shegoleva123@mail.ru);
A.V. KOCHETKOV[2], Doctor of Sciences (Engineering), Professor, V.Yu. ZADVORNOV[2], Engineer
[1] Yuri Gagarin State Technical University of Saratov (77, Politekhnicheskaya Street, 410054, Saratov, Russian Federation)
[2] Perm National Research Polytechnic University (29, Komsomolsky Avenue, 614990, Perm, Russian Federation)

Basic Formulas of the Risk Theory When Summating Lognormal Distribution Laws

International agreements of the Russian Federation provide for a risk assessment as a service rendered according to the enforcement of the Federal Law "About Accreditation in National Accreditation System". Of particular relevance is the public discussion of a draft national standard GOST R "Public Roadways. The risk assessment guidance during the life cycle", developed by the State Company "Russian Highways" with participation of specialists of the Yuri Gagarin State Technical University of Saratov in 2017. It can be useful as a guide for the designers, assessing risks throughout the life cycle of the road. Also, the material may be useful when implementing the Federal Target Program "Improving Road Safety in 2013–2020". Untransformed and transformed lognormal distributions described by differential and integral laws both can be opened using the Laplace's function. By transforming the lognormal law can describe almost any empirical probability distribution, and then, using the tabulated Laplace's function, deduce and use formulas of the risk theory to compose asymmetric distributions. This approach is justified because many asymmetric and changing the shape distributions can be integrated only by numerical or iterative methods.

Keywords: lognormal distribution, density of distribution, critical value, mathematical expectation, standard deviation, risk theory, road sector, road geometric and strength parameters, risk of passing, model, distribution histogram, Laplace's function.

For citation: Stolyarov V.V., Shchegoleva N.V., Kochetkov A.V., Zadvornov V.Yu. Basic formulas of the risk theory when summating lognormal distribution laws. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2018. No. 1–2, pp. 73–80. (In Russian).

Публичное обсуждение проекта национального стандарта ГОСТ Р «Дороги автомобильные общего пользования приобретает особую актуальность. Руководство по оценке риска в течение жизненного цикла», разработано Государственной компанией «Российские автомобильные дороги» при участии специалистов Саратовского государственного технического университета им. Ю.А. Гагарина в 2017 г. Оно может быть полезно в качестве пособия для проектировщика, оценивающего риски на всем жизненном цикле автомобильной дороги. Также материал может быть полезен при реализации федеральной целевой программы «Повышение безопасности дорожного движения в 2013–2020 гг.» [1–10].

Международные соглашения Российской Федерации предусматривают оценку риска как услугу, выходящую из правоприменения Федерального закона «Об аккредитации в национальной системе аккредитации».

Согласно решению Комиссии Таможенного союза от 7 апреля 2011 г. № 621 «О Положении о порядке применения типовых схем оценки (подтверждения) соответствия требованиям технических регламентов Таможенного союза» проверка соответствия процессов и объектов технического регулирования проводится в виде добровольной сертификации и декларации соответствия. Приведем выдержку из решения Комиссии Таможенного союза.

«3. Для продукции, подлежащей государственной регистрации, преимущественной формой подтверждения соответствия является декларирование соответствия».

«5. Выбор форм и схем оценки соответствия должен осуществляться с учетом суммарного риска от недосто-

верной оценки соответствия и вреда от применения продукции, прошедшей оценку соответствия. При выборе форм и схем необходимо учитывать следующие основные факторы: степень потенциальной опасности продукции; чувствительность заданных показателей к изменению производственных и (или) эксплуатационных факторов; статус заявителя (изготовитель, уполномоченное изготовителем лицо, продавец, поставщик); адекватность степени доказательств соответствия и затрат на проведение оценки соответствия целям технического регламента».

С учетом важности темы в статье проработаны теоретические основы математического моделирования технической составляющей оценки риска для общего случая представления законов распределения.

Как нетрансформированные, так и трансформированные логнормальные распределения, описанные дифференциальным и интегральным законами, можно раскрывать при помощи функции Лапласа. Трансформация логнормального закона позволяет описать практически любое эмпирическое распределение вероятностей, а затем, применяя табулированную функцию Лапласа, выводить и использовать формулы теории риска для композиции асимметричных распределений. Такой подход оправдан потому, что многие асимметричные и меняющие форму распределения интегрируются только численными или итерационными методами [11–20].

Плотность логнормального распределения при $m_h>1$ описывается формулой:

$$f(h)=\frac{1}{\sqrt{2\cdot\pi}\cdot\lg m_h}\cdot\exp\{-(\lg h_i-\lg h_{cp})^2/[2\cdot\lg^2 m_h]\}, \quad (1)$$

где m_h – параметр распределения; h – случайная величина критического значения, а при $m_h<1$ формула плотности логнормального распределения имеет вид:

$$f(h)=\frac{1}{\sqrt{2\cdot\pi}\cdot(1+\lg m_h)}\cdot\exp\{-(\lg h_i-\lg h_{cp})^2/[2\cdot(1+\lg m_h)^2]\}. \quad (2)$$

Преобразуем плотность распределения (2) к удобной записи для интегрирования. Для этого введем в данную плотность распределения упрощающее выражение или обозначим $\lg h_i-\lg h_{cp}=\lg t_i$ и воспользуемся этой записью при выводе формул теории риска для случая, когда $m_h<1$.

Пусть плотность распределения вновь введенной величины t связана с физически измеряемой величиной h по представленной выше зависимости ($\lg t=\lg h_i-\lg h_{cp}$) и в существующих (фактических) условиях подчиняется логнормальному закону:

$$f_2(t)=\frac{1}{(1+\lg m_h)\sqrt{2\cdot\pi}}\exp\left[-\frac{\lg^2 t}{2(1+\lg m_h)^2}\right], \quad (3)$$

где t – текущее значение введенной переменной, связанное с текущим значениями фактической величины и средним значением измеряемых или вычисляемых величин выражением $\lg t=\lg h_i-\lg h_{cp}$; m_h – параметр распределения (3) функционально зависящий от среднеквадратического отклонения измеряемой (вычисляемой) величины $m_h=f(\sigma_h)$, где σ_h – среднеквадратическое отклонение параметра h.

Пусть также в результате достижения случайной величиной h критических значений (при $h=h^{kp}$) плотность распределения вероятностей параметра t^{kp} будет соответствовать логнормальному закону:

$$f_2(t^{kp})=\frac{1}{(1+\lg m_{h_{KP}})\sqrt{2\cdot\pi}}\exp\left[\frac{\lg^2 t^{kp}}{2(1+\lg m_{h_{KP}})^2}\right], \quad (4)$$

где t^{kp} – текущее значение вновь введенной критической переменной, для логарифма которого справедливо выражение $\lg t^{kp}=\lg h^{kp}-\lg h_{kp}$; $\lg h^{kp}$ – логарифм текущего значения критической переменной h^{kp}; $\lg h_{kp}$ – логарифм среднего значения той же критической переменной; $m_{h_{KP}}$ – параметр распределения вероятностей критических величин, функционально зависящий от $\sigma_{h_{KP}}$.

Воспользовавшись внутренним интегралом формулы свертки:

$$f_{t+t^{KP}}(z)=\int_{-\infty}^{\infty}f(z-t^{kp})\cdot f(t^{kp})\,dt, \text{ где } f(z-t^{kp})=f(t);$$

Получаем:

$$f(z)=\frac{1}{2\cdot\pi(1+\lg m_h)(1+\lg m_{h_{KP}})}\int_{-\infty}^{\infty}\exp\left[-\frac{(z-\lg t^{kp})^2}{2(1+\lg m_h)^2}-\frac{\lg^2 t^{kp}}{2(1+\lg m_{h_{KP}})^2}\right]\cdot d\lg t^{kp}=$$

$$=\frac{1}{2\cdot\pi(1+\lg m_h)(1+\lg m_{h_{KP}})}\int_{-\infty}^{\infty}\exp-\left(\frac{\alpha}{2}\right)d\lg t^{kp}, \quad (5)$$

где z – неизвестный случайный аргумент, тогда:

$$\alpha=\frac{(z-\lg t^{kp})^2}{(1+\lg m_h)^2}+\frac{\lg^2 t^{kp}}{(1+\lg m_{h_{KP}})^2}=\frac{1}{(1+\lg m_h)^2(1+\lg m_{h_{KP}})^2}[(z^2-2z\cdot\lg t^{kp}+\lg^2 t^{kp})(1+\lg m_{h_{KP}})^2+(1+\lg m_h)^2\cdot\lg^2 t^{kp}]=$$

$$=\frac{[z^2(1+\lg m_{h_{KP}})^2-2z(1+\lg m_{h_{KP}})^2\cdot\lg t^{kp}+(1+\lg m_{h_{KP}})^2\cdot\lg^2 t^{kp}+(1+\lg m_h)^2\cdot\lg^2 t^{kp}}{(1+\lg m_h)^2(1+\lg m_{h_{KP}})^2}=$$

$$=\frac{1}{(1+\lg m_h)^2(1+\lg m_{h_{KP}})^2}\{\lg^2 t^{kp}[(1+\lg m_{h_{KP}})^2+(1+\lg m_h)^2]-2z(1+\lg m_{h_{KP}})^2\cdot\lg t^{kp}+$$

$$+z^2(1+\lg m_{h_{KP}})^2+[z(1+\lg m_{h_{KP}})^2/\sigma_z]^2-[z(1+\lg m_{h_{KP}})^2/\sigma_z]^2\},$$

где

$$\sigma_z=1+\lg m_z=\sqrt{(1+\lg m_{h_{cp}})^2+(1+\lg m_{h_{KP}})^2}. \quad (6)$$

Выполнив несложные преобразования, находим:

$$\alpha=\frac{1}{(1+\lg m_{h_{cp}})^2+(1+\lg m_{h_{KP}})^2}[\sigma_z\cdot\lg t^{kp}-z(1+\lg m_{h_{KP}})^2/\sigma_z]^2+z^2/\sigma_z^2.$$

Подстановкой

$$u=\frac{1}{(1+\lg m_{h_{cp}})+(1+\lg m_{h_{KP}})}[\sigma_z\cdot\lg t^{kp}-z(1+\lg m_{h_{KP}})^2/\sigma_z]$$

$$du=\frac{\sigma_z}{(1+\lg m_{h_{cp}})+(1+\lg m_{h_{KP}})}\cdot d\ \lg t^{kp}$$

получаем $\alpha=u^2+z^2/\sigma_z^2$, и, следовательно, выражение (5) принимает вид:

$$f(z)=\frac{1}{\sigma_z\sqrt{2\cdot\pi}}\exp\left(-\frac{z^2}{2\cdot\sigma_z^2}\right)\cdot\frac{1}{\sqrt{2\cdot\pi}}\int_{-\infty}^{\infty}\exp\left(-\frac{u^2}{2}\right)du.$$

Так как

$$\frac{1}{\sqrt{2\cdot\pi}}\int_{-\infty}^{\infty}e^{-\frac{u^2}{2}}\cdot du=1,$$

имеем:

$$f(z)=\frac{1}{\sigma_z\sqrt{2\cdot\pi}}\exp\left(-\frac{z^2}{2\cdot\sigma_z^2}\right). \qquad (7)$$

Введенная в начале вывода формулы (7) переменная $\lg t$ в результате суммирования исходных законов распределения [см. формулы (4) и (5)] преобразована в выражение $\lg t=z=\lg h-a$, где $a=\lg h_{\text{ср}}-\lg h_{kp}$.

С учетом того, что $\sigma_z=1+\lg m_z$ [см. формулу (6)], получаем:

$$f(z)=\frac{1}{(1+\lg m_Z)\sqrt{2\cdot\pi}}\cdot\exp\left[-\frac{(\lg h-a)^2}{2(1+\lg m_Z)^2}\right]. \qquad (8)$$

Функция логнормального распределения имеет вид:

$$f(z)=\frac{1}{(1+\lg m_Z)\sqrt{2\cdot\pi}}\int_{-\infty}^{\lg h}e^{-\frac{(\lg h-a)^2}{2(1+\lg m_Z)^2}}\cdot d\ \lg h. \qquad (9)$$

При $a=\lg h_{\text{CP}}-\lg h_{KP}=\lg(h_{\text{CP}}/h_{KP})=0$ заменой переменной $u=\lg h/(1+\lg m_Z)$ и $d\ \lg h=(1+\lg m_Z)du$ получаем вероятность того, что $z<0$:

$$P(z<0)=\frac{1}{\sqrt{2\cdot\pi}}\int_{-\infty}^{u}e^{-u^2/2}\cdot du=\Phi_u(u), \qquad (10)$$

где $\Phi_u(u)$ – функция нормального распределения.

Учитывая, что риск $r=P(z>0)=1-P(z<0)$, получаем:

$$r=P(z>0)=1-\Phi_u(u).$$

По зависимости $\Phi_u(u)=0{,}5+\Phi(u)$ переходим от функции нормального распределения к функции Лапласа:

$$r=0{,}5-\Phi(u). \qquad (11)$$

При $u=\lg h/(1+\lg m_z)$ формула (11) принимает вид:

$$r=0{,}5-\Phi\left[\frac{\lg h}{(1+\lg m_Z)}\right].$$

Переменная $\lg h$ в полученном выражении может принимать разные значения и в частном случае может быть равна интервалу между математическими ожиданиями нормально распределенных логарифмов слагаемых величин $\lg h=a=\lg h_{\text{ср}}-\lg h_{kp}$.

Поэтому для искомого риска окончательно получаем:

$$r=0{,}5-\Phi\left[\frac{\lg h_{\text{CP}}-\lg h_{\text{KP}}}{(1+\lg m_Z)}\right]=$$

$$=0{,}5-\Phi\left[\frac{\lg(h_{\text{CP}}/h_{\text{KP}})}{\sqrt{(1+\lg m_{h_{\text{KP}}})^2+(1+\lg m_{h_{\text{CP}}})^2}}\right], \qquad (12)$$

где h_{CP} – среднее значение параметра в существующей ситуации, для которой приемлемое функционирование системы определяется условием $h_{\text{CP}}>>h_{\text{KP}}$; h_{KP} – критическое значение параметра, при котором риск (вероятность) отказа системы достигает 50% ($r=0{,}5$). Величину критического параметра определяют по вспомогательным формулам теории риска; $m_{h_{\text{CP}}}$ – параметр распределения вероятностей, определяемый любой зависимостью вида $m_{h_{\text{CP}}}=f(\sigma_h)$, установленной по условию согласования теоретического логнормального распределения вероятностей с эмпирическим распределением (гистограммой), где σ_h – среднеквадратическое отклонение исходного логнормального распределения переменной h в существующей ситуации; $m_{h_{\text{KP}}}$ – параметр критического распределения; $\Phi(u)$ – функция Лапласа (см. приложение 1), устанавливаемая по значению:

$$u=\frac{\lg(h_{\text{CP}}/h_{\text{KP}})}{\sqrt{(1+\lg m_{\text{CP}})^2+(1+\lg m_{\text{KP}})^2}}.$$

Условию $h_{\text{CP}}>>h_{\text{KP}}$ отвечают такие опасные параметры, распределенные по логнормальному закону, как интервалы во времени между движущимися автомобилями (так как критический временной интервал между задним и передним бамперами ведущего и ведомого автомобилей меньше приемлемых временных интервалов).

Формулы, подобные (12), можно получить и по общей формуле теории риска. Покажем это для случая, когда средние значения в распределениях удобно заменять на модальные значения, а плотности распределения вероятностей в существующих условиях $f(h)$ и в критической ситуации $f(h^{kp})$ удобно представить в виде формулы (1). Напомним, что применение формулы (1) допустимо при условии, когда параметры $m_{0\text{сущ}}=f(\sigma_{h\ \text{сущ}})$ и $m_{0kp}=f(\sigma_{h\ kp})$ суммируемых распределений больше единицы ($m_{0\text{сущ}}>1$ и $m_{0kp}>1$).

В этом случае:

$$f(h^{\text{сущ}})=\frac{1}{\sqrt{2\cdot\pi}\cdot\lg m_{0\ \text{сущ}}}\cdot$$

$$\cdot\exp\{-(\lg h_i^{\text{сущ}}-\lg h_{0\ \text{сущ}})^2/[2\cdot\lg^2 m_{0\ \text{сущ}}]\}; \qquad (13)$$

$$f(h^{kp})=\frac{1}{\sqrt{2\cdot\pi}\cdot\lg m_{0\,kp}}\cdot$$

$$\cdot\exp\{-(\lg h_i^{kp}-\lg h_{0\,kp})^2/[2\cdot\lg^2 m_{0\,kp}]\}, \qquad (14)$$

где $h_i^{\text{сущ}}$ и h_i^{kp} – значения i-й переменной в фактическом и критическом распределениях вероятностей; $h_{0\ \text{сущ}}$ и $h_{0\,kp}$ – значения модальных переменных, которые, например, в случае распределения высот (амплитуд) неровностей асфальтобетонного или цементобетонного покрытия имеют вид:

$$h_{0\ \text{сущ}}=10^{(\lg h_{\text{CP}}-\lg^2\sigma_h)}; \qquad (15)$$

$$h_{0\,kp}=10^{(\lg h_{\text{KP}}-\lg^2\sigma_{h_{kp}})}, \qquad (16)$$

где h_{CP} и h_{KP} – средние значения переменных в суммируемых распределениях (например, высот неровностей в фактическом и критическом распределениях); σ_h и $\sigma_{h_{kp}}$ – среднеквадратические отклонения суммируемых по формуле свертки величин (например, среднеквадратические отклонения фактических и критических высот неровностей).

Решая внутренний интеграл при суммировании логарифмически нормальных распределений вероятностей по формуле свертки, получаем:

$$r=1-P(z<0)=1-\frac{1}{\lg m_0\sqrt{2\cdot\pi}}\int_{-\infty}^{v}\exp\left[-\frac{(\lg h_i-a)^2}{2\cdot\lg^2 m_0}\right]dv, \quad (17)$$

где $a=\lg h_{0\,\text{сущ}}-\lg h_{0\,kp}$ – интервал между логарифмами модальных значений суммируемых величин; v – скорость движения. Формула (17) показывает, что логарифмы исследуемых величин описываются нормальным распределением; $\lg m_0=\sqrt{\lg^2 m_{0\,\text{сущ}}+\lg^2 m_{0\,kp}}$ – среднеквадратическое отклонение суммарного распределения.

Заменой переменной $u=(\lg h-a)/\lg m_0$ при $a=0$ и $d\lg h=\lg m_0\cdot du$ на основе функции (5) получаем риск или вероятность нежелательного события в виде:

$$r=1-P(Z<0)=1-\frac{1}{\sqrt{2\cdot\pi}}\int_{-\infty}^{u}e^{-u^2/2}\cdot du=1-\Phi_u(u). \quad (18)$$

Используя зависимость $\Phi_u(u)=0{,}5+\Phi(u)$, переходим от функции нормального распределения $\Phi_u(u)$ к функции Лапласа $\Phi(u)$:

$$r=1-\Phi_u(u)=1-[0{,}5+\Phi(u)]=0{,}5-\Phi(u),$$

т. е. получаем формулу теории риска в виде (11).

При $u=\lg h/\lg m_0$, устанавливаем:

$$r=0{,}5-\Phi\left[\frac{\lg h}{\lg m_0}\right]=0{,}5-\Phi\left[\frac{\lg h}{\sqrt{\lg^2 m_{0\,\text{сущ}}+\lg^2 m_{0\,kp}}}\right].$$

В частном случае при $\lg h=a=\lg h_{0\,\text{сущ}}-\lg h_{0\,kp}$ окончательно получаем формулу теории риска для случая, когда в качестве известных (определенных) величин выступают не средние значения ($h_{\text{СР}}$ и $h_{\text{КР}}$) исследуемых переменных ($h^{\text{сущ}}$ и h^{kp}), а их модальные значения ($h_{0\,\text{сущ}}$ и $h_{0\,kp}$):

$$r=0{,}5-\Phi\left[\frac{\lg h_{0\,\text{сущ}}-\lg h_{0\,kp}}{\sqrt{\lg^2 m_{0\,\text{сущ}}+\lg^2 m_{0\,kp}}}\right], \quad (19)$$

где $h_{0\,\text{сущ}}$ – модальное значение параметра в существующей ситуации, для которой нормальное функционирование системы определяется условием $h_{0\,\text{сущ}}>>h_{0\,kp}$; $h_{0\,kp}$ – критическое значение модального параметра, при достижении которого ($h_{0\,\text{сущ}}=h_{0\,kp}$) риск (вероятность) отказа системы равен 50% ($r=0{,}5$); $m_{0\,\text{сущ}}$ – параметр распределения вероятностей, определяемый выражением $m_{0\,\text{сущ}}=f(\sigma_h)$, которое получают по условию согласования теоретического логнормального распределения вероятностей с эмпирическим распределением (гистограммой), где σ_h – среднеквадратическое отклонение исходного логнормального распределения переменной h в существующей ситуации; $m_{0\,kp}$ – параметр критического распределения; $\Phi(u)$ – функция Лапласа, устанавливаемая по значению:

$$u=\frac{\lg(h_{0\,\text{сущ}}/h_{0\,kp})}{\sqrt{\lg^2 m_{0\,\text{сущ}}+\lg^2 m_{0\,kp}}}.$$

Как уже отмечалось, формулой (19) можно воспользоваться только в том случае, когда соблюдаются условия $m_{h_{\text{СР}}}>1$ и $m_{h_{\text{КР}}}>1$.

Подобное решение можно получить и через средние значения переменных в суммируемых плотностях распределения вероятностей, а результаты расчета риска по ним будут такими же, как по формуле (18).

На рис. 1 (I, II) показано одно из возможных положений фактического логнормального закона распределения вероятностей $f(h^{\text{сущ}})$ относительно стационарного положения критического логнормального распределения вероятностей $f(h^{kp})$ (II) и показано как логнормальные распределения вероятностей суммируемых параметров описываются (I) суммарным нормальным распределением логарифмов $f(\lg h)$ этих же параметров.

Как уже отмечалось, формулы (13) и (19) описывают риск возникновения нежелательного события (вероятность отказа) для систем, хорошо функционирующих при $h_{\text{СР}}>>h_{\text{КР}}$ или $h_{0\,\text{сущ}}>>h_{0\,kp}$, но данные решения применимы для скошенного распределения вероятностей с положительной асимметрией. При этом применимость формулы (19) ограничена условием $m_0>1$, для фактического и для критического распределений. Формулы (13) и (19) дают одинаковые результаты расчета, если при подобранных значениях m и m_0 теоретические распределения вероятностей хорошо согласуются с эмпирическим распределением.

Анализ формул (13) и (19) показывает, что при уменьшении опасного параметра $h_{\text{СР}}$ или $h_{0\,\text{сущ}}$ (например, при уменьшении интервала во времени между движущимися друг за другом автомобилями) риск возникновения нежелательного события (например, риск наезда на впереди идущий автомобиль) увеличивается. Если параметр $h_{\text{СР}}$ или $h_{0\,\text{сущ}}$ уменьшается до равенства с параметром $h_{\text{КР}}$ или $h_{0\,kp}$ ($h_{\text{СР}}=h_{\text{КР}}$ или $h_{0\,\text{сущ}}=h_{0\,kp}$), то по формулам (13) и (19) устанавливают, что $r=0{,}5$.

При дальнейшем уменьшении параметров $h_{\text{СР}}$ или $h_{0\,\text{сущ}}$ возникает ситуация, когда $h_{\text{СР}}<h_{\text{КР}}$ или $h_{0\,\text{сущ}}<h_{0\,kp}$, а учитывая, что функция Лапласа $\Phi(-u)=-\Phi(u)$ нечетная, по формулам (13) и (19) устанавливают, что риск находится в пределах $0{,}5<r<1$. В случае, когда $h_{\text{СР}}<<h_{\text{КР}}$ или $h_{0\,\text{сущ}}<<h_{0\,kp}$, риск r, определяемый по формулам (13) и (19), стремится к единице.

Как уже отмечалось, в дорожном деле, как и в других областях знаний, встречаются системы, которые хорошо функционируют при $h_{\text{СР}}<<h_{\text{КР}}$. В таких системах с увеличением параметра $h_{\text{СР}}$ увеличивается риск (вероятность) отказа системы. Например, увеличение риска поломки ходовых частей автомобиля возникает при увеличении высот неровностей на покрытии дороги. В этом случае критическая величина неровностей больше приемлемых величин. Вывод формул, пригодных для оценки опасности ситуаций в системах, требующих выполнения условия $h_{\text{СР}}<<h_{\text{КР}}$, такой же, как вывод формул (13) и (19), а конечный вид формул следующий (рис. 1).

При значениях параметров $m_{h_{\text{СР}}}>0{,}1$ и $m_{h_{\text{КР}}}>0{,}1$:

$$r=0{,}5-\Phi\left[\frac{\lg h_{\text{КР}}-\lg h_{\text{СР}}}{(1+\lg m_Z)}\right]=$$

$$=0{,}5-\Phi\left[\frac{\lg(h_{\text{КР}}/h_{\text{СР}})}{\sqrt{(1+\lg m_{h_{\text{КР}}})^2+(1+\lg m_{h_{\text{СР}}})^2}}\right], \quad (20)$$

где $h_{\text{СР}}$ – среднее значение параметра в существующей ситуации, для которой нормальное функционирование системы определяется условием $h_{\text{СР}}<<h_{\text{КР}}$; $h_{\text{КР}}$ – критическое значение параметра, при котором риск (вероятность) отказа системы достигает 50% ($r=0{,}5$); $m_{h_{\text{СР}}}$ – параметр распределения, определяемый любой зависимостью вида $m_{h_{\text{СР}}}=f(\sigma_h)$, при которой теоретическое логнормальное распределение согласуется с эмпирическим распределением (гистограммой). При этом σ_h – среднеквадратическое отклонение исходного логнормального распределения переменной h в существующих условиях (или в существующей ситуации); $m_{h_{\text{КР}}}$ – параметр критического распределения; $\Phi(u)$ – функция Лапласа, устанавливаемая по значению:

$$u=\frac{\lg h_{\text{КР}}-\lg h_{\text{СР}}}{\sqrt{(1+\lg m_{h_{\text{КР}}})^2+(1+\lg m_{h_{\text{СР}}})^2}}.$$

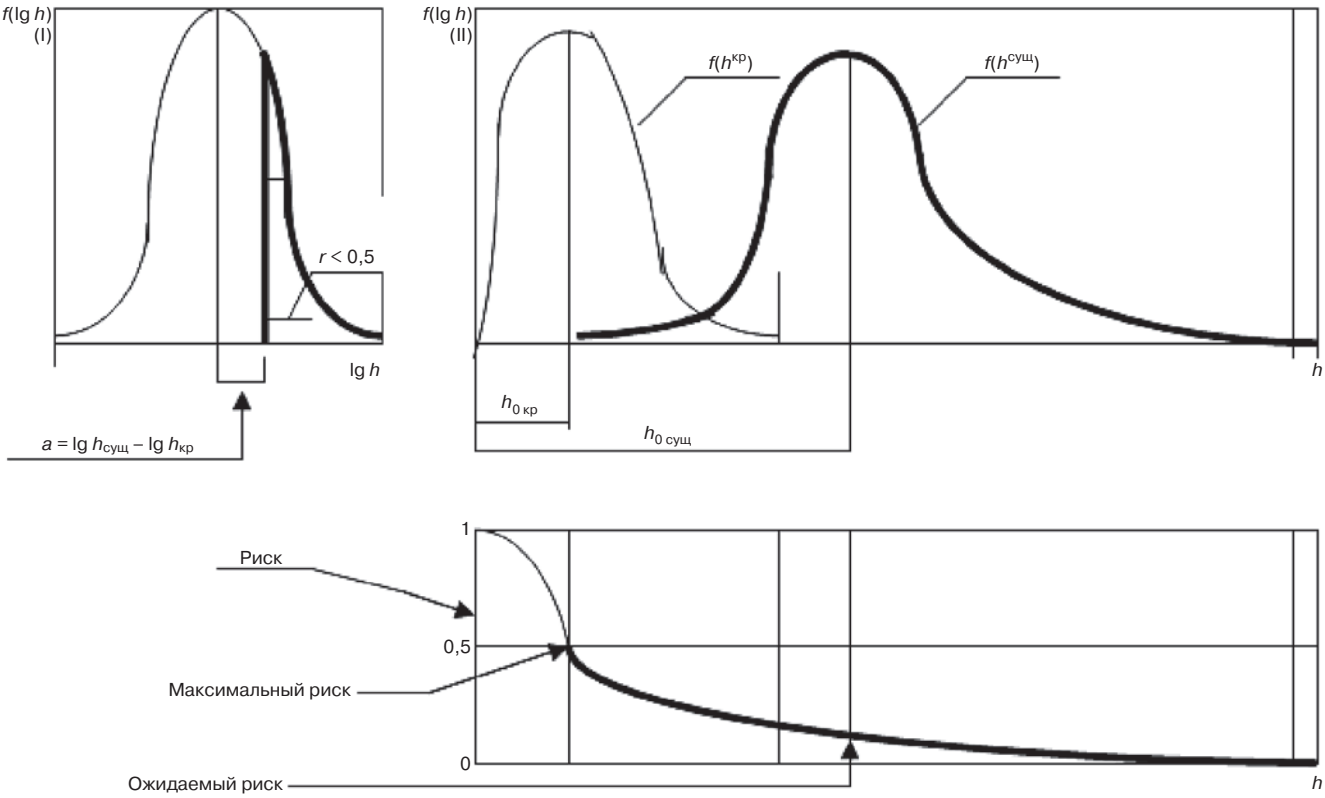


Рис. 1. Область риска по суммарному нормальному закону распределения вероятностей для логарифмов суммируемых величин (I) при возможном положении исходных логнормальных законов распределения вероятностей фактической и критической величин (II): ——— – область распределения фактического параметра и фактического риска

При значениях параметров $m_{0\,\text{сущ}}>1$ и $m_{0kp}>1$:

$$r=0{,}5-\Phi\left[\frac{\lg h_{0\,kp}-\lg h_{0\,\text{сущ}}}{\sqrt{\lg^2 m_{0\,kp}+\lg^2 m_{0\,\text{сущ}}}}\right], \qquad (21)$$

где $h_{0\,\text{сущ}}$ – модальное значение параметра в существующей ситуации, для которой нормальное функционирование системы определяется условием $h_{0\,\text{сущ}} << h_{0\,kp}$; $h_{0\,kp}$ – критическое значение модального параметра, при увеличении до которого моды фактического распределения $h_{0\,\text{сущ}}$ (т. е. при $h_{0\,\text{сущ}} = h_{0\,kp}$) риск (вероятность) отказа системы равен 50% ($r = 0{,}5$); $m_{0\,\text{сущ}}$ – параметр распределения вероятностей, определяемый выражением $m_{0\,\text{сущ}} = f(\sigma_h)$, которое получают по условию согласования теоретического логнормального распределения вероятностей с эмпирическим распределением (гистограммой). Причем σ_h – среднеквадратическое отклонение исходного логнормального распределения переменной h в существующей ситуации; $m_{0\,kp}$ – параметр критического распределения; $\Phi(u)$ – функция Лапласа, устанавливаемая по значению:

$$u=\frac{\lg\left(h_{0\,kp}/h_{0\,\text{сущ}}\right)}{\sqrt{\lg^2 m_{0\,kp}+\lg^2 m_{0\,\text{сущ}}}}.$$

Формулы, подобные формулам (1), (2), можно получить для любых логарифмов, например натуральных. Для подтверждения уникальности этих формул, положенных в основу вывода формул теории риска (19) – (21), покажем пример использования функции Лапласа для логарифмически нормального распределения.

Оценка риска столкновения автомобилей при распределении интервалов во времени по логнормальному закону с использованием функции Лапласа.

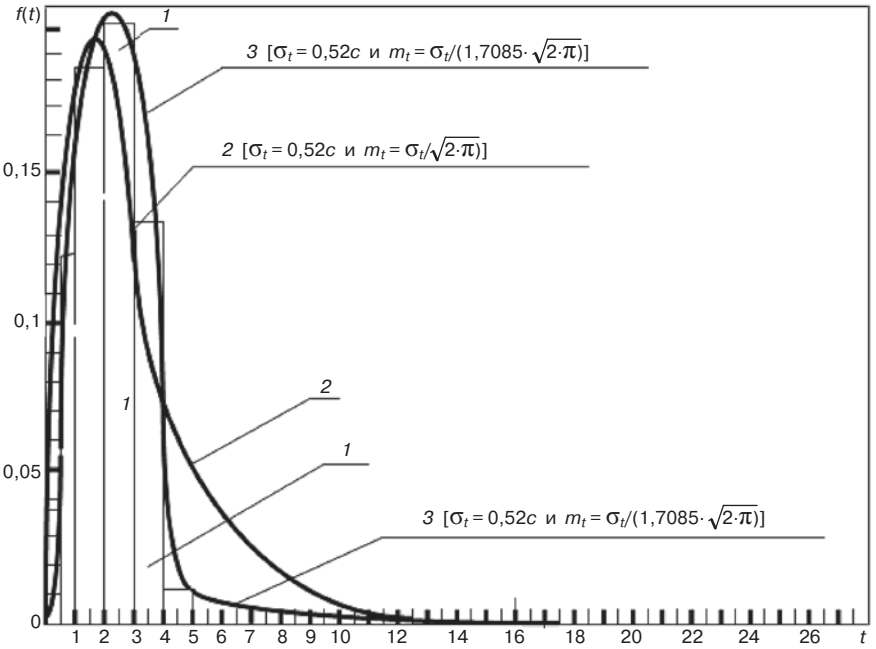


Рис. 2. Гистограмма эмпирического распределения (*1*) интервалов во времени между автомобилями в отдельных пачках параметрами $t_{ср}$=251*c*, σ_t=0,52*c* и описание ее нетрансформированным (*2*) и трансформированным (*3*) логнормальными распределениями с теми же параметрами

Выполним сравнение результатов расчета вероятностей, установленных по интегральной функции логнормального распределения:

$$F(t)=\frac{1}{\sqrt{2\cdot\pi}\,(1+\lg m)}\int_{-\infty}^{\lg t} e^{-(\lg t-\lg t_{CP})^2/[2(1+\lg m)^2]}\cdot d\,\lg t \quad (22)$$

и по формуле, основанной на функции Лапласа:

$$P(t_1<T<t_2)=\Phi\left[\frac{\lg t_2-\lg t_{CP}}{1+\lg m}\right]-\Phi\left[\frac{\lg t_1-\lg t_{CP}}{1+\lg m}\right]. \quad (23)$$

При этом заметим, что интегральная функция логнормального распределения (22) основана на плотности (12), которая отличается от классического вида плотности логарифмически нормального распределения:

$$f(t)=\frac{1}{\sigma\cdot t\sqrt{2\cdot\pi}}\,e^{-(\lg t-M)^2/[2\sigma^2]}. \quad (24)$$

Сравнительные расчеты по формулам (22) и (23) выполним при следующих исходных данных, представляющих собой интервалы во времени между движущимися автомобилями: t_{cp} = 2,51с; σ_t = 0,52; lg t_{cp} = lg 2,51 = 0,39967. Форма логнормального закона (2) в данном примере не трансформирована под гистограмму распределения интервалов во времени между задним и передним бамперами автомобилей (см. гистограмму и кривую *2* на рис. 2), т. е. параметр $m=\sigma_t/(2\pi)^{1/2}$ = 0,52/$(2\cdot3,14)^{1/2}$ = 0,2075 применяем без поправочного коэффициента (1,7085).

Последовательность расчета по формулам (22) и (23):

1. Представляем интегральную функцию (22) двенадцатью разрядами и назначаем по пять текущих значений переменной *t* в пределах каждого разряда:

t_0 = 0,04; t_1 = 0,1; t_2 = 0,2; t_3 = 0,3; t_4 = 0,4.
t_0 = 0,4; t_1 = 0,5; t_2 = 0,6; t_3 = 0,7; t_4 = 0,8.
t_0 = 0,8; t_1 = 0,9; t_2 = 1; t_3 = 1,1; t_4 = 1,2.
t_0 = 1,2; t_1 = 1,3; t_2 = 1,4; t_3 = 1,5; t_4 = 1,6.
t_0 = 1,6; t_1 = 1,7; t_2 = 1,8; t_3 = 1,9; t_4 = 2.
t_0 = 2; t_1 = 2,1; t_2 = 2,2; t_3 = 2,3; t_4 = 2,4.
t_0 = 2,4; t_1 = 2,5; t_2 = 2,6; t_3 = 2,7; t_4 = 2,8.
t_0 = 2,8; t_1 = 3,2; t_2 = 3,6; t_3 = 4; t_4 = 4,4.
t_0 = 4,4; t_1 = 5; t_2 = 5,6; t_3 = 6,2; t_4 = 6,8.
t_0 = 6,8; t_1 = 7,6; t_2 = 8,4; t_3 = 9,2; t_4 = 10.
t_0 = 10; t_1 = 12; t_2 = 14; t_3 = 16; t_4 = 18.
t_0 = 18; t_1 = 19; t_2 = 20; t_3 = 21; t_4 = 22.

2. По формуле (22) определяем пять значений ординат y_i для первого разряда (на интервале от t_0 = 0,04 до t_4 = 0,4):

$$y_i=\frac{1}{\sqrt{2\cdot\pi}\,(1+\lg m)}\,e^{-(\lg t-\lg t_{CP})^2/[2(1+\lg m)^2]}=$$

$$=\frac{1}{\sqrt{2\cdot3,14}\,(1+\lg 0,2075)}\cdot e^{-(\lg t_i-\lg 2,51)^2/[2(1+\lg 0,2075)^2]}=$$

$$=\frac{1}{0,79444}\cdot e^{-(\lg t_i-0,399674)^2/0,20100}=$$

Получили: при t_0 = 0,04 $y_0=1,31\cdot10^{-7}$;
t_1 = 0,1 $y_1=7,36\cdot10^{-5}$;
t_2 = 0,2 y_2 = 0,0031;
t_3 = 0,3 y_3 = 0,0182
t_4 = 0,4 y_4 = 0,0531.

3. По формуле Симпсона определяем вероятность логнормального распределения (22) на интервале *T* от t_0 = 0,04 до t_4 = 0,4:

$$P_i=\frac{\lg t_4-\lg t_0}{12}[(y_0+y_4)+2\cdot y_2+4\cdot(y_1+y_3)]=$$

$$=\frac{-0,39794-(-1,39794)}{12}\cdot[1,31\cdot10^{-7}+0,0531+2\cdot0,031+$$

$$+4(7,36\cdot10^{-5}+0,0182)]=0,08333\cdot0,1879=0,016.$$

4. По формуле (23), основанной на функции Лапласа, определяем значение той же вероятности:

$$P(t_0<T<t_4)=\Phi\left[\frac{\lg t_4-\lg t_{CP}}{1+\lg m}\right]-\Phi\left[\frac{\lg t_0-\lg t_{CP}}{1+\lg m}\right]=$$

$$=\Phi\left[\frac{\lg 0,4-\lg 2,51}{1+\lg 0,2075}\right]-\Phi\left[\frac{\lg 0,4-\lg 2,51}{1+\lg 0,2075}\right]=$$

$$=\Phi\left[\frac{-0,39794-0,39967}{0,31702}\right]-\Phi\left[\frac{-0,39794-0,39967}{0,31702}\right]=$$

$$=\Phi(-2,52)+\Phi(5,67)=-0,4941+0,5=0,006.$$

Следовательно, вероятности использования водителями интервала между автомобилями от t_0 = 0,04 до t_4 = 0,4с,

Разряд	t_0	t_4	Значение вероятности по формуле:		Расхождение
			(22)	(23)	
1	0,04	0,4	0,016	0,006	0,01
2	0,4	0,8	0,058	0,052	0,006
3	0,8	1,2	0,1	0,098	0,002
4	1,2	1,6	0,114	0,112	0,002
5	1,6	2	0,11	0,107	0,003
6	2	2,4	0,098	0,098	0
7	2,4	2,8	0,084	0,085	0,001
8	2,8	4,4	0,213	0,223	0,01
9	4,4	6,8	0,13	0,136	0,006
10	6,8	10	0,051	0,056	0,005
11	10	14	0,016	0,02	0,004
12	14	18	0,01	0,007	0,003
			∑P = 1	∑P =1	

установленные по формуле (22) и функции Лапласа, имеют расхождение, равное 0,01 (0,016 – 0,006).

Аналогичными расчетами было установлено, что вероятности использования водителями всех интервалов от 0,4 до 1,6с не равны нулю и отражают плотность распределения, которая не описывает гистограмму. Опустим эти расчеты как мало информационные, а результаты вычислений вероятностей на малых интервалах покажем в таблице.

5. Выполняем расчеты вероятностей в пятом разряде интервалов:

$$t_0 = 1{,}6;\ t_1 = 1{,}7;\ t_2 = 1{,}8;\ t_3 = 1{,}9;\ t_4 = 2.$$

По формуле (22) получаем:

$$\frac{1}{0{,}79444} \cdot e^{-(\lg t_i - 0{,}399674)^2/0{,}20100}$$

Получили: при $t_0 = 1{,}6$ $y_0 = 1{,}04067$;
$t_1 = 1{,}7$ $y_1 = 1{,}0916$;
$t_2 = 1{,}8$ $y_2 = 1{,}13471$;
$t_3 = 1{,}9$ $y_3 = 1{,}17043$;
$t_4 = 2$ $y_4 = 1{,}19926$.

По формуле Симпсона определяем вероятность логнормального распределения (22) на интервале T от $t_0 = 1{,}6$ до $t_4 = 2$:

$$P_i = \frac{\lg t_4 - \lg t_0}{12}[(y_0 + y_4) + 2 \cdot y_2 + 4 \cdot (y_1 + y_3)] =$$

$$= \frac{0{,}30103 - 0{,}20412}{12} \cdot [1{,}04067 + 1{,}19926 + 2 \cdot 1{,}13471 +$$

$$+ 4(1{,}0916 + 1{,}17043)] = 0{,}0081 \cdot 13{,}55747 = 0{,}11.$$

По формуле (23) находим то же значение вероятности на интервале от $t_0 = 1{,}6$ до $t_4 = 2$:

$$P(t_0 < T < t_4) = \Phi\left[\frac{\lg t_4 - \lg t_{CP}}{1 + \lg m}\right] - \Phi\left[\frac{\lg t_0 - \lg t_{CP}}{1 + \lg m}\right] =$$

$$= \Phi\left[\frac{\lg 2 - \lg 2{,}51}{1 + \lg 0{,}2075}\right] - \Phi\left[\frac{\lg 1{,}6 - \lg 2{,}51}{1 + \lg 0{,}2075}\right] =$$

$$= \Phi\left[\frac{-0{,}30103 - 0{,}39967}{0{,}31702}\right] - \Phi\left[\frac{-0{,}20412 - 0{,}39967}{0{,}31702}\right] =$$

$$= \Phi(-0{,}31) + \Phi(0{,}62) = -0{,}122 + 0{,}229 = 0{,}107.$$

Расхождение вероятностей в пятом разряде (на интервале от $t_0 = 1{,}6$ до $t_4 = 2$) составило 0,003 (0,11 – 0,107).

Результаты расчета вероятностей по всем разрядам и рассчитанных по формулам (22) и (23) сведены в таблицу.

Выводы.

1. Нетрансформированные логнормальные распределения, описанные дифференциальным (2) и интегральным (22) законами, можно раскрывать при помощи функции Лапласа, представленной в виде формулы (23).
2. Данный вид формул логнормального распределения обладает замечательным преимуществом перед классическим видом этого распределения (24), так как позволяет осуществлять свертку исходных логарифмически нормальных законов при выводе формул теории риска с использованием табулированной функции Лапласа.
3. Плотность распределения вероятностей (24) и ее функцию $F(t)$ невозможно раскрыть при помощи формулы (23). Наличие двух переменных в формуле (24) не позволяет табулировать данную функцию и затрудняет суммирование (интегрирование) таких функций по формуле свертки. Поэтому классический вид логнормального распределения авторами не используется.

Список литературы

1. Челпанов И.Б., Евтеева С.М., Талалай В.В., Кочетков А.В., Юшков Б.С. Стандартизация испытаний строительных, дорожных материалов и изделий // *Транспорт. Транспортные сооружения. Экология*. 2011. № 2. С. 57–68.
2. Кочетков А.В., Васильев Ю.Э., Каменев В.В., Шляфер В.Л. Статистические методы организации контроля качества при производстве дорожно-строительных материалов // *Качество. Инновации. Образование*. 2011. № 5 (72). С. 46–51.
3. Аржанухина С.П., Сухов А.А., Кочетков А.В., Янковский Л.В. Организационно-экономический механизм инновационной деятельности дорожного хозяйства // *Инновационный Вестник Регион*. 2012. № 4. С. 40–45.
4. Кочетков А.В., Янковский Л.В. Перспективы развития инновационной деятельности в дорожном хозяйстве // *Инновационный транспорт*. 2014. № 1 (11). С. 42–45.
5. Аржанухина С.П., Кочетков А.В., Козин А.С., Стрижевский Д.А. Нормативное и технологическое развитие инновационной деятельности дорожного хозяйства // *Интернет-журнал Науковедение*. 2012. № 4 (13). С. 69.
6. Кочетков А.В., Янковский Л.В., Кокодеева Н.Е., Валиев Ш.Н. Проектирование легких насыпей на слабых основаниях с применением геокомпозиционных материалов для строительства транспортных сооружений // *Строительные материалы*. 2015. № 11. С. 33–37.

References

1. Chelpanov I.B., Evteeva S.M., Talalay V.V., Kochetkov A.V., Yushkov B.S. Standardization of test construction, road materials and products. *Transport. Transportnye sooruzheniya. Ekologiya*. 2011. No. 2, pp. 57–68. (In Russian).
2. Kochetkov V.A., Vasiliev Y.E., Kamenev V.V., Shlyafer V.L. Statistical methods for organization of quality control in the production of road construction materials. *Kachestvo. Innovatsii. Obrazovanie*. 2011. No. 5(72), pp. 46–51. (In Russian).
3. Arzhanuhin S.P., Sukhov A.A., Kochetkov A.V., Yankovsky L.V. Organizational-economic mechanism of innovative activity of road management. *Innovatsionnyi Vestnik Region*. 2012. No. 4, pp. 40–45. (In Russian).
4. Kochetkov A.V., Yankovsky L.V. Prospects of development of innovative activity in the road sector. *Innovatsionnyi transport*. 2014. No. 1 (11), pp. 42–45. (In Russian).
5. Arzhanuhin S. P., Kochetkov A. V., Kozin S. A., Soviet physics D. A. Regulatory and technological innovative development of road management. *Internet Journal Naukovedenie*. 2012. No. 4 (13), p. 69. (In Russian).
6. Kochetkov A.V., Yankovsky L.V., Kolodeeva N.E. Valiev Sh.N. Design of lightweight mounds on weak bases with the use of geo-composite materials for construction of transport structures. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2015. No. 11, pp. 33–37. (In Russian).
7. Valiyev Sh.N., Kokodeeva N.E., Karpeev S.V., Kochetkov A.V. Main directions of improvement of tech-

7. Валиев Ш.Н., Кокодеева Н.Е., Карпеев С.В., Кочетков А.В. Основные направления совершенствования технического регламента таможенного союза «Безопасность автомобильных дорог» // *Строительные материалы*. 2016. № 3. С. 56–60.
8. Валиев Ш.Н., Кокодеева Н.Е., Кочетков А.В., Янковский Л.В. Моделирование риска возникновения дорожно-транспортных происшествий с учетом вариативности макрошероховатости покрытий проезжей части на автомобильных дорогах и мостовых сооружениях // *Строительные материалы*. 2016. № 5. С. 22–26.
9. Кочетков А.В., Гладков В.Ю., Немчинов Д.М. Проектирование структуры информационного обеспечения системы менеджмента качества дорожного хозяйства // *Интернет-журнал Науковедение*. 2013. № 3 (16). С. 72.
10. Кокодеева Н.Е., Талалай В.В., Кочетков А.В., Аржанухина С.П., Янковский Л.В. Методологические основы оценки технических рисков // *Вестник Волгоградского государственного архитектурно-строительного университета. Серия: Строительство и архитектура*. 2012. № 28. С. 126–134.
11. Столяров В.В., Немчинов Д.М., Гусев В.А., Щеголева Н.В. Математическая модель транспортного потока, основанная на микроскопической теории «следования за лидером» // *Дороги и мосты*. 2016. № 34. С. 20.
12. Столяров В.В., Щеголева Н.В.Некоторые исторические рубежи развития теории риска (от зарождения до наших дней) // *Транспортные сооружения*. 2016. Т. 3. № 3. С. 4.
13. Столяров В.В., Щеголева Н.В. О границах применимости нормального закона распределения вместо биноминального распределения при статистической обработке дискретных целочисленных величин // *Транспортные сооружения*. 2016. Т. 3. № 3. С. 5.
14. Муравьева Н.А., Столяров В.В. Оценка влияния дорожных условий на механизм дорожно-транспортных происшествий // *Альтернативные источники энергии в транспортно-технологическом комплексе: проблемы и перспективы рационального использования*. 2016. Т. 3. № 3 (6). С. 330–334.
15. Столяров В.В., Щеголева Н.В. Примеры расчета вероятностей при обработке дискретных данных по нормальному и биноминальному распределению // *Транспортные сооружения*. 2016. Т. 3. № 3. С. 6.
16. Столяров В.В., Бажанов А.П. Совершенствование методов применения принципов технического регулирования в дорожной деятельности: Монография. Пенза: ПГАСУ, 2014. 211 с.
17. Катасонов М.В., Лескин А.И., Кочетков А.В., Сыроежкина М.А., Щеголева Н.В., Задворнов В.Ю. Математическая модель прогнозирования аварийности дорожного движения на сети автомобильных дорог и в местах концентрации дорожно-транспортных происшествий // *Интернет-журнал Науковедение*. 2017. Т. 9. № 1 (38). С. 33.
18. Васильев Ю.Э., Валиев Ш.Н., Щеголева Н.В. и др. Оценка технических рисков в техническом регулировании дорожного хозяйства. М.: Издательство МАДИ, 2017. 295 с.
19. Столяров В.В., Щеголева Н.В., Кочетков А.В. Определение входных параметров для математических моделей оценки риска потери информации // *Грузовик*. 2016. № 11. С. 40–44.
20. Столяров В.В., Щеголева Н.В., Валиев Ш.Н., Кочетков А.В. Методические подходы совершенствования нормативного обеспечения технического регулирования дорожного хозяйства с учетом теории риска // *Грузовик*. 2016. № 7. С. 45–48.

nical regulations of the customs union «Safety of Highways». *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2016. No. 3, pp. 56–60. (In Russian).
8. Valiyev Sh.N., Kokodeeva N.E., Kochetkov A.V., Yankovsky L.V. Simulation of risk of traffic accidents occurrence with due regard for variability of macro-roughness of pavements of traffic way on highways and bridge constructions. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materialy]. 2016. No. 5, pp. 22–26. (In Russian).
9. Kochetkov A.V., Gladkov V.U., Nemchinov D.M. Designing the structure of information support for the quality management system of road facilities. *Internet Journal Naukovedenie*. 2013. No. 3 (16), p. 72. (In Russian).
10. Kolodeeva N.E. Talalay V.V., Kochetkov A.V., Arzhanuhin S.P., Yankovskiy L.V. Methodological bases of assessment of technical risks. *Vestnik Volgogradskogo gosudarstvennogo arkhitekturno-stroitel'nogo universiteta. Seriya: Stroitel'stvo i arkhitektura*. 2012. No. 28, pp. 126–134. (In Russian).
11. Stolyarov V.V., Nemchinov D.M., Gusev V.A., Shchegoleva N.V. Mathematical model of traffic flow based on a microscopic theory of «follow the leader». *Dorogi i mosty*. 2016. No. 34, p. 20. (In Russian).
12. Stolyarov V.V., Shchegoleva N.V. Some historical milestones in the development of the theory of risk (from inception to present day). *Transportnye sooruzheniya*. 2016. Vol. 3. No. 3, p. 4. (In Russian).
13. Stolyarov V.V., Shchegoleva N.V. Of the limits of applicability of the normal distribution instead of the binomial distribution in the statistical treatment of discrete integer values. *Transportnye sooruzheniya*. 2016. Vol. 3. No. 3, pp. 5. (In Russian).
14. Muraviev N.A. Stolyarov V.V. Assessment of influence of road conditions on the mechanism of road accidents. *Al'ternativnye istochniki energii v transportno-tekhnologicheskom komplekse: problemy i perspektivy ratsional'nogo ispol'zovaniya*. 2016. Vol. 3. No. 3 (6), pp. 330–334. (In Russian).
15. Stolyarov V.V., Shchegoleva N.V. Examples of calculation of the probabilities in the processing of discrete data on the normal and binomial distribution. *Transportnye sooruzheniya*. 2016. Vol. 3. No. 3, p. 6.
16. Stolyarov V.V., Bazhanov A.P. Sovershenstvovanie metodov primeneniya printsipov tekhnicheskogo regulirovaniya v dorozhnoi deyatel'nosti. Monografiya. [Improvement of the methods of applying the principles of technical regulation in road activities. Monograph]. Penza: Scientific. 2014. 211 p.
17. Katasonov M.V., Lesquin A.I., Kochetkov A.V., Sysoikina M.A., Shchegoleva N.V., Zadvornov V.Y. Mathematical model for predicting road traffic accidents on the roads and in places of concentration of road accidents. *Internet Journal Naukovedenie*. 2017. Vol. 9. No. 1 (38), pp. 33. (In Russian).
18. Vasil'ev Yu.E., Valiev Sh.N., Shchegoleva N.V. and all. Otsenka tekhnicheskikh riskov v tekhnicheskom regulirovanii dorozhnogo khozyaistva [Assessment of technical risks in the technical regulation of road facilities]. Moscow: Publishing house of the MADI. 2017. 295 p.
19. Stolyarov V.V., Shchegoleva N.V. Kochetkov A.V. Determination of input parameters for mathematical models to evaluate the risk of information loss. *Gruzovik*. 2016. No. 11, pp. 40–44. (In Russian).
20. Stolyarov V.V., Shchegoleva N.V. Valiev Sh.N., Kochetkov A.V. Methodical approaches to the improvement of the regulatory framework for technical regulation of the road sector, taking into account the theory of risk. *Gruzovik*. 2016. No. 7, pp. 45–48. (In Russian).

УДК 624.153

Н.С. СОКОЛОВ[1,2], канд. техн. наук, директор (forstnpf@mail.ru, ns_sokolov@mail.ru)

[1] ООО НПФ «ФОРСТ» (428000, Чувашская Республика, г. Чебоксары, ул. Калинина, 109а)
[2] Чувашский государственный университет им. И.Н. Ульянова
(428015, Чувашская Республика, г. Чебоксары, Московский пр., 15)

Технология обеспечения устойчивости ограждения котлована

При строительстве зданий и сооружений на неустойчивых склонах возникает необходимость разработки геотехнических технологий, обеспечивающих их устойчивость. Кроме того, должны быть разработаны геотехнические приемы обеспечения безопасной эксплуатации существующих объектов, возведенных на них. Как правило, устройство любого котлована влечет возникновение дополнительных усилий, уменьшающих устойчивость склонов. Задача обеспечения устойчивости стенок котлована совместно с нагрузками на его бровках, а также общей устойчивости склона в целом является актуальной задачей современного геотехнического строительства. Приведена технологическая последовательность изготовления грунтовых анкеров электроразрядной технологии (ЭРТ) и цементации скважины грунтового анкера; программа электроразрядной обработки скважины, заполненной цементным раствором; производства бетонных работ при отрицательной температуре.

Ключевые слова: грунтовый анкер ЭРТ; цементирующий раствор; электроразрядная технология (ЭРТ технология); горизонтальные перемещения, генератор импульсных токов (ГИТ), инженерно-геологический элемент (ИГЭ).

Для цитирования: Соколов Н.С. Технология обеспечения устойчивости ограждения котлована // *Строительные материалы.* 2017. № 12. С. 81–90.

N.S. SOKOLOV[1,2], Candidate of Sciences (Engineering), Director (forstnpf@mail.ru, ns_sokolov@mail.ru)
[1] OOO NPF «FORST» (109a, Kalinina Street, 428000, Cheboksary, Russian Federation)
[2] I.N. Ulianov Chuvash State University (15, Moskovskiy pr., 428015, Cheboksary, Russian Federation)

Technology for Ensuring the Stability of Excavation Shoring

When constructing buildings and structures on unstable slopes, it becomes necessary to develop geotechnical technologies that ensure their stability. In addition, geotechnical methods should be developed to ensure the safe operation of existing facilities built on them. As a rule, the opening of any excavation pit entails the emergence of additional efforts that reduce the stability of slopes. The task of ensuring the stability of the pit walls together with the loads on its edges, as well as the general stability of the slope as a whole is a relevant task of modern geotechnical construction. The technological sequence of making the ground anchorage of electric-discharge technology (EDT) and cementation of the borehole of ground anchorage; the program of electric-discharge treatment of the borehole filled with cement solution; execution of concrete works at negative temperature are presented.

Keywords: ground anchorage-EDT; cementing solution; electric-discharge technology (EDT technology); horizontal displacements, generator of pulse current (GPC), engineering-geological element (EGE).

For citation: Sokolov N.S. Technology for ensuring the stability of excavation shoring. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2017. No. 12, pp. 81–90. (In Russian).

Освоение подземного пространства требует разработки геотехнических мероприятий, предусматривающих безаварийность эксплуатации зданий и сооружений, дислоцированных в зоне геотехнического влияния [1–8]. С учетом этого в абсолютном большинстве случаев возникает необходимость создания и освоения специальных геотехнических технологий, расчет и проектирование которых основаны на использовании современных компьютерных программ.

Ниже в статье рассматривается случай из геотехнической практики строительства объекта на оползневом склоне. В административном отношении участок строительства расположен в центральной части г. Чебоксары. В геоморфологическом отношении это пологий денудационно-аккумулятивный склон долины р. Кайбулка, осложненный погребенными балками и сильноветвящейся овражно-балочной системой с постоянными безымянными водотоками. Абсолютные отметки поверхности земли в пределах участка изменяются от 129,1 до 137,5 м (рис. 1).

Геолого-литологическое строение участка характеризуется инженерно-геологическими колонками скважин № 1–4; 9–11; 15; 17 (рис. 1).

Геолого-литологический разрез участка строительства (рис. 2) представлен семью инженерно-геологическими элементами (ИГЭ):

С поверхности залегают современные техногенные отложения (tQIV): ИГЭ № 1 – техногенный грунт, неоднородный по составу, представлен суглинком от туго- до мягкопластичной консистенции (tQIV); ИГЭ № 2 – суглинок тугопластичный (dIII–IV, pdII); ИГЭ № 3а – глина легкая, преимущественно тугопластичной консистенции e(P_2t); ИГЭ № 3 – глина легкая, алевритистая и мергелистая, твердой консистенции (P_3t); ИГЭ № 4 – алеврит песчанистый и глинистый твердой консистенции (P_3t); ИГЭ № 5 – мергель глинистый известковый, слабообводненный (P_2t); ИГЭ № 6 – песок пылеватый, средней плотности, с тонкими прослойками глины, алеврита, песчаника, маловлажный и насыщенный водой (P_3t).

Гидрогеологические условия участка до глубины 23 м на момент проведения изысканий характеризуются наличием нескольких водоносных горизонтов (ВГ) подземных вод. **Первый ВГ** безнапорный, приурочен к техногенным образованиям, вскрыт всеми скважинами. **Второй водоносный** горизонт приурочен к коренным верхнепермским образованиям. Подземные воды распространены в осадочной толще переслаивающихся глин, трещиноватых мергелей и алевритов с прослоями песчаника, залегающих с уклоном в юго-восточном и южном направлениях и отличающихся невыдержанностью мощности и строения водоносных горизонтов, неоднородностью фильтрационных свойств водовмещающих пород. Общий уклон подземного фильтрационного потока наблюдается к северу и северо-западу в направлении р. Кайбулка. В табл. 1 приводятся нормативные физико-механические характеристики ИГЭ.

Конструктивные решения заглубленных конструкций (рис. 3) представляют собой:

– *специальное вспомогательное* удерживающее сооружение – подпорная стенка, состоящая из конструкций ограждения и анкерных конструкций;

– *конструкции ограждения* котлована на рассматриваемом участке представляют «микросваи» – буроинъекционные сваи ∅350, изготавливаемые по электроразрядной технологии (сваи ЭРТ) [9–14]. Они закреплены от горизонтального смещения грунтовыми анкерами ЭРТ длиной 18 и 17 м в два уровня по ЭРТ-технологии под углом 30°. Шаг грунтовых анкеров, а также расстояние от дна котлована до соответствующего яруса анкеров приняты согласно разработанным планам;

– *грунтовые анкеры (анкеры ЭРТ)* устраиваются после первого этапа разработки котлована и представляют собой преднапряженные заглубленные конструкции с монолитным железобетонным корнем, получаемым путем электроразрядной обработки его стенок (рис. 4–6).

Расчеты по прочности элементов подпорных стен выполнены в программном комплексе GeoWaLL, основанном на методе Блюма – Ламейера (способ «упругой линии»).

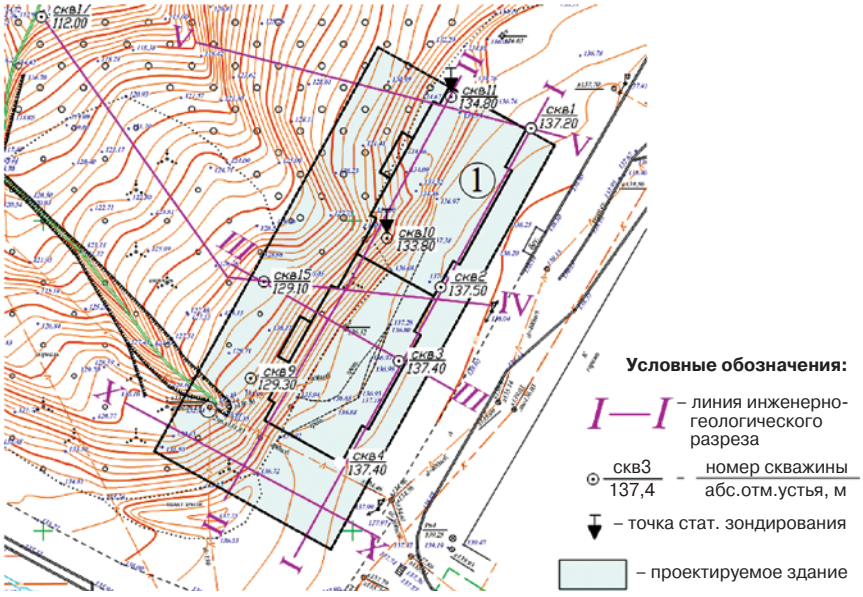


Рис. 1. Выкопировка из генплана строительства объекта

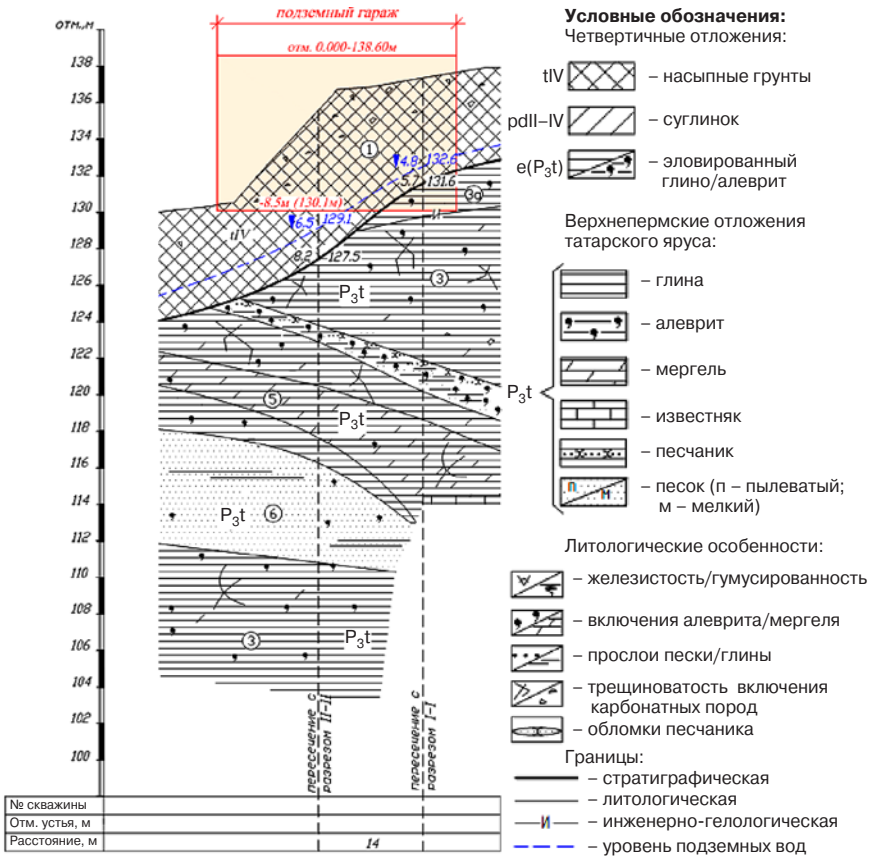


Рис. 2. Инженерно-геологический разрез участка строительства

Технология возведения и эксплуатации конструкций грунтовых анкеров ЭРТ представляет следующий алгоритм (рис. 4, 5). **Первый этап** разработки грунта предусматривает удаление грунта до отметок, указанных на соответствующих инженерно-геологических разрезах; **грунтовые анкеры** первого яруса выполняются после первого этапа разработки грунта на отметке +132,35 м (рис. 5). **Второй этап** разработки предусматривает выемку грунта до абсолютной отметки (+130,85 м) (рис. 5). **Третий этап** выемки грунта производится до проектной отметки +129,15 м (рис. 5). **К разработке грунта** следует приступить только при соответствии прочности мелкозернистого бетона грунтового анкера требованиям проекта; **во время производства** работ по устройству ограждения вплоть до засыпки пазух фундаментов грунтов производится геотехнический мониторинг технического состояния и деформаций окружающей застройкой; **в процессе эксплуатации** грунтовых анкеров не допускаются динамические, вибрационные воздействия на них до засыпки пазух котлована; **не допускаются** превышения равномерно распределенных нагрузок на бровке более указанного в проекте.

Устройство грунтовых анкеров ЭРТ представляет собой следующую последовательность.

1. Конструирование анкерного крепления.

Относительной отметке 0,00 соответствует абсолютная отметка +138,55. *Конструкции* анкерного крепления включают: а) грунтовые анкеры ЭРТ; б) распределительный пояс; в) детали для крепления опоры грунтового анкера ЭРТ. *Расчетная нагрузка* на анкер Pw. *Свободная длина* грунтового анкера обусловлена призмой обрушения стенки котлована, форма которой определена расчетом общей устойчивости конструкции методом логарифмических спиралей. *Принятая маркировка* грунтовых анкеров: АГ-18/11 (полная длина анкера 18 м, длина корня 11 м); АГ-17/10 (полная длина анкера 17 м, длина корня 10 м). *Буровой диаметр* для грунтовых анкеров 150 мм,

Таблица 1

Нормативные физико-механические характеристики грунтов

ИГЭ	Тип грунта	h, м	γ_I, кН/м^3	c_I, кПа	φ_I, град	k_s, кН/м^3	λ	E, МПа	ν
1	Суглинок мягкопластичный	8,6	19,6	16	11	2000	0,6	13	0,36
2	Суглинок тугопластичный	4	19,6	11	12	4000	0,57	15	0,36
3	Глина тугопластичная	2,2	19,9	29	20	4000	0,4	18	0,25
4	Глина твердая	1,3	20,1	25	23	6000	0,52	22	0,34
3	Глина тугопластичная	2,5	19,9	29	20	4000	0,4	18	0,25
5	Глина полутвердая	20	21,3	26	24	6000	0,34	27	0,25

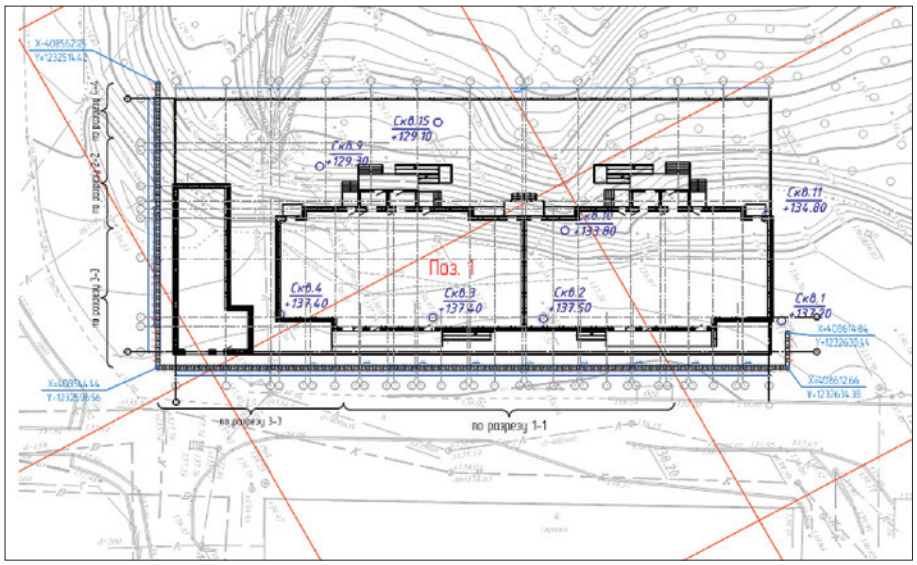


Рис. 3. Схема устройства подпорной стены из буроинъекционных свай ЭРТ ∅350 мм

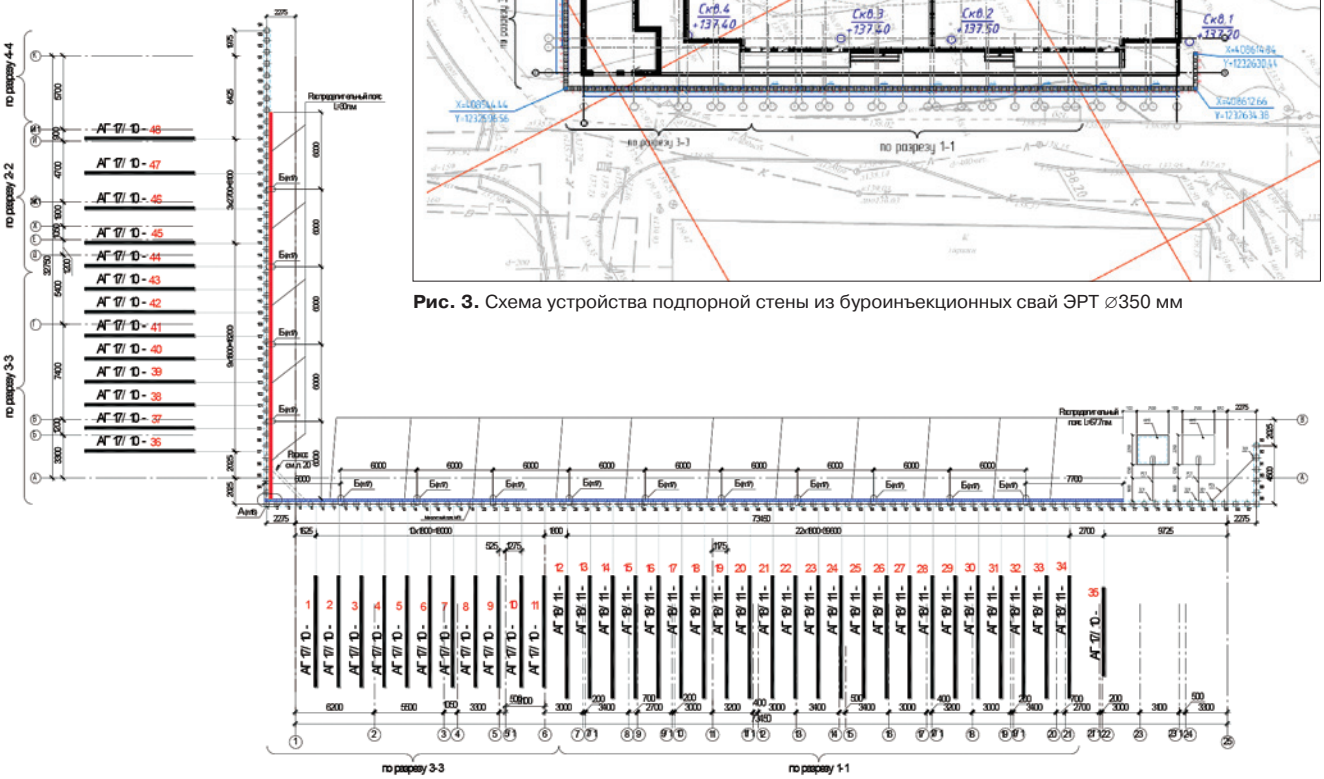


Рис. 4. Схема устройства грунтовых анкеров 1-го и 2-го ярусов

выполнены под углом 30° к горизонту. *Корень анкера заделан* в ИГЭ № 3 (глина твердая и тугопластичная).

2. Конструкции анкерного крепления.

Для грунтовых анкеров применяются цементные растворы с водоцементным отношением (по массе) В:Ц=0,5:1. *Для цементных* растворов использован портландцемент без минеральных добавок марки по прочности не ниже М500. *Не допускается* применения пуццолановых, глиноземистых и шлаковых портландцементов. *Вода для* цементных растворов водопроводная и техническая, не содержащая сахаров и фенолов более 10 мг/л, нефтепродуктов и жиров; водородный показатель (pH) от 4 до 12,5. В качестве анкерной тяги используется стержневая арматура диаметром 40 мм класса А500С (в пластмассовой оболочке диаметром не менее 63 мм) и немецкая высокопрочная винтовая арматура диаметром 26,5 мм класса St950/1050. *Для центрирования* в скважине по всей длине анкерной тяги предусмотрены фиксаторы (шаг не более 2 м) из отрезков пластиковых труб с продольными разрезами по периметру. *Для изготовления* сборных каркасов использовать арматуру из стали марки 35ГС запрещается. *Ручная электродуговая сборка* элементов анкерного каркаса осуществляется электродами типа Э42А, Э46А, Э50А. *Распределительный пояс* предусмотрен из двух швеллеров № 24. *Детали для*

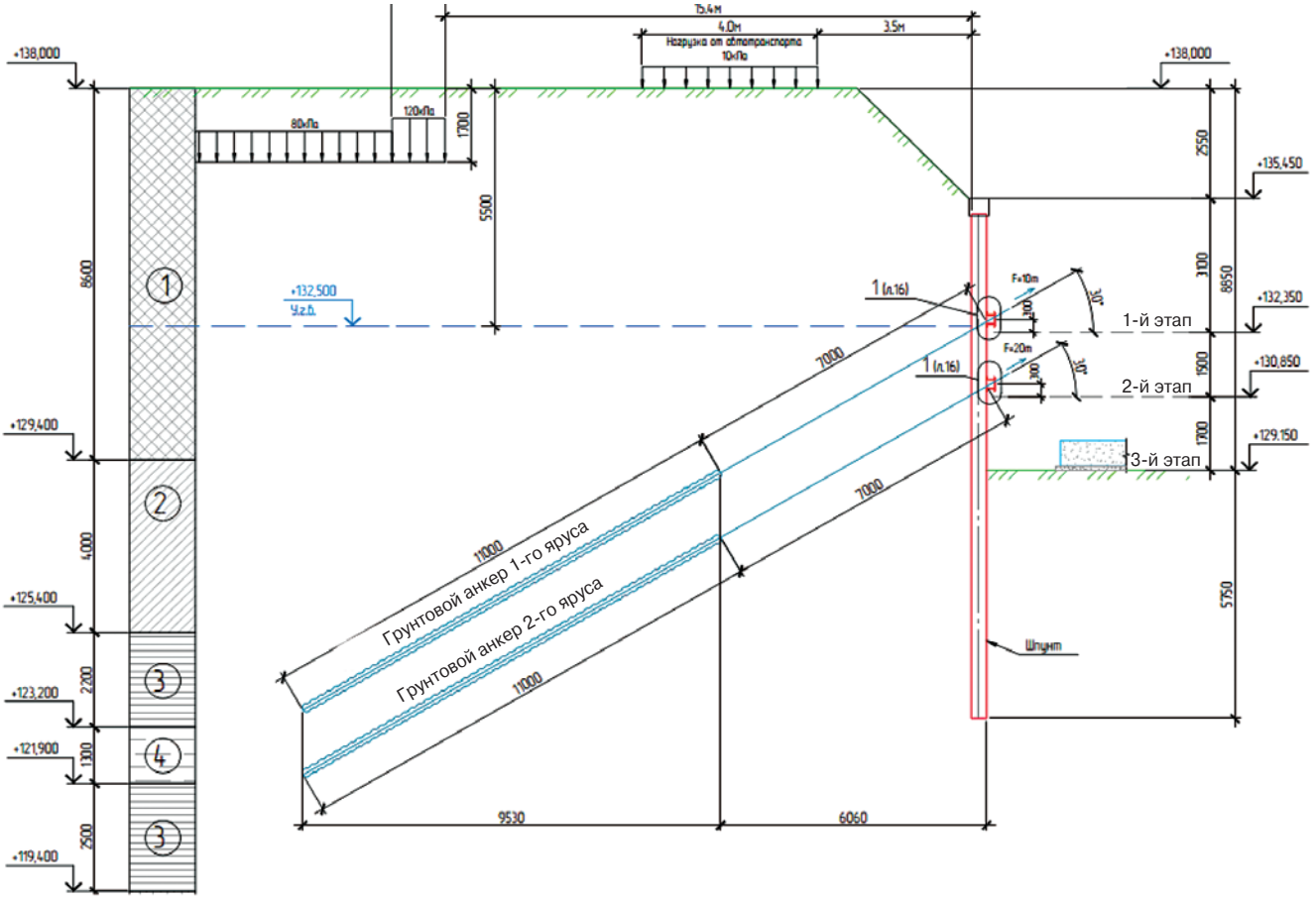


Рис. 5. Устройство ограждения котлована с применением грунтовых анкеров

Таблица 2

Порядок натяжения грунтовых анкеров 1-го яруса

Маркировка анкеров	Номера, количество, число испытательных анкеров	Нагрузка, кН	P_w	P_0	P_1	P_2	P_3	P_4	P_5	P_6	$P_и$	$P_Б$
1-й ярус												
АГ 18/11 (сечение 1–1)	8–30 (23 шт.) Испытывать 3 анкера	Контрольные испытания	359	87	151	215	279	327	375	423	439	10
		Приемочные испытания		87							439	
АГ 17/10 (сечение 2–2)	38–40 (3 шт.)	Контрольные испытания	407	103	135	183	231	279	327	375	487	10
		Приемочные испытания		103							487	
АГ 17/10 (сечение 3–3)	1–7, 31–37 (14 шт.) Испытывать 1 анкер	Контрольные испытания	359	87	151	215	279	327	375	423	439	10
		Приемочные испытания		87							439	

крепления опоры грунтового анкера за опорную пластину (плиту): сферическая, коническая и косая шайбы (Ст45), гайка стопорная (Ст3).

3. Изготовление грунтового анкера.

Технологическая последовательность изготовления грунтовых анкеров ЭРТ включает следующие операции. *Формирование* скважины требуемой глубины и диаметра шнековым бурением. *Заполнение до устья* скважины цементным раствором. *Электроразрядная обработка* стенок грунта скважины вдоль корня. *Установка анкерного* каркаса в проектное положение. *Несущая способность* каждого анкера проверяется до включения его в работу совместно с закрепляемой конструкцией путем проведения контрольных или приемочных испытаний на максимальную испытательную нагрузку. *До начала работ* должны быть обозначены охранные зоны существующих подземных и воздушных коммуникаций, а также подземных сооружений с указанием охранной зоны, устанавливаемой в соответствии с п. 3.22 СНиП 3.02.01–87 «Земельные сооружения, основания и фундаменты». *В случае обнаружения* подземных сооружений, коммуникаций или обозначающих их знаков, не указанных в проекте, геотехнические работы должны приостанавливаться. Вызываются представители заказчика и организаций, эксплуатирующих обнаруженные коммуникации, и принимаются меры по предохранению обнаруженных подземных устройств от повреждения. Допускается вынос заказчиком существующих коммуникаций из зоны производства работ при наличии письменного разрешения эксплуатирующих организаций.

Таблица 3

Порядок натяжения грунтовых анкеров 2-го яруса

Маркировка анкеров	Номера, количество, число испытательных анкеров	Нагрузка, кН	P_w	P_0	P_1	P_2	P_3	P_4	P_5	P_6	$P_и$	$P_Б$
2-й ярус												
АГ 18/11 (сечение 1–1)	12–34 (23 шт.) Испытывать 3 анкера	Контрольные испытания	439	87	151	215	279	343	407	471	530	20
		Приемочные испытания		87							530	
АГ 17/10 (сечение 2–2)	44–48 (5 шт.)	Контрольные испытания	343	87	135	183	231	279	327	375	423	20
		Приемочные испытания		87							423	
АГ 17/10 (сечение 3–3)	1–11, 35–43 (20 шт.) Испытывать 2 анкера	Контрольные испытания	279	71	119	167	215	263	311	327	343	20
		Приемочные испытания		71							343	

4. Формирование скважины бурением.

Бурение шнековое, выполняется в соответствии с проектом производства работ с помощью буровой установки УБГ-СГ «БЕРКУТ» или аналога. *Бурение скважин* выполняется с рабочих отметок, указанных в проекте. *Для разворота* буровых машин и возможности установки анкерных каркасов ширина грунтовой бермы должна составлять не менее 18 м. *В процессе бурения* контролируются параметры грунта по глубине: а) устанавливаются характеристики грунта основания по остаткам грунта на элементах бурового инструмента и фиксируется этот факт соответствующей записью в журнале свайных работ. Устанавливается соответствие грунта, обнаруженного в забое скважины, проектным значениям на уровне корня анкера; б) при несоответствии глубины заделки бурового инструмента в этот ИГЭ, а также при наличии по длине скважины неустойчивых грунтов приостанавливаются работы и приглашаются представители проектной организации для принятия решения (корректировка длины, изменение количества анкеров и т. д.). Работы следует продолжить только после получения разрешения представителя авторского надзора, подтвержденное в виде оформления в журнале авторского надзора. *Подъем бурового* инструмента проводится только после установления факта, что в забое скважины не будет создаваться пониженного давления в сравнении с природным давлением грунта. *Цементация скважин* производится с момента окончания бурения.

5. Цементация скважины грунтового анкера.

Заполнение скважины производится до его устья через бетонолитную колонну диаметром не менее 40 мм, опускаемую до забоя методом ВПТ (вверх поднимающиеся трубы). После достижения забоя скважина должна быть промыта цементным раствором до прекращения всплытия выпавшего в осадок частиц грунта. *Приготовление цементного раствора* производится на строительной площадке непосредственно перед его нагнетанием в скважину. Для приготовления и подачи раствора применяется пневморастворонагнетатель ПРН-500 (ПРН-300). *Контролируется объем* закачиваемого в скважину цементного раствора, сопоставляя его с проектным значением и объемом выбуренного грунта, причем объем закачанного в скважину раствора должен превышать объем выбуренного грунта.

6. Программа электроразрядной обработки скважины, заполненной цементным раствором.

Необходимая мощность накапливаемой энергии ГИТ должна быть не менее 50 кДж. *Длина коаксиального кабеля* от ГИТ до электродной системы составляет не более 80 м, включая длину анкера (высоковольтный кабель ТИП-2 – 50 м; кабель высоковольтный импульсивный малоиндуктивный (КВИМ) – 30 м). *Обработка высоковольтными* электрическими разрядами производится по длине корня грунтового анкера сериями не менее 15 разрядов на каждом уровне. Шаг уровней составляет от 1 м. *Расчетное увеличение* бурового диаметра (150 мм) корня анкера необходимо довести до 200 мм, для этого контролируется уровень цементного раствора в скважине до начала обработки одного уровня и после завершения обработки. При этом уровень цементного раствора в скважине при обработке одного уровня должен понижаться на величину не менее 15 см. При условии, если за последние пять электрических разрядов уровень раствора понизится более чем на 1 см, электрогидравлическую обработку стенок корня анкера необходимо продолжить до достижения полного «отказа». За «отказ» принимается понижение уровня раствора в скважине за последние пять разрядов не более 10 мм. Для установления факта «отказа» осуществляется контроль изменения уровня раствора в скважине после каждого разряда или серии из пяти разрядов. *Осуществляется контроль* за достижением общего объема поданного в скважину раствора, включая доливку уровня, превышающего объем пройденной скважины (объем грунта, извлеченного из данной скважины). *По результатам* контроля падения уровня цементного раствора в опытной скважине или объема добавляемого раствора и сейсмических возмущений в зоне формирования геотехнического элемента корректируется программа обработки корня анкеров электрическими разрядами.

7. Монтаж анкерного каркаса.

Анкерный каркас опускается плавно, без рывков. *Контролируется положение* арматурного каркаса после установки его в проектное положение. Каркас закрепляется от случайного погружения и смещения в плане. *Каркас перед установкой* очищается от случайно налипшего на него грунта.

8. Производство бетонных работ при отрицательной температуре воздуха.

За три дня до производства бетонных работ, когда ожидается среднесуточная температура воздуха ниже +5°С или минимальная суточная температура ниже 0°С, предусматриваются включения в цементные растворы противоморозных добавок. *Цементный раствор* с противоморозными добавками при укладке должен иметь температуру не ниже +10°С. *При температуре грунта* ниже температуры воздуха количество противоморозных добавок производится из расчета минимальной прогнозируемой температуры воздуха или грунта

Таблица 4

Спецификация грунтовых анкеров 1-го яруса

Номера сечений	Маркировка анкера	Номера анкеров	Длина анкера, м	Свободная часть, м	Корень анкера, м	Количество анкеров, шт.	Общая длина анкеров, м	Арматурный стержень (1)			Арматурный стержень (2)			Арматурный стержень (3)		
								Длина, м	Армирование	Масса, кг	Длина, м	Армирование	Масса, кг	Длина, м	Армирование	Масса, кг
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
1–1	АГ 18/11-	8–30	18	7	11	23	414	1	∅26,5 Производство Германия (4,33 кг/п.м)	4,33	11,7	∅40 А500С 9,805 кг/п.м)	114,72	5,8	∅40 А500С (9,805 кг/п.м)	56,87
2–2	АГ 17/10-	38–40	17	7	10	3	51	1		4,33	11,7		114,72	4,8		47,06
3–3	АГ 17/10-	1–7, 31–37	17	7	10	14	238	1		4,33	11,7		114,72	4,8		47,06
			Итого			40	703									

Арматурный стержень (3) остаток			Арматурный стержень (4)				Арматурный стержень (5)				Труба ПВХ (6)		Соединительная муфта (7)		Фонарик (8)			Масса каркаса, кг		Общая масса, кг
Длина, м	Армирование	Масса, кг	Длина, м	Армирование	Кол-во, шт.	Масса, кг	Длина, м	Армирование	Кол-во, шт.	Масса, кг	Кол-во, шт.	Длина, м	Кол-во, шт.	Вес, кг	Кол-во, шт.		Длина, м	Кол-во, шт.	Масса, кг	
18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38
0	∅40 А500С 9,805 кг/п.м)	0	0,45	∅20 А500С (2,466 кг/п.м)	5	5,55	0,5	∅20 А500С (2,466 кг/п.м)	5	6,17	1	7	1	2,24	6	Труба ПВХ ∅63	2,4	23	187,6	4315,5
1		9,81	0,45		5	5,55	0,5		5	6,17	1	7	1	2,24	6		2,4	3	187,6	562,9
1		9,81	0,45		5	5,55	0,5		5	6,17	1	7	1	2,24	6		2,4	14	187,6	2626,8
																		Итого:		7505,2

Таблица 5

Спецификация грунтовых анкеров 2-го яруса

Номера сечений	Маркировка анкера	Номера анкеров	Длина анкера, м	Свободная часть, м	Корень анкера, м	Количество анкеров, шт.	Общая длина анкеров, м	Арматурный стержень (1)			Арматурный стержень (2)			Арматурный стержень (3)		
								Длина, м	Армирование	Масса, кг	Длина, м	Армирование	Масса, кг	Длина, м	Армирование	Масса, кг
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
1–1	АГ 18/11-	12–34	18	7	11	23	414	1	∅26,5 Производство Германия (4,33 кг/п.м)	4,33	11,7	∅40 А500С 9,805 кг/п.м)	114,72	5,8	∅40 А500С (9,805 кг/п.м)	56,87
2–2	АГ 17/10-	44–48	17	7	10	5	85	1		4,33	11,7		114,72	4,8		47,06
3–3	АГ 17/10-	1–11, 35–43	17	7	10	20	340	1		4,33	11,7		114,72	4,8		47,06
			Итого			48	839									

Арматурный стержень (3) остаток			Арматурный стержень (4)				Арматурный стержень (5)				Труба ПВХ (6)		Соединительная муфта (7)		Фонарик (8)			Масса каркаса, кг		Общая масса, кг
Длина, м	Армирование	Масса, кг	Длина, м	Армирование	Кол-во, шт.	Масса, кг	Длина, м	Армирование	Кол-во, шт.	Масса, кг	Кол-во, шт.	Длина, м	Кол-во, шт.	Вес, кг	Кол-во, шт.		Длина, м	Кол-во, шт.	Масса, кг	
18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38
0	∅40 А500С 9,805 кг/п.м	0	0,45	∅20 А500С (2,466 кг/п.м)	5	5,55	0,5	∅20 А500С (2,466 кг/п.м)	5	6,17	1	7	1	2,24	6	Труба ПВХ ∅63	2,4	23	187,6	4315,5
1		9,81	0,45		5	5,55	0,5		5	6,17	1	7	1	2,24	6		2,4	5	187,6	938,2
1		9,81	0,45		5	5,55	0,5		5	6,17	1	7	1	2,24	6		2,4	20	187,6	3752,6
																		Итого:		9006,3

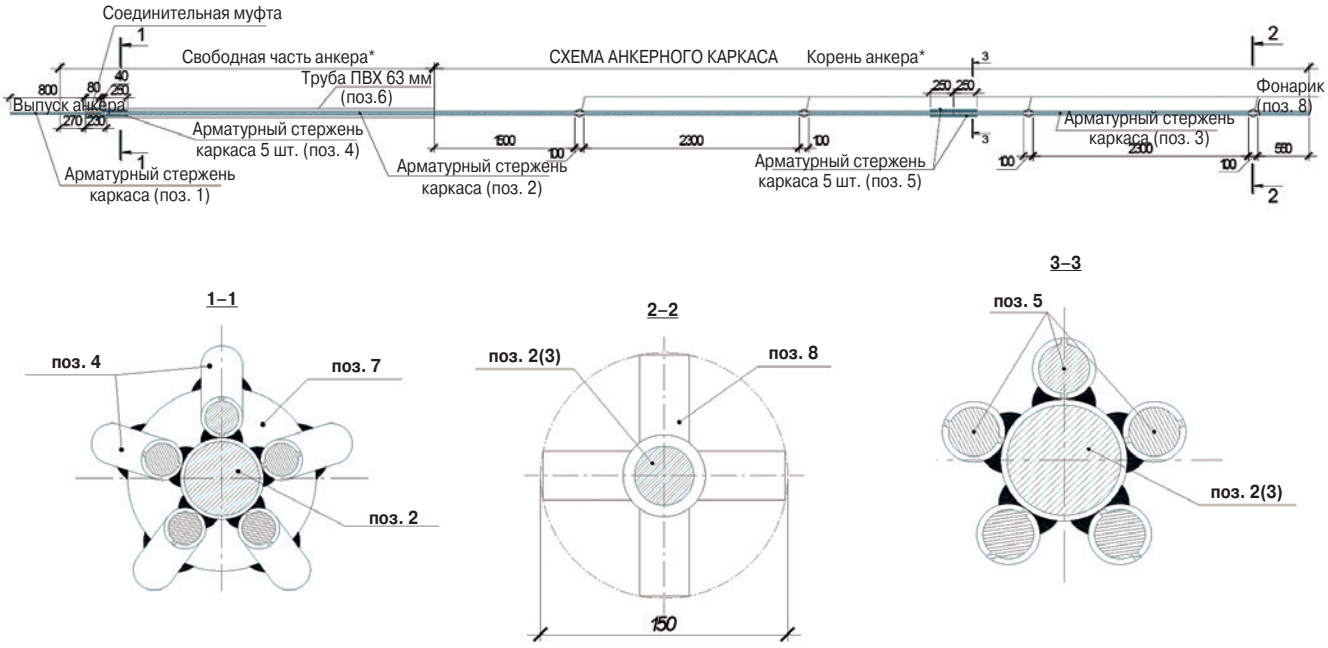


Рис. 6. Схема анкерного каркаса

к моменту достижения раствором необходимой прочности. *Для снижения теплопотерь* в процессе его твердения после погружения в скважину выходящая на поверхность часть арматурного каркаса утепляется. *Не допускается* перегрев цементного раствора (нагрев более 70°С). *Допускается* не применять противоморозные добавки в цементных растворах, заполняемых в скважины ниже глубины сезонного промерзания грунта. *После окончания* работ и при перерывах в работе более 50 мин шланги для подачи раствора промыть горячей водой, продуть сжатым воздухом и убрать в теплое помещение. До начала производства работ шланги развернуть, продуть сжатым воздухом и промыть горячей водой. *Для исключения* промораживания грунтов при перерывах в работе открытые скважины должны быть изолированы от атмосферного воздуха. *При температуре* ниже -20°С работы по изготовлению грунтовых анкеров не допускаются.

9. Порядок натяжения грунтовых анкеров.

До начала работ устанавливаются все элементы анкерного крепления на планируемой для натяжения захватке. *Косые шайбы* привариваются к опорным пластинам (плитам) стального распределительного пояса. *Прочность цементного* камня корня анкера должна быть не менее 20 МПа. Для контроля набора прочности в процессе изготовления анкеров отбираются девять кубиков 10×10×10 см, которые испытываются в возрасте 3,7 (для внутреннего пользования) и 10 сут (для отчета). *Испытательная нагрузка* назначается согласно ВСН 506–88 «Проектирование и устройство грунтовых анкеров» равной P_u=1,2·P_w. Контрольные испытания проводятся на каждом десятом анкере (табл. 2) начиная с нагрузки P_o=0,2·P_u. Анкер нагружается ступенями. Порядок нагружения: 1-я ступень – Р1; 2-я ступень – Р2; 3-я ступень – Р3; 4-я ступень – Р4; 5-я ступень – Р5; 6-я ступень – Р6; 7-я ступень – испытательная нагрузка P_u. Каждую ступень выдерживают не менее 15 мин до наступления стабилизации деформаций анкеров ЭРТ. Далее производят разгрузку до величины P_o, при которой измеряют упругие и остаточные перемещения. Фиксацию величин перемещений производят на каждой ступени через каждые 3 мин. За критерий условной стабилизации деформаций при испытании анкеров принимается скорость перемещения на данной ступени погружения, не превышающая 0,1 мм за последние 15 мин. Последнюю ступень нагрузки выдерживают до наступления стабилизации анкеров в течение 30 мин, затем снижают до величины P_o, замеряют упругие и остаточные перемещения анкеров и доводят нагрузку до значения $P_б$ (блокировочная нагрузка), потом закрепляют анкер на опорной конструкции (табл. 3). *В случае недостижения* испытательной нагрузки в процессе проведения контрольных испытаний за испытательную нагрузку принимается нагрузка последней стабилизировавшейся ступени (несущая способность грунтового анкера) с последующим вычислением расчетной нагрузки на анкеры с учетом коэффициента надежности, равным 1,2. С учетом этого автором проекта корректируется блокировочная нагрузка и корректируется проектное решение. *При малых значениях* абсолютных перемещений грунтового анкера (менее 20 мм) после достижения стабилизации деформаций при контрольных испытаниях производится догружение анкера ступенями, равными P_o=0,2·P_u, с выдерживанием на каждой новой ступени условной стабилизации деформаций. При этом должна обеспечиваться прочность материала и узлов анкерного крепления на сверхпроектные нагрузки. *Приемочным испытаниям* подвергается каждый рабочий анкер, за исключением анкеров, подвергнутых контрольным испытаниям. Приемочные испытания начинаются с нагрузки P_o, при которой фиксируются начальные отчеты перемещения анкера и доводятся до величины P_u, которая выдерживается в течение 15 мин. Перемещение анкера замеряется через 1; 3; 5; 7; 10 и 15 мин, далее уменьшают нагрузку до величины P_o, замеряется упругое перемещение анкеров, увеличивают нагрузку до блокировочной $P_б$ и закрепляют анкер конструкции. *Несущая способность* и испытательные нагрузки приемочных анкеров определяются как минимальное значение результатов испытаний из не менее чем двух ближайших контрольных анкеров.

10. Обеспечение качества изготовления грунтовых анкеров.

Изготовление грунтовых анкеров (табл. 4, 5) должны проводить организации, имеющие опыт геотехниче-

ских работ не менее пяти лет, в которых организована система обеспечения качества (ИСО 9001–2001 «Система менеджмента качества. Требования»), что должно быть подтверждено сертификатом соответствия. *При изготовлении следует освидетельствовать:* а) планово-высотную привязку свай; б) диаметр и глубину скважин на соответствие проекту; в) вид грунта в основании анкера и его соответствие учтенному проекту (по остаткам на элементах бурового инструмента в основании); г) уплотнение грунта в основании сваи, разрушенного буровым инструментом; д) соответствие анкерного каркаса проекту (длина, диаметр и класс арматуры рабочих стержней, узлы соединения стержней) и глубину погружения каркаса в скважину; е) качество приготовляемого цементного раствора (расход материалов); ж) затруднения при погружении анкерного каркаса под собственным весом в скважину (свободное погружение арматурного каркаса до проектной отметки свидетельствует об отсутствии в скважине пережимов грунта и гарантирует сплошность ствола корня); з) погружение электродной системы; расход цементного раствора, используемого при производстве анкеров ЭРТ: 1) при заполнении скважины; 2) при обработке корня на каждом горизонте; 3) суммарный расход цементного раствора на каждую скважину. *Контроль прочности* цементного раствора осуществляется по ГОСТ 18105–2012 «Бетоны, правила контроля и оценки прочности» и ГОСТ 10180–90 «Бетоны, методы определения прочности по контрольным образцам» путем отбора проб цементного раствора на месте изготовления и последующего твердения в нормальных условиях, отвечающих требованиям п. 2.3.2 ГОСТ 10180–90. *Акты освидетельствования* скрытых работ оформляются по форме, оговоренной в актуализированном СНиП 12-01–2004 «Организация строительства. Актуализированная редакция», должны составляться на завершенный процесс (анкер), выполненный самостоятельным подразделением исполнителей (комплексной бригадой) в течение смены. *Не допускается* выполнения последующих работ при отсутствии оформленных актов на скрытые работы на завершенные технологические процессы по изготовлению анкеров ЭРТ, не освидетельствованные техническим надзором заказчика. *Работы производятся* в соответствии со СНиП 3.02.01–87 «Земляные сооружения, основания и фундаменты»; СНиП 3.04.03–85 «Защита строительных конструкций и сооружений от коррозии»; СНиП 3.03.01–87 «Несущие и ограждающие конструкции»; СНиП 12-01–2004 «Организация строительства»; СНиП 12-03–2001 «Безопасность труда в строительстве. Часть 1»; СНиП 12-04–2002 «Безопасность труда в строительстве. Часть 2»; ТР 50-180–06 «Технические рекомендации по проектированию и устройству свайных фундаментов, выполняемых с использованием разрядно-импульсной технологии для зданий повышенной этажности (сваи-РИТ)», проекта производства работ (ППР). *Качество основных* материалов определяется требованиями Градостроительного кодекса и Закона о техническом регулировании, что должно быть подтверждено сертификатами соответствия, государственным стандартом РФ. На расходные и вспомогательные материалы (вязальная проволока, долота, шнеки, пакля, электроды, монтажные детали, фиксаторы) сертификаты или паспорта качества не представляются.

11. Мероприятия по обеспечению нормальной эксплуатации конструкций, функционирования окружающей среды и безопасности на период производства работ.

Работы производятся с выполнением требований техники безопасности, пожарной безопасности и охраны окружающей среды. *На период производства* работ запрещается доступ посторонних лиц к строительным машинам, механизмам, оборудованию и конструкциям.

Заключение.

1. Строительное освоение территорий со сложными инженерно-геологическими условиями требует разработки специальных геотехнических технологий и внедрения их в реальную практику.

2. Рассмотренный случай из конкретной геотехнической практики с использованием ограждающих конструкций из буроинъекционных свай ЭРТ и грунтовых анкеров ЭРТ подтверждает, что для обеспечения устойчивости оползневого склона создана возможность безаварийного производства строительно-монтажных работ по возведению объекта.

Список литературы

1. Ильичев В.А., Мангушев Р.А., Никифорова Н.С. Опыт освоения подземного пространства российских мегаполисов // *Основания, фундаменты и механика грунтов*. 2012. № 2. С. 17–20.
2. Улицкий В.М., Шашкин А.Г., Шашкин К.Г. Геотехническое сопровождение развития городов. СПб.: Георекнструкция, 2010. 551 с.
3. Тер-Мартиросян З.Г. Механика грунтов. М.: АСВ, 2009. 550 с.
4. Улицкий В.М., Шашкин А.Г., Шашкин К.Г. Гид по геотехнике (путеводитель по основаниям, фундаментам и подземным сооружениям). СПб.: Георекнструкция, 2012. 284 с.
5. Никонорова И.В., Соколов Н.С. Строительство и территориальное освоение оползнеопасных склонов Чебоксарского водохранилища // *Жилищное строительство*. 2017. № 9. С. 13–19.
6. Никонорова И.В., Соколов Н.С. Хозяйственное освоение зоны влияния Чебоксарского водохранилища // *Материалы Международной научно-практической конференции «Управління водними ресурсами в умовах змінклімату»*. Киев: Институт водных проблем І Меліорації, 2017. С. 71–73.
7. Соколов Н.С., Соколов С.Н., Соколов А.Н. Мелкозернистый бетон как конструкционный строитель-

References

1. Il'ichev V.A., Mangushev R.A., Nikiforova N.S.. Development of underground space in large Russian cities. *Osnovaniya, Fundamenty i Mekhanika Gruntov*. 2012. No. 2, pp. 17–20. (In Russian).
2. Ulitsky V.M., Shashkin A.G., Shashkin K.G. Geotehnicheskoe coprovozchgenie razvitiya gorodov [Geotechical support of urban development]. Saint Petersburg: Georeconstructsiya. 2010, 551 p.
3. Ter-Martirosyan Z.G. Mekhanika gruntov [Mekhanik of soil]. Moscow: ASV. 2009. 550 p. (In Russian)
4. Ulitsky V.M., Shashkin A.G., Shashkin K.G. Gid po geotehnike [Geotechnical guid]. Saint Petersburg: Georeconstructsiya. 2012. 284 p.
5. Nikonorova I.V., Sokolov N.S. Construction and territorial development of landslide slopes of the Cheboksary water reservoir. *Zhilishchnoe Stroitel'stvo* [Housing Construction]. 2017. No. 9, pp. 13–19. (In Russian).
6. Nikonorova I.V., Sokolov N.S. Economic development of the zone of influence of the Cheboksary water reservoir. *Materials of the International Scientific and Practical Conference "Management of water resources in in conditions of climate change"*. Kiev: Institute of water problems and reclamation. 2017, pp. 71–73.
7. Sokolov N.S., Sokolov S.N., Sokolov A.N. Fine Concrete as a Structural Building Material of Bored-Injection Piles

ный материал буроинъекционных свай ЭРТ // *Строительные материалы*. 2017. № 5. С. 16–19.
8. Соколов Н.С., Викторова С.С., Смирнова Г.М., Федосеева И.П. Буроинъекционная свая-ЭРТ как заглубленная железобетонная конструкция // *Строительные материалы*. 2017. № 9. С. 47–50.
9. Соколов Н.С. Метод расчета несущей способности буроинъекционных свай-РИТ с учетом «подпятников» // *Материалы 8-й Всероссийской (2-й Международной) конференции «Новое в архитектуре, проектировании строительных конструкций и реконструкции» (НАСКР-2014)*. 2014 г. Чебоксары. С. 407–411.
10. Соколов Н.С., Рябинов В.М. Об одном методе расчета несущей способности буроинъекционных свай ЭРТ // *Основания, фундаменты и механика грунтов*. 2015. № 1. С. 10–13.
11. Соколов Н.С., Рябинов В.М. Об эффективности устройства буроинъекционных свай с многоместными уширениями с использованием электроразрядной технологии // *Геотехника*. 2016. № 2. С. 28–34.
12. Соколов Н.С, Рябинов В.М. Особенности устройства и расчета буроинъекционных свай с многоместными уширениями // *Геотехника*. 2016. № 3. С. 4–8.
13. Соколов Н.С., Рябинов В.М. Технология устройства буроинъекционных свай повышенной несущей способности // *Жилищное строительство*. 2016. № 9. С. 11–15.
14. Соколов Н.С. Критерии экономической эффективности использования буровых свай // *Жилищное строительство*. 2017. № 5. С. 34–38.

EDT. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2017. No. 5, pp. 16–19. (In Russian).
8. Sokolov N.S., Viktorova S.S., Smirnova G.M., Fedoseeva I.P. Flight augering piles -EDT as a buried reinforced concrete structure. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2017. No. 9, pp. 47–50. (In Russian).
9. Sokolov N.S. Method of calculation bearing capacity of the bored-injection EDT-piles taking into account «thrust bearings». *Materials of the 8th All-Russian (the 2nd International) the «New in Architecture, Designing of Construction Designs and Reconstructions» conference (NASKR-2014)*. Cheboksary, 2014, pp. 407–411. (In Russian).
10. Sokolov N.S., Ryabinov V.M. On one method for calculating the load-bearing capacity of flight augering piles-ERT. *Osnovaniya, fundamenty i mekhanika gruntov*. 2015. No. 1, pp. 10–13. (In Russian).
11. Sokolov N.S., Ryabinov V.M. About effectiveness of the appliance of continuous flight augering piles with multiple caps using electric-discharge technology. *Geotekhnika*. 2016. No. 2, pp. 28–34 (In Russian).
12. Sokolov N.S, Ryabinov V.M. Features of the device and the calculation of drilling pile piles with multiple sweeps. *Geotekhnika*. 2016. No. 3, pp. 4–8. (In Russian).
13. Sokolov N.S., Ryabinov V.M. Technique of construction of bored-injection piles of increased bearing capacity. *Zhilishchnoe Stroitel'stvo* [Housing Construction]. 2016. No. 9, pp. 11–15.
14. Sokolov N.S. Criteria of economic efficiency of use of drilled piles. *Zhilishchnoe Stroitel'stvo* [Housing Construction]. 2017. No. 5, pp. 34–37. (In Russian).



УДК 541.619, 615.33.576.8

Д.М. МОГНОНОВ[1,2], д-р хим. наук (dmog@binm.bscnet.ru);
С.А. СТЕЛЬМАХ[1], канд. хим. наук (s_stelmakh@bk.ru), О.Ж. АЮРОВА[1], канд. техн. наук (chem88@mail.ru),
М.Н. ГРИГОРЬЕВА[1], инженер, О.С. ОЧИРОВ[1], канд. фарм. наук (olegoch@rambler.ru);
С.Л. БУЯНТУЕВ[2], д-р техн. наук (buyantuevsl@mail.ru), С.Н. ЛЕБЕДЕВА[2], д-р биол. наук,
С.Д. ЖАМСАРАНОВА[2], д-р биол. наук

[1] Байкальский институт природопользования Сибирского отделения РАН (670047, г. Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6)
[2] Восточно-Сибирский государственный университет технологий и управления (670013, г. Улан-Удэ, ул. Ключевская, 40 В)

Антисептик для деревянных строительных конструкций и изделий на основе водорастворимых полигуанидинов*

Рассмотрена возможность применения полигуанидинов (ПГМГгх) и сополимеров на их основе в качестве эффективных и нетоксичных антисептиков для деревянных конструкций и изделий. Дана оценка антибактериальной активности водорастворимых сополимеров на основе гуанидина относительно условно-патогенных микроорганизмов Escherichia coli, Basillus cereus и дрожжеподобных грибов Candida albicans методом серийных разведений. Изучено увеличение биоцидной активности полимеров с ростом гидрофобности макромолекулы. Установлен уровень острой токсичности исследуемых образцов полимеров. Показано, что согласно требованиям табуляции классов токсичности все исследованные препараты при внутрижелудочном пути введения относятся к четвертому классу токсичности (LD50 >300≤2000 мг/кг). Сочетание свойств полученных (со)полимеров с гидрофобными фрагментами предполагает их использование в качестве перспективных антисептических материалов для обработки древесины.

Ключевые слова: поликонденсация, полигуанидины, антисептические свойства, антибактериальные свойства, токсичность.

Для цитирования: Могнонов Д.М., Стельмах С.А., Аюрова О.Ж., Григорьева М.Н., Очиров О.С., Буянтуев С.Л., Лебедева С.Н., Жамсаранова С.Д. Антисептик для деревянных строительных конструкций и изделий на основе водорастворимых полигуанидинов // *Строительные материалы.* 2018. № 1–2. С. 91–94.

D.M. MOGNONOV[1,2], Doctor of Science (Chemistry) (dmog@binm.bscnet.ru); S.A. STEl'MAKH[1], Candidate of Science (Chemistry) (s_stelmakh@bk.ru),
O.Zh. AYUROVA[1], Candidate of Science (Engineering) (chem88@mail.ru), M.N. GRIGOR'EVA[1], Engineer,
O.S. OCHIROV[1], Candidate of Science (Pharmacology) (olegoch@rambler.ru); S.L. BUEANTUEV[2], Doctor of Science(Engineering) (buyantuevsl@mail.ru),
S.N. LEBEDEVA[2], Doctor of Science (Biology), S.D. ZHAMSARANOVA[2], Doctor of Science (Biology)
[1] Baikal Institute of Nature Management Siberian Branch of the Russian Academy of Science
(6, Sakhyanovoy Street, Republic of Buryatia, Ulan-Ude, 670047, Russian Federation)
[2] East-Siberian State University of Technology and Management (40 V, Klyuchevskaya Street, Republic of Buryatia, Ulan-Ude, 670013, Russian Federation)

Antiseptic for Wooden Building Structures and Products on the Basis of Water Soluble Polyguanidines*

The possibility of application of polyguanidines (PGMGgh) and co-polymers on their basis as efficient and non-toxic antiseptics for wooden structures and products is considered. The estimation of antibacterial activity of water-soluble co-polymers on the basis of guanidine concerning conditional-pathogenic microorganisms Escherichia coli, Basillus cereus and yeast-fungi Candida albicans is made by the method of serial delution. The increase in the biocidal activity of polymers with increasing hydrophobicity of the macromolecule was studied. The level of acute toxicity of studied samples of polymers has been established. It is shown that according to the requirements of the tabulation of toxicity classes all the studied preparations, when introducing intragastrically belong to the forth class of toxicity (LD50>300≤2000 mg/kg). The combination of properties of obtained (co)polymers with hydrophobic fragments suggests their use as prospective antiseptic materials for wood treatment.

Keywords: polycondensation, polyguanidines, antiseptic properties, anti-bacterial properties, toxicity.

For citation: Mognonov D.M., Stel'makh S.A., Ayurova O.Zh., Grigor'eva M.N., Ochirov O.S., Bueantuev S.L., Lebedeva S.N., Zhamsaranova S.D. Antiseptic for wooden building structures and products on the basis of water soluble polyguanidines. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2018. No. 1–2, pp. 91–94. (In Russian).

Древесина – древнейший строительный материал, который широко применяется и в настоящее время. Достоинствами древесины являются: относительно высокая прочность; малая объемная масса и, следовательно, высокая удельная прочность; хорошее сопротивление ударным и вибрационным нагрузкам; малая теплопроводность и теплоизоляционные свойства; химическая стойкость; хорошая технологичность (легкость обработки и изготовление изделий). К недостаткам древесины следует отнести гигроскопичность, неогнестойкость, склонность к гниению в результате жизнедеятельности различных микроорганизмов, что значительно ухудшает ее эксплуатационные характеристики и сокращает срок службы деревянных строительных конструкций. Древесные материалы легко поддаются поражению деревоокрашивающих и плесневых грибов, а также бактерий, особенно в условиях высокой влажности, которые развиваются на древесине всех пород. В результате их воздействия на древесину выделяются пигменты, а на поверхности появляется темный налет, состоящий из спор и мицелий. При этом пораженная древесина не теряет своей прочности, но в месте их распространения повышается водопроницаемость и тем самым создаются благоприятные условия для развития более опасных дереворазрушающих микроорганизмов, разлагающих лигнин и целлюлозу.

Плесневые грибы и бактерии, находящиеся в древесине, опасны для человека ввиду возможности попадания их спор в дыхательные пути и возникновения раз-

* Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Республики Бурятия в рамках научного проекта № 15-43-04205 и государственного задания БИП СО РАН (проект № 0339-2016-0006).
* The research was carried out with the financial support of the RFBR and the Government of the Republic of Buryatia within the framework of the scientific project No. 15-43-04205 and within the framework of the state assignment of the BINM of the SB RAS (project No. 0339-2016-0006).

личных заболеваний (бронхиальная астма, аллергические реакции и др.).

Для предотвращения негативного действия микроорганизмов древесину обрабатывают различными антисептиками, которые должны отвечать следующим требованиям: высокая токсичность по отношению к микроорганизмам, безвредность для человека и животных, отсутствие неприятного запаха, стойкость, хорошее проникновение в глубь древесины, отсутствие коррозионного эффекта по отношению к металлическим соединениям и креплениям. На практике преимущественно применяют высокотоксичные соединения: пентахлорфенолят натрия, препарат ХМ-5, фторхроммышьяковые препараты (ФХН), хромхлорид цинка (ХХЦ), медьхромхлорид цинка (МХХЦ), полихлорированные органические соединения, фтористый натрий [1]. Контакт с древесиной, пропитанной такими препаратами, а в особенности ее обработка, становится чрезвычайно опасным для человека и требует обязательного использования средств индивидуальной защиты, чем зачастую пренебрегают в реальном строительстве.

В связи с указанным актуальным становится поиск новых высокоэффективных антисептических препаратов, отвечающих как требованиям безопасности, так и коммерческой доступности.

Высокая биоцидная активность, низкая токсичность (3-й – 4-й классы опасности) [2], дешевизна мономеров, простота синтеза, низкая коррозионная активность, способность длительное время сохранять антисептические свойства делают водорастворимые полигуанидины перспективными антисептиками для защиты древесины от биологических повреждений.

Цель проведенных исследований – синтез сополимеров гидрохлоридов полигуанидинов и изучение их антимикробных, фунгицидных и токсикологических свойств для разработки препарата для антисептической обработки как строительных материалов из древесины, так и уже готовых конструкций из нее.

Исходные вещества. Гуанидин гидрохлорида (ГГХ) использовали без предварительной очистки (чистота 99%, $T_{пл}$=185–189°С). Гексаметилендиамин (ГМДА) очищали перегонкой при 205°С, фракция 202–205°С. N-октиламин (чистота 99%) применяли без предварительной очистки.

Синтез полимеров. Полигексаметиленгуанидин гидрохлорида (ПГМГгх) получали методом поликонденсации в расплаве эквимолярных количеств мономеров в две стадии в течение 6 ч. Первый этап при 165°С проводили 2,5 ч, затем температуру повышали до 185°С. Синтез n-октил-замещенных полимеров выполняли in situ добавлением n-октиламина к ГМДА и ГГХ.

Методы исследования. ИК-спектры получены на ИК-спектрометре ALPHA (Bruker, Германия) на приставке НПВО с кристаллом ZnSe в диапазоне волновых чисел 4000–600 $см^{-1}$. Интерпретации ИК-спектров выполняли с помощью программы Bio-Rad Laboratories IRMaster^{TM}6.5.

Оценку токсичности проводили в соответствии с [3], ГОСТ 32644–2014 «Методы испытания по воздействию химической продукции на организм человека» и Руководством 1.2.3156-13 «Оценка токсичности и опасности химических веществ и их смесей для здоровья человека». Все исследовательские работы выполняли в соответствии с общепринятыми этическими нормами обращения с животными на основе стандартных операционных процедур, принятых в организации, выполняющей исследования, которые соответствуют правилам, принятым Европейской конвенцией по защите позвоночных животных, используемых для исследовательских и иных научных целей (European Convention for the Protection of vertebrate Animals Used for Experimental and other Scientific Purposes (ETS 123), Strasbourg. 1986).

Перед опытом животных в течение 6 ч выдерживали на голодной диете, после чего взвешивали и распределяли по группам. В каждую экспериментальную группу входили шесть особей. Испытуемые дозы препаратов рассчитывали в мг/кг на кг массы тела животного. Исследуемые препараты растворяли в воде и вводили в объеме 0,2 мл на одно животное натощак с помощью внутрижелудочного металлического зонда. Препараты вводили в возрастающих дозах. Контрольным мышам вводили воду в том же объеме. Пищу животным давали через 1–2 ч после введения препарата. Продолжительность наблюдения за состоянием здоровья животных составляла 14 дней, причем в первый день после введения животные находились под непрерывным наблюдением. Регулярно фиксировалось общее состояние животных, особенности их поведения, отмечались клинические симптомы интоксикации, количество заболевших и павших животных, сроки наступления их гибели. Проводили патологоанатомические исследования погибших особей [3].

На основании полученных данных методами Беренса, Кербера и Першина рассчитывали значения острой токсичности препарата [4].

Синтез полигуанидина осуществляли реакцией поликонденсации ГГХ и ГМДА, протекающей по механизму нуклеофильного замещения [5] согласно схеме 1.

Заметное увеличение молекулярной массы (вязкость раствора) наблюдается в первые 4 ч синтеза. Замедление роста молекулярной массы полимера после 4 ч синтеза для эквимолярного соотношения, вероятно, связано с потерей подвижности макромолекул полимера, поскольку для поликонденсации в расплаве лимитирующим этапом является диффузия друг к другу реакционных центров, образующихся макромолекулярных цепей [6].

Согласно механизму реакции диаминов и солей гуанидинов [7], взаимодействие ГМДА и ГГХ приводит к формированию полимерной цепи, а третья аминогруппа гуанидина позволяет получать алкилированный структурный фрагмент реакцией с n-октиламином по схеме 2.

Полученный материал содержит различное количество n-октилзамещенных гуанидиновых групп, поэтому их можно рассматривать как сополимеры гмда/ГГХ/n-октилзамещенный ГГХ. Это подтверждается данными ИК-спектроскопии. Для сополимера наблюдается отчетливое плечо при 2967 $см^{-1}$, соответствующее валентным колебаниям групп CH_3 [7]. Расщепление гуанидиновой полосы связано с наличием в структуре полимерной цепи как n-октилзамещенных, так и незамещенных по третьей аминогруппе гуанидиновых звеньев. Расщепление может быть вызвано формированием моно- и диоктилзамещенных концевых гуанидиновых фрагментов. Следует отметить, что ИК-спектры всех полученных n-октилзамещенных полимеров имеют сходный характер. Отличие заключается в интенсивности плеча

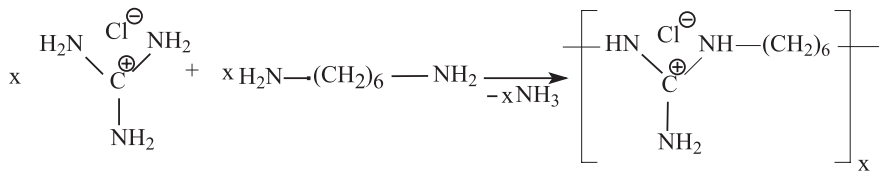


Схема 1

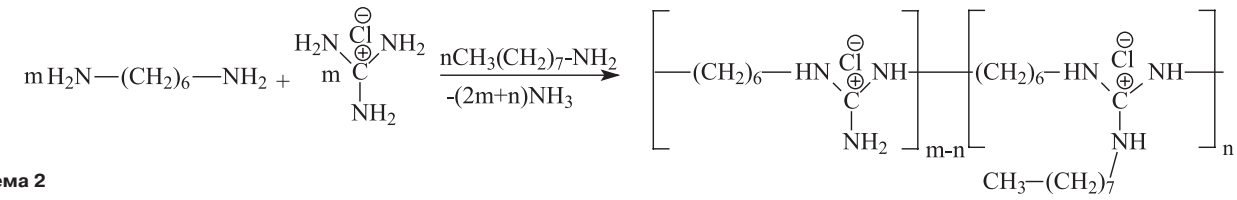


Схема 2

Препарат	LD50 по Першину	LD50 по Беренсу	LD50 по Керберу
ПГМГгх (I)	850±112,02	850±112,02	850±112,02
n-октилзамещенный ПГМГгх (II)	1150±137,4	1166,6±137,4	1150±137,4

при 2967 $см^{-1}$ и пиков при 1050 и 880 $см^{-1}$, причем их интенсивность возрастает с увеличением содержания алкилированного фрагмента.

Определение антимикробной активности (со)полимеров проводили на грамположительных и грамотрицательных бактериях (B.cereus и E.coli соответственно), дрожжеподобных грибах (Candida albicans), в качестве полимерного тест-образца выступал полигексаметиленгуанидина гидрохлорид (ПГМГгх), что обусловлено его широким применением в качестве действующего вещества многих современных дезинфекционных средств. Оценку антибактериальных свойств проводили на основе метода серийных разведений в агаре.

Установлено, что микроорганизмы E.coli обладают наибольшей чувствительностью к продуктам с высокими степенями замещения гидрофобными фрагментами; для B.cereus также наблюдается динамика увеличения биоцидного эффекта с ростом гидрофобности макромолекулы, но с менее выраженным действием. При воздействии на грибы наблюдается полное их угнетение, причем этот процесс характерен для всех исследуемых полигуанидинов [8].

Из данных в работе [9] известно, что способность полимеров связываться с клеточной мембраной бактериальной клетки в основном определяется наличием в макромолекуле положительно заряженных групп и наличием на поверхности клетки отрицательного заряда, обусловленного фосфатными группами липидов. При контакте с клеткой сначала происходит электростатическое взаимодействие, которое приводит к введению положительно заряженных фрагментов макромолекулы в липидный монослой мембраны; в результате меняются сначала проницаемость, а затем и целостность мембраны, что приводит к разрушению клетки.

Введение в макромолекулярную цепь гидрофобного фрагмента (октильный заместитель) позволяет повысить сорбцию таких макромолекул на бактериальную клеточную стенку в результате гидрофобных взаимодействий, что и приводит к увеличению антимикробной активности. Это объясняет зависимость биоцидного действия полигуанидинов от их строения.

В работе [10] показано, что появление множественной «лекарственной» устойчивости у грибов, как правило, связано со сверхактивацией так называемых АВС-переносчиков – мембранных ферментов, выкачивающих нежелательные вещества из клетки, тем самым препятствующих доставке антигрибковых препаратов внутрь. Использование высокогидрофобных соединений алкилродаминов позволяет «обмануть» АВС-переносчики, которые будут активно заняты работой по выкачиванию опасных веществ, но поскольку эти соединения содержат много гидрофобных фрагментов (алкильные), то они сразу же после этого захватываются клеткой обратно, тем самым снижая эффективность работы защитных механизмов грибов. Таким образом, появится возможность для подавления устойчивости и эффективной борьбы с грибками. А так как увеличение антимикробной и антигрибковой активности подчиняется схожим принципам [11] можно предполагать, что использование алкилированных полигуанидинов будет наиболее предпочтительно по сравнению с широкоиспользуемым в дезинфекции ПГМГгх.

Одним из основных критериев применения биоцидных препаратов является их токсичность. Так как процесс обработки древесины происходит в контакте с человеком, возможность применения антисептических препаратов без определения их токсичности недопустима. Исследование токсичности полимеров, обладающих более выраженным антимикробным эффектом, проводили на лабораторных животных токсикометрической оценкой и изучением симптомокомплекса интоксикации при однократном поступлении препарата в организм пероральным введением. В таблице приведены сравнительные данные по определению LD50 ПГМГгх и его производных различными методами (мг/кг).

Результаты проведенных исследований показали, что согласно требованиям табуляции классов токсичности все изученные препараты при внутрижелудочном пути введения относятся к 4-му классу токсичности (LD_{50}>300≤2000 мг/кг. Руководство Р 1.2.3156-13).

Заключение.

Сочетание низкой токсичности с высокими показателями антибактериальной активности представленных веществ предполагает возможность их использования в качестве эффективных антисептических средств, не оказывающих негативного влияния на человека и окружающую его среду.

Список литературы

1. Bourne G.H. Dietary research and guidance in health and disease. 1986. 269 p.
2. Воинцева И.И., Гембицкий П.А. Полигуанидины – дезинфекционные средства и полифункциональные добавки в композиционные материалы. М.: ЛКМ-пресс, 2009. 304 с.
3. Миронов А.Н., Бунатян Н.Д. и др. Руководство по проведению доклинических исследований лекарственных средств. М.: Гриф и К°, 2012. Ч. 1. С. 13–17.
4. Прозоровский В.Б. Статистическая обработка результатов фармакологических исследований //

References

1. Bourne G.H. Dietary research and guidance in health and disease. 1986. 269 p.
2. Vointseva I.I., Gembitskii P.A. Poliguanidiny – dezinfektsionnyye sredstva i polifunktsional'nyye dobavki v kompozitsionnyye materialy [Polyguanidines are disinfectants and polyfunctional additives in composite materials]. Moscow: LKM-press, 2009. 304 p.
3. Mironov A.N., Bunatyan N.D. i dr. Rukovodstvo po provedeniu doklinicheskikh issledovaniy i lekarstvennykh sredstv [A guide to preclinical drug research.]. Moscow: Grif i K°. 2012. Part 1, pp. 13–17.

Психофармакологическая и биологическая наркология. 2007. № 3–4 (7). С. 2090–2120.
5. Стельмах С.А., Базарон Л.У., Могнонов Д.М. О механизме поликонденсации гексаметилендиамина и гуанидин гидрохлорида // *Журнал прикладной химии*. 2010. Т. 83. № 2. С. 344–346.
6. Тагер А.А. Физикохимия полимеров. М.: Химия, 1978. 544 с.
7. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. М.: Мир, 1965. 219 с.
8. Стельмах С. А., Гаркушева Н. М., Очиров О. С. и др. Синтез N-октил и N-фенилзамещенных (со)полимеров полиалкилгуанидинового ряда и их антимикробная активность по отношению к условно-патогенным микроорганизмам // *Химия в интересах устойчивого развития*. 2016. Т. 24. № 6. С. 795–803.
9. Сивец Н., Панкратов О., Мазолевский Д., Красильников А., Рябцева Н. Антисептик мукосанин – инновационная разработка // *Медицинский вестник*. 2009. http://www.medvestnik.by/ru/sovremennii_podxod/view/antiseptik-mukosanin-innovatsionnaja-razrabotka-6537-2009/
10. Knorre D.A., Besedina E., Karavaeva Iu.E., Smirnova E.A., Markova O.V., Severin F.F. Alkylrhodamines enhance the toxicity of clotrimazole and benzalkonium chloride by interfering with yeast pleiotropic ABC-transporters // *FEMS Yeast Research*. 2016. Vol. 16. Iss. 4. fow030. https://doi.org/10.1093/femsyr/fow030.
11. Григорьева М.Н., Стельмах С.А., Астахова С.А. и др. Синтез сополимеров гидрохлоридов полиалкилгуанидинов и их антибактериальная активность в отношении условно-патогенных микроорганизмов bacillus cereus и escherichia coli // *Химико-фармацевтический журнал*. 2015. Т. 49. № 2. С. 29–33.

4. Prozorovskiy V.B. Statistical processing of the results of pharmacological studies. *Psikhofarmakologicheskaya i biologicheskaya narkologiya*. 2007. No. 3–4 (7), pp. 2090–2120. (In Russian).
5. Stelmakh S.A., Bazaron L.U., Mognonov D.M. About the mechanism of polycondensation of hexamethylenediamine and guanidine hydrochloride. *Zhurnal prikladnoi khimii*. 2010. Vol. 83. No. 2, pp. 344–346. (In Russian).
6. Tager A.A. Fizikokhimiya polimerov [Physicochemistry of polymers]. Moscow: Khimiya. 1978. 544 p.
7. Nakanisi K. Infrakrasnie spektry i stroyenie organicheskikh soyedineniy [Infrared spectra and the structure of organic compounds.]. Moscow: Mir. 1965. 219 p.
8. Stel'makh S.A., Garkusheva N.M., Ochirov O.S. i dr. Synthesis of N-octyl and N-phenyl-substituted (co) polymers of the polyalkylguanidine series and their antimicrobial activity with respect to opportunistic microorganisms. *Khimiya v interesakh ustoychivogo razvitiya*. 2016. Vol. 24. No. 6, pp. 795–803. (In Russian).
9. Sivets N., Pankratov O., Mazolevskiy D., Krasil'nikov A., Ryabtseva N. Antiseptic mukosanin – innovative development. *Meditsinskiy vestnik*. 2009. http://www.medvestnik.by/ru/sovremennii_podxod/view/antiseptik-mukosanin-innovatsionnaja-razrabotka-6537-2009/. (In Russian).
10. Knorre D.A., Besedina E., Karavaeva Iu.E., Smirnova E.A., Markova O.V., Severin F.F. Alkylrhodamines enhance the toxicity of clotrimazole and Fbenzalkonium chloride by interfering with yeast pleiotropic ABC-transporters. *FEMS Yeast Research*. Vol. 16. Iss. 4. fow030. https://Doi.org/10.1093/femsyr/fow030.
11. Grigor'eva M.N., Stel'makh S.A., Astakhova S.A. and etc. Synthesis of copolymers of polyalkylguanidine hydrochlorides and their antibacterial activity against opportunistic microorganisms of bacillus cereus and escherichia coli. *Khimiko-farmatsevticheskii zhurnal*. 2015. Vol. 49. No. 2, pp. 29–33. (In Russian).

Девятая Международная конференция по гипсу
* Минск 2018 *
20–21 сентября 2018 г.
Республика Беларусь
г. Минск
Оргкомитет:
140050, Московская обл.,
п. Красково,
ул. К. Маркса, д. 117,
РГА
Телефон:
+7 8-916-501-36-56
E-mail: rga-service@mail.ru
www.rosgips.ru

Российская гипсовая ассоциация
Московский государственный строительный университет
Научно-исследовательский институт строительной физики

Девятая Международная конференция
«Повышение эффективности производства и применения гипсовых материалов и изделий»

Тематика конференции:
- технический прогресс в области гипсовых материалов и изделий (исследования, производство и применение)
- ангидритовые вяжущие
- гипсовые материалы в малоэтажном строительстве
- привлекательность и механизмы инноваций в гипсовой отрасли
- современное оборудование для производства гипсовых вяжущих, материалов и изделий на их основе
- лаборатории, менеджмент качества, экологический менеджмент и их роль в обеспечении качества и долговечности гипсовых материалов
- нормативно-техническая документация в соответствии с современными требованиями
- обучение и переподготовка специалистов в области производства и применения гипсовых материалов и изделий

Генеральный информационный спонсор: журнал Строительные Материалы®

УДК 691.11:674.8

А.М. ИБРАГИМОВ[1], д-р техн. наук; Т.Н. ВАХНИНА[2], канд. техн. наук,
И.В. СУСОЕВА[2], канд. техн. наук (i.susoeva@yandex.ru)

[1] Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет (129337, г. Москва, Ярославское ш., 26)
[2] Костромской государственный университет (156005, г. Кострома, ул. Дзержинского, 17)

Использование вторичных полимеров в производстве композиционных плитных материалов строительного назначения

Рассмотрен вопрос переработки отходов полиэтилентерефталата, полиэтилена и невозвратных отходов производства льняного и хлопкового волокон в композиционные плитные материалы строительного назначения. Проблема структурообразования данных композитов заключается в обеспечении адгезии между растительным наполнителем и двумя полимерными компонентами – вторичным термопластом и термореактивным связующим. Цель работы – создание трехкомпонентного композита путем совместного использования химической адгезии и механического сцепления между компонентами, для этого необходимо уменьшить степень полимеризации термопласта. В эксперименте применены несколько способов: измельчения термопластов механическим способом в дробилке и смешивания их с тетрагидрофураном. Эксперименты по определению прочностных характеристик и водопоглощения плит подтвердили возможность использования выбранных отходов для производства лигноцеллюлозно-полимерных композитов.

Ключевые слова: лигноцеллюлозные частицы, хлопок, древесная стружка, связующее, полиэтилентерефталат, полиэтилен, прессование, прочность, разбухание, коэффициент теплопроводности.

Для цитирования: Ибрагимов А.М., Вахнина Т.Н., Сусоева И.В. Использование вторичных полимеров в производстве композиционных плитных материалов строительного назначения // *Строительные материалы.* 2018. № 1–2. С. 95–98.

A.M. IBRAGIMOV[1], Doctor of Sciences (Engineering), T.N. VAKHNINA[2], Candidate of Sciences (Engineering),
I.V. SUSOEVA[2], Candidate of Sciences (Engineering)
[1] National Research Moscow State University of Civil Engineering (26, Yaroslavskoye Highway, 126337, Moscow, Russian Federation)
[2] Kostroma State University (17, Dzerzhinskogo Street, 156005, Kostroma, Russian Federation)

The Use of Secondary Polymers in Production of Composite Slab Materials of Construction Appointment

The issue of processing of waste of polyethyleneterephthalate, polyethylene and irretrievable production wastes of linen and cotton fibers in composite slab materials of construction appointment is considered. The problem of structure formation of these composites is in providing the adhesion between the vegetable filler and two polymeric components – the secondary thermoplastic and thermo-reactive binder. The aim of this work is the creation of a three-component composite by means of the joint use of chemical adhesion and mechanical bond between components, for this purpose it is necessary to reduce the degree of polymerization of thermoplastics. During the experiment several ways are applied: crushing of thermoplastics mechanically in the crusher and mixing them with tetrahydrofuran. Experiments on the definition of strength characteristics and water absorption of slabs confirm the possibility to use of selected wastes for production of lignocellulosic-polymeric composites.

Keywords: lignocellulosic particles, cotton, wood shaving, binder, polyethyleneterephthalate, polyethylene, pressing, strength, swelling, heat conductivity coefficient.

For citation: Ibragimov A.M., Vakhnina T.N., Susoeva I.V. The use of secondary polymers in production of composite slab materials of construction appointment. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2018. No. 1–2, pp. 95–98. (In Russian).

Древесно-полимерные композиционные материалы как в России, так и во всем мире начали активно разрабатываться в XX в. Начиная с XXI в. полимерная продукция стала завоевывать необъятный строительный рынок России, а полимеры – бурно вторгаться в отделку, гидро- и особенно в теплоизоляцию зданий и сооружений [1].Мировая тенденция опережающих другие материалы темпов применения полимеров в строительстве сохраняется и сейчас [2]. Для этого есть много причин. Традиционные строительные материалы, такие как бетон, керамика, обладают высокими конструкционными показателями, но, по мнению В.Г. Хозина, «изоляционно-защитные функции у них, неудовлетворительны – они хрупки (кроме стали), нетрещиностойки» [1]. Универсальных материалов нет по причине того, что некоторые свойства являются взаимозависимыми. Так, высокая прочность требует повышенной плотности, а низкая теплопроводность – пористости и т. д. Есть, однако, исключения: «древесина – анизотропный природный композит, в сравнении с другими близка к оптимуму архитектурно-строительных свойств» [1].

Соединение в древесно-полимерных композиционных строительных материалах достоинств древесины и полимеров частично нивелирует их принципиальные конструкционные недостатки – повышенную сорбцию воды и влаги древесиной, малый модуль упругости и повышенную ползучесть (вынужденно-эластической и вязкопластической природы) полимеров. Специфика производства древесно-полимерных композитов (ДПК) заключается в использовании в качестве полимерной матрицы поливинилхлорида и полиолефинов – полиэтилена (ПЭ) и полипропилена. Подавляющее большинство ДПК в мире производится на основе полиэтилена (83%), ограниченно используются поливинилхлорид и полипропилен [3]. Доля использования полиэтилентерефталата (ПЭТ) в производстве композитов строительного назначения невелика, основное применение его – изготовление бытовой тары для пищевой промышленности, производства бытовой химии и косметики [3]. Одним из направлений использования ПЭТ является производство полимербетона [4].

Актуальность переработки вторичных полимеров все более возрастает в связи с увеличением доли поли-

мерных материалов в промышленности [3]. Федеральный закон № 89-ФЗ «Об отходах производства и потребления» регламентирует в целях предотвращения вредного воздействия на здоровье людей и окружающую среду вопросы вовлечения в хозяйственный оборот отходов производства и потребления. Кроме решения данной задачи вовлечение полимерных и лигноцеллюлозных отходов в производство позволяет использовать дополнительные источники сырья для изготовления продукции.

В России используется большой объем таких древесно-полимерных материалов, как декинг [3]. Конструкционные древесно-полимерные плиты с добавлением ПЭТ (изготавливаемые по технологии древесно-стружечных плит) в РФ и в мире не производятся, исследований в данном направлении в результате патентного поиска не найдено. Лигноцеллюлозно-полимерные композиты на основе невозвратных отходов переработки льна и хлопка также не производятся [5].

Таким образом, цель разработки состава и технологии производства новых композиционных плитных материалов с добавлением лигноцеллюлозных дискретных частиц и вторичных полимеров – решение вопроса переработки этих отходов с обеспечением необходимых физико-механических показателей материала [6–8]. Поставленная задача является сложной, как с химической, так и с технологической точки зрения. Ее решение – производство таких древесно-полимерных композитов (ДПК), как сайдинг, террасная доска и др., методом экструзии, однако высокая энергоемкость процесса плавления полимера делает эту продукцию дорогостоящей.

Существует возможность производства композитов из дискретных лигноцеллюлозных и полимерных частиц (ПЭ и ПЭТ) по технологии древесно-стружечных плит (ДСтП). Существенное влияние на параметры процесса прессования оказывает температура плавления полимеров. Если ПЭ имеет температуру размягчения 65–100°С, а температуру плавления 105–135°С, то ПЭТ плавится при 250–265°С. В процессе прессования по технологии ДСтП температура во внутреннем слое плиты находится на уровне 100–105°С. Это делает невозможным использование ПЭТ во внутреннем слое прессуемых плит. Начало текучести ПЭТ при 200–210°С совпадает с интервалом деструкции компонентов древесных частиц. Для уменьшения времени теплового воздействия на композит с ПЭТ целесообразно использовать синтетическое связующее – фенолформальдегидную смолу. К проблемам создания гетерогенной системы из древесных частиц с добавлением резольного фенолформальдегидного связующего и измельченных полимерных ПЭТ-отходов относятся трудности соединения в устойчивую структуру с высокими физико-механическими показателями природного полимера (древесины), синтетического поликонденсационного полимера – фенолформальдегидного связующего СФЖ-3014 и полимеризационного полиэтилентерефталата.

Адгезия посредством образования химических связей между древесными частицами и частицами ПЭТ невозможна ввиду отсутствия у полимера, синтезируемого по реакции полимеризации, активных функциональных групп [9], но существует возможность создания трехкомпонентного композита путем совместного использования химической адгезии и механического сцепления между компонентами.

Полиэтилентерефталат $(C_{10}H_8O_4)_n$ – сложный полиэфир, имеющий плотность 1,3–1,4 г/см^3, температуру размягчения $t_{разм}$=245°С, плавления $t_{пл}$=260°С, разложения $t_{разл}$=350°С [9]. Полимер имеет степень полимеризации 190–1700, молекулярную массу 15000–30000.

Таблица 1

Наполнитель / вид воздействия на полимер	Прочность при статическом изгибе, МПа	Разбухание по толщине за 24 ч, %	Плотность, кг/м^3	Коэффициент теплопроводности, Вт/(м·К)
Механическое дробление ПЭТ	21,01; 16,88; 18,2; 18,55; 18,58	14,86; 15,4; 14,64; 13,74; 14,76	781; 767; 779; 754; 762	0,137
Обработка тетрагидрофураном ПЭТ	22,33; 19,3; 18,82; 17,28; 19,41	11,75; 10,66; 14,9; 13,76; 12,63	789; 781; 773; 747; 779	0,139
Контрольные образцы из древесной стружки / без ПЭТ	14,11; 18,77; 16,44; 21,36; 17,56	19,63;10,3; 15,96; 14,19; 14,96	785; 762; 746; 758; 769	0,146
Хлопок/ПЭ с размером частиц 300 мкм	6; 5,46; 6,14; 5,79; 6,32	10,74; 8,95; 11,56; 10,98; 10,33	842; 865; 834; 849; 835	0,159
Хлопок/ПЭ с размером частиц 4 мм	2,7; 3,42; 2,81; 3,25; 3,14	11,88; 12,25; 11,59; 11,78; 12,01	784; 776; 792; 785; 788	0,129

Таблица 2

Наполнитель / вид воздействия на полимер	Прочность при статическом изгибе, МПа		Разбухание по толщине за 24 ч, %		Плотность, кг/м^3	
	среднее арифметическое	среднее отклонение	среднее арифметическое	среднее отклонение	среднее арифметическое	среднее отклонение
Древесная стружка/механическое дробление ПЭТ	18,7	1,72	14,7	1,84	769	11,4
Древесная стружка/обработка тетрагидрофураном ПЭТ	19,4	2,12	12,7	1,66	774	16
Контрольные образцы из древесной стружки / без ПЭТ	17,6	3,11	15	3,36	764	14,4
Хлопок/ПЭ с размером частиц 300 мкм	5,9	0,33	10,51	0,98	845	12,7
Хлопок/ПЭ с размером частиц 4 мм	3,1	0,3	12,1	0,56	785	5,9

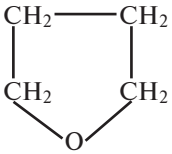


Рис. 1. Структура тетрагидрофурана

Для того чтобы инициировать создание в ПЭТ активных групп для участия в процессе образования химических связей с другими компонентами композита, необходимо уменьшить размер макромолекул полимера. Существующие методы сокращения молекулярной массы (и степени полимеризации) ПЭТ можно разделить на два основных: механический и химический.

Основным механическим способом, лежащим в основе переработки отходов ПЭТ, является измельчение. Такая переработка позволяет получить порошкообразные материалы и крошку, причем при измельчении физико-химические свойства полимера практически не изменяются.

Химический способ осложняется высокой химической стойкостью ПЭТ к бензину, маслам, жирам, спиртам, эфиру, разбавленным кислотам и щелочам. Полиэтилентерефталат нерастворим в воде и многих органических растворителях, растворим лишь при 40–150°С в фенолах и их алкил- и хлорзамещенных: анилине, бензиловом спирте, хлороформе, дихлоруксусной и хлорсульфоновой кислотах. ПЭТ деструктирует в сильных кислотах.

Перечисленные растворители, работающие при температуре свыше 40°С, имеют следующие недостатки: их технологически сложно встроить в процесс изготовления композита, производимого по технологии древесно-стружечных плит; они негативно влияют на свойства древесного наполнителя. Для использования физико-химического способа снижения степени полимеризации ПЭТ был выбран в качестве альтернативного варианта тетрагидрофуран, химическая формула C_4H_8O (рис. 1). Тетрагидрофуран – циклический простой эфир, широко применяется в органическом синтезе, является растворителем поливинилхлорида, температура воспламенения эфира 250°С. ПЭТ в тетрагидрофуране набухает. Эфир имеет фурановый цикл, он может полимеризоваться и образовывать связи как с целлюлозой, так и с фенолформальдегидным связующим.

Авторы в исследовании использовали оба варианта сокращения размера макромолекул ПЭТ – механический и химический. Были изготовлены образцы плит из древесной стружки (75 мас. %), связующего СФЖ-3014 (12 мас. %) и вторичного ПЭТ (13 мас. %) по вариантам: 1 – измельчение в дробилке; 2 – смешивание с тетрагидрофураном.

Прессование при изготовлении образцов композита с ПЭТ выполняли при 210°С; результаты испытаний показали, что при данной температуре начинает проявляться текучесть измельченного ПЭТ. Температуру не повышали до начала плавления ПЭТ из-за опасности воспламенения тетрагидрофурана. Образцы композитов с ПЭ прессовали при 170°С, фенолформальдегидное связующее не добавляли. Результаты определения физико-механических показателей и коэффициента теплопроводности композитов с ПЭТ и ПЭ приведены в табл. 1.

Результаты статистической обработки показателей композитов приведены в табл. 2.

Композиты, изготовленные из древесной стружки с добавлением отходов ПЭТ, как механически раздробленных, так и обработанных тетрагидрофураном, имеют прочность при статическом изгибе (более 18 МПа), превышающую показатель для контрольных образцов без добавления ПЭТ. Следовательно, данные композиты отвечают требованиям EN-312, предъявляемым к особо прочным плитам марки Р6. Показатель «разбухание по толщине за 24 ч» лучшие результаты имеют плиты с

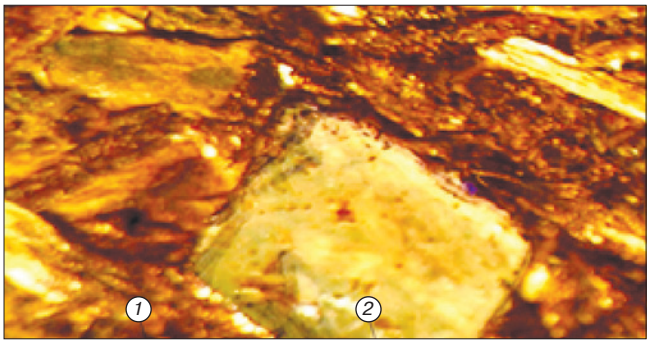


Рис. 2. Структура композита с добавлением ПЭТ, измельченного дроблением: *1* – древесная стружка; *2* – ПЭТ

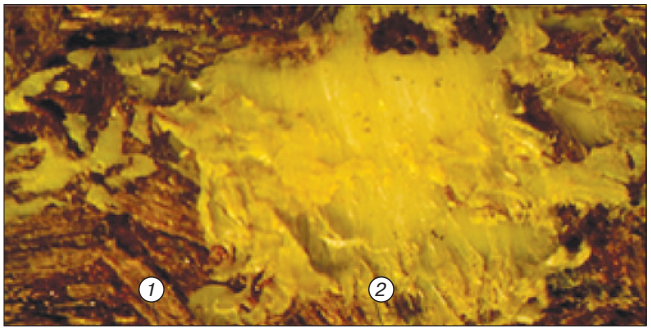


Рис. 3. Структура композита с добавлением ПЭТ, обработанного тетрагидрофураном: *1* – древесная стружка; *2* – ПЭТ

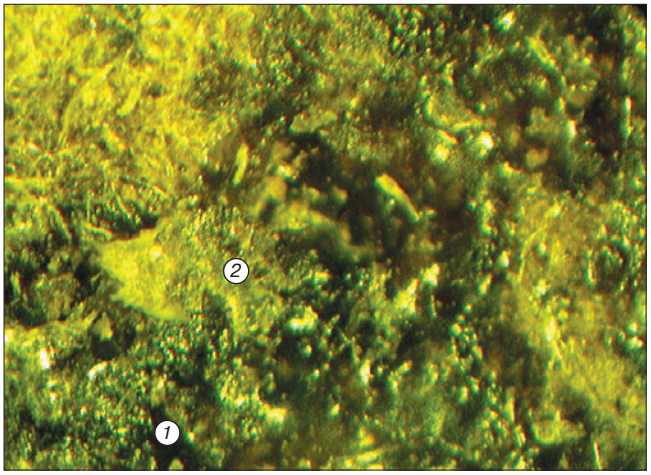


Рис. 4. Структура композита из хлопковой пыли с добавлением ПЭ с частицами размером 300 мкм: *1* – частицы хлопковой пыли; *2* – ПЭ

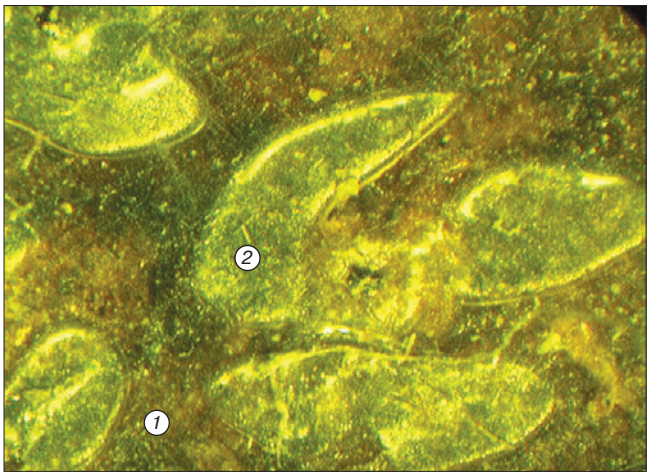


Рис. 5. Структура композита из хлопковой пыли с добавлением ПЭ с размером частиц 4 мм: *1* – частицы хлопковой пыли; *2* – частицы ПЭ

ПЭТ, обработанные тетрагидрофураном. Причиной различий в показателях является то, что для частиц ПЭТ, обработанного дроблением, температура 210°С недостаточна для обеспечения механического сцепления с древесным наполнителем. Полимер не плавится и не проникает в промежутки между древесными стружками, что не позволяет создать прочную структуру, устойчивую к воздействию влаги. Это подтвердило исследование структуры образцов композита, выполненное с помощью микроскопа МБС-10.

Фотографии образцов композита, сделанные при увеличении 10×, представлены на рис. 2, 3. Крупные частицы ПЭТ после механического дробления остались нерасплавленными (рис. 2), в то время как полимер, обработанный тетрагидрофураном, заполнил промежутки между стружками (рис. 3).

Обработка тетрагидрофураном повлияла на физико-механические показатели композита также и благодаря наличию фуранового цикла (рис. 1), способного создавать водородные связи с древесной составляющей композита и отверждаемым поликонденсационным связующим. Тетрагидрофуран имеет возможность полимеризации также при воздействии кислот и других катализаторов. Кислоты образуются в процессе горячего прессования из древесной составляющей композита [8], т. е. в данном случае возможна и реакция сополимеризации тетрагидрофурана и фенолформальдегидного связующего.

Структура плитных материалов из полиэтилена и отходов переработки хлопка представлена на рис. 4, 5.

Данные композиционные материалы имеют невысокую прочность при статическом изгибе, что обусловлено повышенной текучестью полимерной матрицы. При этом материал имеет хороший баланс показателей теплопроводности и водостойкости и может использоваться в качестве элемента теплоизоляции стеновых панелей и ограждающих конструкций.

Выполненные авторами экспериментальные исследования доказали возможность использования вторичных отходов полиэтилентерефталата после механического измельчения или химической обработки для производства особо прочных древесно-полимерных композитов, отвечающих требованиям EN 312-6 [10].

Таким образом, производство композиционных плитных материалов позволяет утилизировать невозвратные отходы переработки хлопка, использовать для выпуска продукции вторичные отходы термопластов, расширить ассортимент материалов для строительных конструкций. Дополнительным преимуществом плитных материалов из лигноцеллюлозных частиц и вторичных термопластов (ПЭ и ПЭТ) является то, что их можно изготавливать по технологии древесно-стружечных плит. Это позволяет использовать для их выпуска имеющиеся в стране линии на базе проходных прессов, что существенно снижает затраты на производство композитов.

Список литературы

1. Хозин В.Г. Реальные границы и перспективы эффективного применения полимеров в строительстве // *Полимеры в строительстве*. Научный интернет-журнал. № 1 (1). 2014. http://polymer.kgasu.ru/files/n1-1-2014-vypusk-17.03.pdf (дата обращения 14.07.2016).
2. BS EN 312-6:2003. *Плиты древесно-стружечные. Технические условия*. http://*www.gostinfo.ru/catalog/Details/?id=3883861* (дата обращения 14.07.2016).
3. Андрианов В. Рынок ПЭТФ ждет цунами // *Нефтегазовая вертикаль*. 2015. № 5. С. 70–77.
4. Чупраков П.А., Христофоров А.И., Христофорова И.А. Анализ отходов производства и потребления полиэтилентерефталата (ПЭТФ) // *VII Международная студенческая электронная научная конференция «Студенческий народный форум»-2015*. http://scienceforum.ru (дата обращения 14.07.2016).
5. Сусоева И.В., Вахнина Т.Н., Ибрагимов А.М. Исследование интенсивности образования пылевидных отходов текстильных предприятий, используемых для производства строительных лигноцеллюлозных композиционных материалов // *Технология текстильной промышленности*. 2016. № 2 (362). С. 219–222.
6. Михайлин Ю.А. Конструкционные полимерные композиционные материалы: Научное издание. СПб.: Научные основы и технологии, 2008. 822 с.
7. Мэтьюз Ф., Ролингс Р. Композитные материалы. Механика и технология. М.: Техносфера, 2004. 408 с.
8. Вахнина Т.Н. Формирование свойств древесных плитных материалов для использования в строительных конструкциях // *Жилищное строительство*. 2009. № 6. С. 10–12.
9. Азаров В.И., Буров А.В., Оболенская А.В. Химия древесины и синтетических полимеров. СПб: Лань, 2010. 624 с.
10. Svensk standard SS-EN 312:2010 https://www.sis.se/api/document/preview/75400/ (дата обращения 14.07.2017).

References

1. Khozin V.G. Real borders and prospects of effective use of polymers in construction. *Polimery: v stroitel'stve*. Scientific Internet journal. 2014. No. 1 (1). http://polymer.kgasu.ru/files/n1-1-2014-vypusk-17.03.pdf (date of access 14.07.16). (In Russian).
2. BS EN 312-6:2003. *Plity drevesnostruzhechnye. Tekhnichskie usloviya* [Wood chipboards. Specifications] http://*www.gostinfo.ru/catalog/Details/?id=3883861* (date of access 14.07.16). (In Russian).
3. Andrianov V. The market of PETF waits for a tsunami. *Neftegazovaya vertical'*. 2015. No. 5, pp. 70–77. (In Russian).
4. Chuprakov P.A., Hristoforov A.I., Hristoforova I.A. Analysis of production and consumption waste of polyethylene terephthalate (PETF). *The VII International student's electronic scientific conference "Student's National Forum"-2015*. http://scienceforum.ru (date of access 14.07.16). (In Russian).
5. Susoeva I.V., Vahnina T.N., Ibragimov A.M. Education research intensity of dust waste textile companies used for the production of lignocellulosic construction composite materials. *Tekhnologiya tekstil'noy promyshlennosti*. 2016. No. 2 (362), pp. 219–222. (In Russian).
6. Mihailing Yu.A. Konstruktsionnye polimernye kompozitsionnye materialy: nauchnoe izdanie [Constructional polymeric composite materials: scientific publication]. Saint Petersburg: Scientific bases and technologies. 2008. 822 p.
7. Metyyuz F., Rollings R. Kompozitnye materialy. Mekhanika i tekhnologiya [Composite materials. Mechanics and technology]. Moscow: Technosphere. 2004. 408 p.
8. Vahnina T.N. Formation of properties of wood slab by materials for use in construction design. *Zhilishchnoe Stroitel'stvo* [Housing Construction]. 2009. No. 6, pp. 10–12. (In Russian).
9. Azarov V.I., Burov A.V., Obolensky A.V. Khimiya drevesiny i sinteticheskikh polimerov [Chemistry of wood and synthetic polymers]. Saint Petersburg: Lan'. 2010. 624 p.
10. Svensk standard SS-EN 312:2010 https://www.sis.se/api/document/preview/75400/ (date of access 17.01.18).

Connecting Global Competence

Messe München



Hot spot for the ceramics industry

Международный состав. Мировое значение.

Откройте для себя новейшие разработки более 600 международных участников, а также инновации будущего в разделе „аддитивное производство".

Обширная программа конференций посвящена самым важным темам керамической промышленности:

- День порошковой металлургии, 10 апреля
- Heavy Clay Day, 11 апреля
- День технической керамики, 12 апреля
- CareerDay, 13 апреля

Окунитесь в современный мир керамики.
На ceramitec 2018.

Купите билет прямо сейчас!
ceramitec.com/ticket/en

ceramitec 2018

Technologies · Innovations · Materials

10 – 13 апреля · Messe München
ceramitec.com

Контакт:
ООО «Мессе Мюнхен Консалтинг»
Тел. (495) 697 16 70/72
info@messe-muenchen.ru

Постройте лучшую террасу в городе!









SAVEWOOD

Лучше, чем дерево

15 лет гарантия

крупнейший российский производитель изделий из древесно-полимерного композита

террасная доска | сайдинг | декоративные ограждения | заборы | ступени | универсальные профили

+7 (499) 281 61 94
info@savewood.ru
www.savewood.ru

г. Москва,
ул. Озерная, 42

УДК 676.022

Т.А. МАЦЕЕВИЧ[1], д-р физ.-мат. наук (MatseevichTA@mgsu.ru);
А.А. АСКАДСКИЙ[2], д-р хим. наук (andrey@ineos.ac.ru)

[1] Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет (129337, г. Москва, Ярославское ш., 26)
[2] Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН (119991, г. Москва, ул. Вавилова, 28)

Террасные доски: состав, изготовление, свойства. Часть 1. Механические свойства

Изложены литературные данные и результаты собственных исследований по механическим свойствам террасных досок из древесно-полимерных композитов. Основными матричными полимерами являются поливинилхлорид, полиэтилен и полипропилен. В качестве наполнителя применяется древесная мука или древесные волокна различных пород дерева. Исследованы прочностные и деформационные свойства при растяжении и сжатии, релаксация напряжения, ударная прочность, предельное напряжение при изгибе. Сопротивление ударной нагрузке определяли по образованию трещин при свободном падении бойка на фрагмент террасной доски с определенной высоты. Также определяли удельную ударную вязкость на приборе «Динстат». Для измерения прочности при растяжении и изгибе использовали прибор LLOYD Instruments LR5K Plus. Проведены измерения удельной ударной вязкости при отрицательной температуре, что важно для климатических условий России. В результате исследований установлено, что лучшим матричным полимером является поливинилхлорид. Террасные доски на его основе обладают, как правило, повышенными механическими характеристиками. Удельная ударная вязкость при положительной и отрицательной температуре примерно одинакова и достигает 8,9 кДж/м^2.

Ключевые слова: террасные доски, древесно-полимерные композиты, удельная ударная вязкость, прочность при растяжении, прочность при сжатии, прочность при изгибе, модуль упругости, релаксация напряжения, поливинилхлорид, полиэтилен, полипропилен.

Для цитирования: Мацеевич Т.А., Аскадский А.А. Террасные доски: состав, изготовление, свойства. Часть 1. Механические свойства // *Строительные материалы.* 2018. № 1–2. С. 101–105.

T.A. MATSEEVICH[1], Doctor of Sciences (physics and mathematics) (MatseevichTA@mgsu.ru); A.A. ASKADSKIY[2], Doctor of Sciences (chemistry) (andrey@ineos.ac.ru)
[1] National Research Moscow State University of Civil Engineering (26, Yaroslavskoe Highway, Moscow, 129337, Russian Federation)
[2] A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of Russian Academy of Sciences (INEOS RAS) (28, Vavilova Street, Moscow, 119991, Russian Federetion)

Decking boards: structure, manufacturing, properties. Part 1. Mechanical properties

The results of our own and literature data on mechanical properties of decking boards have been described. These products are manufactured from wood-polymer composites. The major matrix polymers are polyvinyl chloride, polyethylene and polypropylene. The filler used wood flour or wood fibers different types of wood. It was investigated the strength and deformation properties in tension and compression, stress relaxation, impact strength, ultimate bending stress. Impact resistance was determined by cracking of the free fall of the firing pin on the piece of decking from a certain height. The specific impact strength was measured on the device “Dinstat”. Measurement the tensile strength and bending carried out on instrument LLOYD Instruments LR5K Plus. The specific impact strength at negative temperatures was measured. It is very important for the climatic conditions of Russia. As a result, all studies found that the best matrix polymer is polyvinylchloride. Decking boards based on it have generally improved mechanical characteristics. Specific impact strength at positive and negative temperatures is approximately the same and reaches 8.9 kJ/m^2.

Keywords: decking boards, wood-polymer composites, tension strength, compression strength, bending strength, modulus of elasticity, stress relaxation, polyvinylchloride, polyethylene, polypropylene.

For citation: Matseevich T.A., Askadskiy A.A. Decking boards: structure, manufacturing, properties. Part 1. Mechanical properties. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2018. No. 1–2, pp. 101–105. (In Russian).

В настоящее время все большую популярность приобретают полимерные композиты, наполненные древесиной (так называемые ДПК). Их используют для производства террасной доски. В частности, из ДПК изготавливают полы террасных помещений, сайдинг, декоративные ограждения, заборные системы, ступени, универсальные профили, разные аксессуары и комплектующие (рис. 1).

Для производства террасной доски используют поливинилхлорид (ПВХ), полипропилен (ПП) и полиэтилен (ПЭ). Естественно, что для производства такой доски используют вторичные полимеры, получаемые путем рециклинга. Для этого отработанные полимерные изделия экструдируют, нарезают из экструдата гранулы, а затем их перерабатывают в нужные изделия. В качестве наполнителя применяется



Рис. 1. Варианты использования ДПК: *а* – терраса открытой беседки; *б* – забор на территории торгового центра; *в* – сайдинг в интерьере ресторана

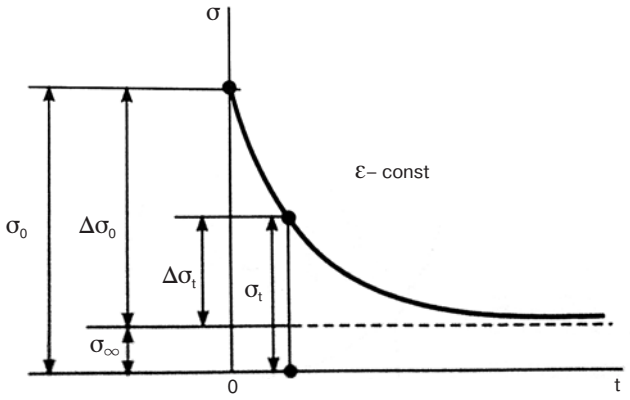


Рис. 2. Кривая релаксации напряжения: σ_0 – начальное напряжение, которое развивается в момент окончания задания деформации; $\Delta\sigma_0$ – разность между начальным напряжением σ_0 и квазиравновесным напряжением σ_∞; σ_t – релаксирующее напряжение; $\Delta\sigma_t$ – разность между релаксирующим напряжением σ_t и квазиравновесным напряжением σ_∞; ε – постоянная деформация; t – время; σ –напряжение

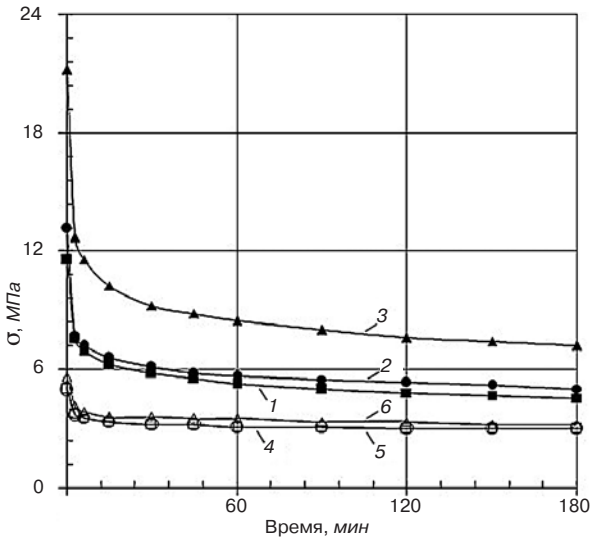


Рис. 3. Кривые релаксации напряжения первичного (*4–6*) и вторичного (*1–3*) ПЭВД, полученные при температуре 20°С и деформации 2% (*1, 4*); 3% (*2, 5*) и 4% (*3, 6*)

Таблица 1

Ориентировочная прочность террасных досок в зависимости от базового полимера

Свойство	Единица измерения	Базовый полимер		
		ПЭ	ПВХ	ПП
Предел прочности при растяжении	МПа	5–16	20–30	17–40
Модуль упругости при растяжении	ГПа	2-5	5–7	4–8
Предел прочности при изгибе	МПа	10–28	40–47	30–52
Предел прочности при сжатии	МПа	12–27	60	–

древесная мука или древесные волокна различных пород дерева.

Свойства террасных досок изучены в работах [1, 2]. Что касается вообще изделий из ДПК, то имеются довольно ограниченные сведения об их производстве и зависимости физико-химических свойств от состава полимерной матрицы [3–8]. Рассматриваются в основном предельные механические свойства. К ним относятся модуль упругости, предел прочности при сжатии, растяжении и изгибе, удельная ударная вязкость, стойкость к растрескиванию, твердость.

Исследование ДПК на основе ПВХ проведено в ряде работ [7–11]. Способы изготовления ДПК изложены в работах [12–14]. Материалы на основе ДПК широко используются в строительстве [15–16]. Поскольку они обычно работают в условиях воздействия влаги, переменной температуры, УФ-излучения, а также под действием механической нагрузки разных видов, оценка качества продукции и сравнение разных типов террасных досок должны проводиться с учетом всех перечисленных факторов. Прочностные свойства ДПК описаны, например, в работах [17–20].

Свойства ДПК открывают широкие перспективы применения материалов на их основе практически во всех регионах России, располагающихся в арктическом и субарктическом поясах, умеренном климатическом поясе и в субтропиках. С целью внедрения материалов на основе ДПК российская компания Savewood совместно с ведущими научными институтами, такими как Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, проводит детальные исследования механических свойств ДПК при знакопеременной температуре.

Для полимерных материалов помимо перечисленных свойств важно измерять релаксацию напряжения и ползучесть. В случае полимерных материалов при постоянной деформации напряжение не остается постоянным, а интенсивно релаксирует. При действии постоянного напряжения развивается ползучесть. Это справедливо и при переменных напряжениях и деформациях, а также при изменении температуры.

Экспериментально кривые релаксации напряжения регистрируют при испытаниях на растяжение или сжатие при постоянной деформации ε образца. Схематично кривая релаксации представлена на рис. 2.

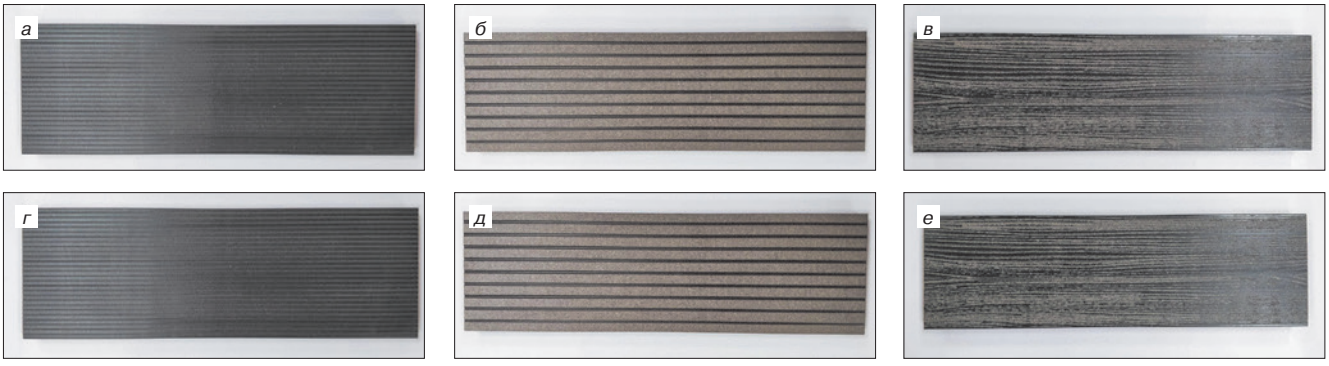


Рис. 4. Внешний вид террасных досок до и после испытаний на ударопрочность: *а* – частный сегмент; *б* – коммерческий сегмент; *в* – премиум сегмент до удара; *г* – частный сегмент; *д* – коммерческий сегмент; *е* – премиум сегмент после удара

Таблица 2

Энергия удара материалов террасных досок разных производителей

	Savewood	Terradeck	Dortmax
Матричный полимер	ПВХ	ПЭ	ПЭ
Наибольшая энергия удара, Дж	9,8	7	6

Таблица 3

Результаты испытаний на растяжение

Образцы на основе ПЭНД			
№ испытаний	Прочность при растяжении $\sigma_р$, МПа	Удлинение при разрыве $\varepsilon_р$, %	Модуль упругости при растяжении E, МПа
1	13,4	0,62	4980
2	16,9	0,85	4730
3	13,1	0,66	4720
4	12,7	0,86	4230
Среднее значение	14	0,75	4660
Образцы на основе ПВХ			
1	28,6	2,05	3250
2	24,8	1,84	3670
3	16,1	1,72	3650
4	29,3	1,66	3860
5	15,9	1,73	2940
Среднее значение	22,9	1,8	3480

В качестве примера на рис. 3 показаны кривые релаксации напряжения для полиэтилена высокого давления (ПЭВД) [1].

В табл. 1 [1] показаны результаты испытаний образцов террасной доски на основе полиэтилена низкого давления (ПЭНД), поливинилхлорида (ПВХ) и полипропилена (ПП). Исследованы следующие материалы: материал 1 с тонким рифлением на основе ПЭНД; материал 2 с редким рифлением на основе ПВХ.

Данные табл. 1 показывают, что террасные доски на основе ПВХ, как правило, обладают более высокими механическими свойствами по сравнению с аналогичными изделиями из ПЭ и ПП.

В данном исследовании ударопрочность испытывали двумя способами. По первому способу испытание соответствует европейскому стандарту DIN EN 477 и российскому ГОСТ 19111-2001 «Изделия погонажные профильные поливинилхлоридные для внутренней отделки. Технические условия». Изготовлено устройство, которое позволяет следить за образованием трещин при свободном падении бойка на изделие, например террасную доску, с определенной высоты. В нашем устройстве радиус сферической поверхности бойка составлял 25±0,5 мм; масса падающего бойка – 1000±5 г; высота падения бойка – 1000±2 мм. После удара боек поднимали, вынимали образец и осматривали его.

Испытывали сегменты различного типа террасных досок, которые отличались толщиной стенок и количеством ребер жесткости. Толщина внешних стенок у террасных досок *частного* сегмента составляет 4 мм, и они имеют три ребра жесткости. Толщина внешних стенок досок *коммерческого* сегмента составляет 5 мм, количество ребер жесткости – четыре. Доски *премиум* сегмента имеют толщину внешних стенок 7 мм и также обладают четырьмя ребрами жесткости. Внешний вид террасных досок до и после испытаний на ударопрочность приведен на рис. 4.

Таблица 4

Результаты испытаний на изгиб

№ испытания	Жесткость, Н/м	Модуль упругости при изгибе, МПа	Максимальное напряжение изгиба при разрушении, МПа
Образец на основе ПЭНД			
1	35408	7082	33,6
2	31183	6237	31,1
3	18603	3721	24,8
4	30158	6032	30,1
5	32405	6481	32,4
6	29560	5912	30,3
Среднее значение	29536	5910	30,4
Образец на основе ПВХ			
1	18491	3698	44,1
2	19502	3900	49,6
3	22891	5631	54,3
4	30668	5054	48,2
5	24479	3955	39,8
6	23579	4715	46,3
Среднее значение	23268	4492	47

Испытание считают успешным, если при осмотре поверхности образцов не обнаружены трещины и разрушения минимум восьми образцов из десяти. После удара бойка по террасным доскам компании Savewood разрушения отсутствуют для всех сегментов террасных досок.

Научно-инновационным центром «Древесно-полимерные композиты» проведен сравнительный анализ результатов испытаний на стойкость к удару террасных досок ряда ведущих производителей, которые взяты из открытых источников (табл. 2).

Экспериментальные данные по прочности при растяжении, предельной деформации и модулю упругости ДПК на основе различных вмещающих полимеров приведены в табл. 3.

Данные табл. 3 показывают, что прочность при растяжении и удлинение при разрыве выше для материалов на основе ПВХ, а модуль упругости несколько ниже.

Испытания на изгиб проводились на приборе LLOYD Instruments LR5K Plus (USA) с заменой нагружающего устройства для осуществления трехточечного изгиба (согласно ГОСТ 4648–2014 «Пластмассы. Метод испытания на статический изгиб»). Результаты измерений приведены в табл. 4. Измерения проведены на шести образцах одного и того же материала. Видно, что максимальное напряжение изгиба при разрушении для образцов на основе ПВХ выше, чем на основе ПЭНД.

Проведены эксперименты по измерению удельной ударной вязкости при положительной и отрицательной температуре (табл. 5). Также получены кривые растяжения большого количества образцов ДПК на основе ПВХ, отличающихся рецептурой и целевыми добавками, которые всегда присутствуют в данных композитах.

При положительной температуре максимальная величина удельной ударной вязкости составляет 8,9 кДж/м^2.

Таблица 5

Удельная ударная вязкость ДПК на основе ПВХ

T°C	№ образца	Удельная ударная вязкость А, кДж/м^2		Среднее значение $A_{ср}$, кДж/м^2	T°C	№ образца	Удельная ударная вязкость А,кДж/м^2			Среднее значение $A_{ср}$, кДж/м^2
18	1	6,9	5,1	6	0	1	4,6	6,9	7,7	6,4
	2	8,9	5,7*	8,9	-21	2	4,3	4	–	4,2
	3	4	5,4	4,7	-21	3	6,3	5,7	–	6
	4	5,1	4,6	4,8	0	4	4	4,6	4,6	4,4
	5	4,6	4,6	4,6	-21	5	4	5,4	–	4,7
	6	4,3	6,3	5,3	-21	6	4,9	4,9	–	4,9
* По Шарпи с надрезом.										

Таблица 6

Прочность при изгибе $\sigma_{изг}$ ДПК на основе ПВХ

№ образца	$\sigma_{изг}$, МПа			Среднее значение $\sigma_{изг,ср}$, МПа
1	64,7	72	70,1	68,9
2	54,9	57,6	62,4	58,3
3	72	67,2	67,2	68,8
4	63,7	54	54,7	57,5
5	57,8	67,2	67,2	64,1
6	62,7	67,2	67,2	65,7

При отрицательной температуре максимальная удельная ударная вязкость достигает 6,4 кДж/м^2. В целом при положительной и отрицательной температуре разрушение при ударе не является хрупким и соответствует значительному количеству полимерных материалов. Средние значения удельной ударной вязкости при отрицательной и положительной температуре примерно одинаковы. Следует отметить, что данные по удельной ударной вязкости при отрицательной температуре отсутствуют в литературе, хотя они очень важны для большинства регионов России.

Прочность при изгибе определялась при 18°C на приборе «Динстат» консольном методом. Размеры образцов 10×15×3,5 мм. Результаты измерений показаны в табл. 6.

Небольшой разброс данных свидетельствует об однородности материалов.

Измерения прочности при растяжении при 18°C образцов на основе ПВХ (производство компании Savewood) проводили на универсальной испытательной машине LLOYD Instruments LR5K Plus. Скорость растяжения составляла 50 мм/мин. Кривая растяжения для образца 2 в качестве примера показана на рис. 4. Там же указана предельная деформация при разрыве.

Данные по прочности при растяжении представлены в табл. 7.

Детальный анализ механических свойств ДПК, основанный как на литературных данных, так и на результатах собственных исследований, показал, что ДПК на основе матричного полимера ПВХ существенно превосходят свойства ДПК на основе таких матричных полимеров, как ПЭ и ПП. Особенно практически ценным является, что ДПК на основе ПВХ обладают примерно

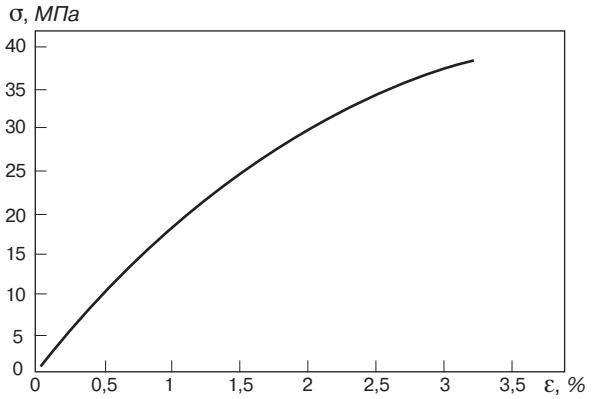


Рис. 5. Усредненная кривая растяжения образца 2; $\sigma_р$ =38,5 МПа, $\varepsilon_р$=2,88%

Таблица 7

Прочность ДПК на основе ПВХ при растяжении при 18°C

№ образца	Среднее значение прочности при растяжении $\sigma_{ср}$, МПа	Среднее значение модуля упругости при растяжении $E_{ср}$, МПа	Среднее значение предельной деформации при растяжении $\varepsilon_{ср}$, %
1	25	1820	2,67
2	38,5	2100	2,88
3	34	2050	2,15
4	27,4	2050	2,5
5	32	2880	2,57
6	26	2680	2,07

таким же сопротивлением ударной нагрузке при температуре -21°C, как и при температуре 18°C. При статическом нагружении прочность при изгибе и растяжении материалов на основе ПВХ в среднем на 25–32% и 19–64% выше, чем материалов на основе полиолефинов – ПЭ и ПП.

Таким образом, анализ механических свойств показал, что материалы террасных досок на основе матричного полимера поливинлхлорида обладают лучшими свойствами, чем аналогичные материалы на основе полиэтилена и полипропилена. Они могут эксплуатироваться при положительной и отрицательной температуре длительное время без снижения механических свойств.

Список литературы

1. Мороз П.А., Аскадский Ал.А., Мацеевич Т.А., Соловьева Е.В., Аскадский А.А. Применение вторичных полимеров для производства древесно-полимерных композитов // *Пластические массы*. 2017. № 9–10. С. 56–61.

Список литературы

1. Moroz P.A., Askadskiy Al.A., Matseyevich T.A., Solovyova E.V., Askadskiy A.A. Use of secondary polymers for production of wood and polymeric composites. *Plasticheskie massy*. 2017. No. 9–10, pp. 56–61. (In Russian).

2. Мацеевич Т.А., Аскадский А.А. Механические свойства террасной доски на основе полиэтилена, полипропилена и поливинилхлорида // *Строительство: наука и образование*. 2017. Т. 7. Выпуск 3(24). С. 48–59.
3. Абушенко А.В., Воскобойников И.В., Кондратюк В.А. Производство изделий из ДПК // *Деловой журнал по деревообработке*. 2008. № 4. С. 88–94.
4. Ершова О.В., Чупрова Л.В., Муллина Э.Р., Мишурина О.А. Исследование зависимости свойств древесно-полимерных композитов от химического состава матрицы // *Современные проблемы науки и образования*. 2014. № 2. С. 26. Режим доступа: https://www.science-education. ru/ru/article/view?id=12363.
5. Клесов А.А. Древесно-полимерные композиты / Пер. с англ. А. Чмеля. СПб: Научные основы и технологии, 2010. 736 с.
6. Walcott M.P., Englund K.A. A technology review of wood-plastic composites; 3 ed. N.Y.: Reihold Publ. Corp., 1999. 151 p.
7. Руководство по разработке композиций на основе ПВХ / Под. ред. Р.Ф. Гроссмана / Пер. с англ. под ред. В.В. Гузеева. СПб: Научные основы и технологии, 2009. 608 с.
8. Kickelbick G. Introduction to hybrid materials // Hybrid Materials: Synthesis, Characterization, and Applications / G. Kickelbick (ed.). Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2007. 498 p.
9. Уилки Ч., Саммерс Дж., Даниелс Ч. Поливинилхлорид / Пер. с англ. под ред. Г.Е. Заикова. СПб: Профессия, 2007. 728 с.
10. Kokta B.V., Maldas D., Daneault C., Bland P. Composites of polyvinyl chloride-wood fibers // *Polymer-plastics Technology Engineering*. 1990. V. 29, pp. 87–118.
11. Низамов Р.К. Поливинилхлоридные композиции строительного назначения с полифункциональными наполнителями. Дис. ... д-р техн. наук. Казань, 2007. 369 с.
12. Stavrov V.P., Spiglazov A.V., Sviridenok A.I. Rheological parameters of molding thermoplastic composites high-filled with wood particles // *International Journal of Applied Mechanics and Engineering*. 2007. Vol. 12. No. 2, pp. 527–536.
13. Бурнашев А.И. Высоконаполненные поливинилхлоридные строительные материалы на основе наномодифицированной древесной муки. Дис. ... канд. техн. наук. Казань, 2011. 159 с.
14. Figovsky O., Borisov Yu., Beilin D. Nanostructured binder for acid-resisting building materials // *Scientific Israel – Technological Advantages*. 2012. Vol. 14. No. 1, pp. 7–12.
15. Hwang S.-W., Jung H.-H., Hyun S.-H., Ahn Y.-S. Effective preparation of crack-free silica aerogels via ambient drying // *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 2007. Vol. 41, pp. 139–146.
16. Помогайло А.Д. Synthesis and intercalation chemistry of hybrid organo-inorganic nanocomposites // *Высокомолекулярные соединения*. 2006. Т. 48. № 7. С. 1317–1351.
17. Фиговский О.Л., Бейлин Д.А., Пономарев А.Н. Успехи применения нанотехнологий в строительных материалах // *Нанотехнологии в строительстве*. 2012. № 3. С. 6–21.
18. Королев Е.В. Принцип реализации нанотехнологии в строительном материаловедении // *Строительные материалы*. 2013. № 6. С. 60–64.
19. Абушенко А.В. Древесно-полимерные композиты: слияние двух отраслей // *Мебельщик*. 2005. № 3. С. 32–36.
20. Абушенко А.В., Воскобойников И.В., Кондратюк В.А. Производство изделий из ДПК // *Деловой журнал по деревообработке*. 2008. № 4. С. 88–94.
21. Абушенко А.В. Экструзия древесно-полимерных композитов // *Мебельщик*. 2005. № 2. С. 20–25.
22. Шкуро А.Е., Глухих В.В., Мухин Н.М. и др. Влияние содержания сэвилена в полимерной матрице на свойства древесно-полимерных композитов // *Вестник Казанского технологического университета*. 2012. Т. 15. № 17. С. 92–95.

2. Matseyevich T.A., Askadskiy A.A. Mechanical properties of a terrace board on the basis of polyethylene, polypropylene and polyvinylchloride. *Stroitel'stvo: nauka i obrazovanie*. 2017. Vol. 7. No. 3, pp. 48–59. (In Russian).
3. Abushenko A.V., Voskoboynikov I.V., Kondratyuk V.A. Production of products from WPC. *Delovoi zhurnal po derevoobrabotke*. 2008. No. 4, pp. 88–94. (In Russian).
4. Yershova O.V., Chuprova L.V., Mullina E.R., Mishurina O.A. Research dependence of properties the wood and polymeric composites from the chemical composition of a matrix. *Sovremennye problemy nauki i obrazovaniya*. 2014. No. 2, p. 26. https://www.science-education.ru/ru/article/view?id=12363. (In Russian).
5. Klesov A.A. Drevesno-polimernye kompozity / per. s angl. A. Chmelya. [Wood and polymeric composites / translation from English A. Chmel.]. Saint Petersburg. Scientific bases and technologies. 2010. 736 p.
6. Walcott M.P., Englund K.A. A technology review of wood-plastic composites; 3ed. N.Y.: Reihold Publ. Corp. 1999. 151 p.
7. Under edition. R.F. Grossman; translation from English under the editorship of V.V. Guzeev. Rukovodstvo po razrabotke kompozitsii na osnove PVKh. [The guide to development of compositions on the basis of PVC]. Scientific bases and technologies. 2009. 608 p.
8. Kickelbick G. Introduction to hybrid materials. Hybrid Materials: Synthesis, Characterization, and Applications / G. Kickelbick (ed.). Weinheim : Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. 2007. 498 p.
9. Wilkie Ch., Summers J., Daniyels of H. Polivinilkhlorid / per. s angl. pod red. G.E. Zaikova. [The polyvinylchloride / translation from English under the editorship of G.E. Zaikov]. Saint Petersburg. Professiya. 2007. 728 p.
10. Kokta B.V., Maldas D., Daneault C., Bland P. Composites of polyvinyl chloride-wood fibers. *Polymer-plastics Technology Engineering*. 1990. Vol. 29, pp. 87–118.
11. Nizamov R.K. Polyvinylchloride compositions of construction appointment with multifunctional fillers. Diss. Doct. (Engineering). Kazan. 2007. 369 p. (In Russian).
12. Stavrov V.P., Spiglazov A.V., Sviridenok A.I. Rheological parameters of molding thermoplastic composites high-filled with wood particles. *International Journal of Applied Mechanics and Engineering*. 2007. Vol. 12. No. 2, pp. 527–536.
13. Burnashev A.I. The high-filled polyvinylchloride construction materials on the basis of the nano-modified wood flour. Diss. Cand. (Engineering). Kazan. 2011. 159 p. (In Russian).
14. Figovsky O., Borisov Yu., Beilin D. Nanostructured binder for acid-resisting building materials. *Scientific Israel – Technological Advantages*. 2012. Vol. 14. No. 1, pp. 7–12.
15. Hwang S.-W., Jung H.-H., Hyun S.-H., Ahn Y.-S. Effective preparation of crack-free silica aerogels via ambient drying. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 2007. Vol. 41, pp. 139–146.
16. Pomogaylo A.D. Synthesis and intercalation chemistry of hybrid organo-inorganic nanocomposites. *Vysokomolekulyarnye soedineniya*. 2006. Vol. 48. No. 7, pp. 1317–1351.
17. Figovsky O.L., Beylin D.A., Ponomarev A.N. Progress of application of nanotechnologies in construction materials. *Nanotekhnologii v stroitel'stve*. 2012. No. 3, pp. 6–21. (In Russian).
18. Korolev E.V. The principle of realization of nanotechnology in construction materials science. *Stroitel'nye materialy*. 2013. No. 6, pp. 60–64. (In Russian).
19. Abushenko A.B. Wood and polymeric composites: merge of two branches. *Mebel'shchik*. 2005. No. 3, pp. 32–36. (In Russian).
20. Abushenko A.V., Voskoboynikov I.V., Kondratyuk V. A. Production of products from DPK. *Delovoi zhurnal po derevoobrabotke*. 2008. No. 4, pp. 88–94. (In Russian).
21. Abushenko A.V. Extrusion of wood and polymeric composites. *Mebel'shchik*. 2005. No. 2, pp. 20–25. (In Russian).
22. Shkuro A.E., Gluhikh V.V., Mukhin N.M., etc. Influence of maintenance of a sevilen in a polymeric matrix on properties of wood and polymeric composites. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta*. 2012. Vol. 15. No. 17, pp. 92–95. (In Russian).

УДК 692.415

А.С. АЛМАТОВ[1], инженер-экономист (almatov@tn.ru),
В.Н. СОКОВ[1], д-р техн. наук, профессор (kaz@mgsu.ru); Е.О. КАЛИСТРАТОВА[2], магистр

[1] Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет (129337, г. Москва, Ярославское ш., 26)
[2] ООО «УГГА» (450097, Республика Башкортостан, г. Уфа, ул. Заводская, 20)

Причины изменения цвета кровельных гранул, окрашенных керамическим способом

На территории стран СНГ около 80% плоских кровель и 20% скатных покрыты полимерно-битумными материалами. Неотъемлемым элементом верхнего защитного слоя этих кровель является крупнозернистая посыпка или кровельные гранулы. При производстве посыпочных материалов на каждую частицу минеральной основы, состоящую из специально отобранной, раздробленной и отфракционированной горной породы, наносится керамический слой. Частицы породы величиной 0,5–2 мм подвергаются воздействию экстремально высокой температуры при производстве и различным погодным воздействиям в течение всего срока службы кровли. Если порода выбрана неправильно, то защитный слой не работает и кровельный материал разрушается. Особые нарекания потребителей вызывают случаи изменения цвета кровли за счет выделения на поверхности гранул оксигидроксидов железа. Данные негативные явления имеют место как на стадии производства, так и в процессе эксплуатации кровли. Рассмотрены причины изменения цвета и методы выбора горной породы.

Ключевые слова: полимерно-битумные материалы, гибкая черепица, оксигидроксид железа, пирит, пирротин, сульфид.

Для цитирования: Алматов А.С., Соков В.Н., Калистратова Е.О. Причины изменения цвета кровельных гранул, окрашенных керамическим способом // *Строительные материалы.* 2018. № 1–2. С. 106–110.

A.S. ALMATOV[1], Engineer-Economist (almatov@tn.ru), V.N. SOKOV[1], Doctor of Sciences (Engineering), Professor (kaz@mgsu.ru); E.O. KALISTRATOVA[2], Master
[1] National Research Moscow State University of Civil Engineering (26, Yaroslavskoye Highway, 129337, Moscow, Russian Federation)
[2] OOO «UGGA» (20, Zavodskaya Street, Ufa, 450097, Russian Federation)

Reasons for Color Change in Roofing Granules Colored by Ceramic Method

On the territory of CIS, about 80% of flat roofs and 20% of pitched roofs are covered with polymer-bitumen materials. An integral element of the upper protective layer of these roofs is coarse-grained covering or roofing granules. When producing spreading materials, each particle of the mineral base consisting of specially selected, crushed, and fractioned rock is covered with a ceramic layer. The particles of the rock of 0.5–2 mm are subjec1ted to the impact of extremely high temperature when producing and various weather effects during the whole operation period of the roof. If the rock is wrongly selected, then the protective layer doesn't work and the roofing material is destructed. Specific complaints of consumers are the cases of changing the color of the roof due to separation of the granules of iron oxyhydroxides on the surface. These negative phenomena occur both at the stage of production and during the roof operation. Reasons for changing the color and methods for selecting the rock are considered.

Keywords: polymer-bitumen materials, flexible tile, iron oxyhydroxide, pyrite, pyrrhotine, sulfide.

For citation: Almatov A.S., Sokov V.N., Kalistratova E.O. Reasons for color change in roofing granules colored by ceramic method. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2018. No. 1–2, pp. 106–110. (In Russian).

Кровельные гранулы защищают полимерно-битумное связующее от ультрафиолетового излучения, которое является основной причиной быстрого старения битумной основы от температурных скачков и перегревов, атмосферных осадков, механических повреждений, распространения открытого пламени, а также несут эстетическую составляющую в дизайне кровли [1, 2].

Для обеспечения этих функций кровельные гранулы должны формировать плотное без проблесков покрытие материала, прочно удерживаться на битуме, обладать водоотталкивающими свойствами, соответствовать определенным нормам по гранулометрическому составу и цветостойкости, уровню радиоактивности, химическому и минеральному составу [1, 3].

В результате применения кровельных гранул мягкие кровельные материалы заняли ведущие позиции, особенно в сегменте малоэтажного строительства. При расходе 1–1,2 кг на 1 м^2 плоских кровель и 2,3–2,8 кг на 1 м^2 скатных кровель ежегодная потребность в этом высокотехнологичном продукте в странах СНГ составляет более 200 тыс. т с оборотом 2 млрд р.

Различают три типа посыпочных материалов: *сланцевая посыпка* из дробленых кровельных сланцев, *минеральные гранулы*, которые представляют собой неокрашенные частицы из отсевов горных пород, и *керамизированные* (керамические) *гранулы*, представляющие собой частицы горных пород с окрашенной керамической оболочкой [2].

Кровельные гранулы с керамической оболочкой являются самым сложным и дорогим продуктом среди посыпочных материалов. Именно эти гранулы применяются при производстве гибкой черепицы и полимерно-битумных мембран сегмента премиум. Гарантийный срок для таких кровель составляет более 30 лет.

Одним из наиболее важных элементов керамически окрашенных кровельных гранул и главным сырьевым компонентом в их производстве является измельченная горная порода [1].

При производстве кровельных гранул с керамической оболочкой на предварительно раздробленную и отфракционированную породу наносится отдельно приготовленный красящий состав, который обычно содержит жидкое стекло, каолин, пигменты и стабилизаторы. Перед нанесением состава гранулы подогревают, для того чтобы при контакте закрепить основу будущей керамической оболочки. После нанесения краски в барабанном смесителе гранулы отправляются во вращающуюся печь для спекания оболочки. Температура среды в печи достигает 1000°С, гранулы при этом нагреваются до максимальной температуры 600°С. [4]

Опыт производства и эксплуатации керамизированных кровельных гранул показывает, что с породой-носителем могут быть связаны такие негативные явления, как изменение цвета гранул и их разрушение. Все это при дальнейшей эксплуатации кровли приводит к

Таблица 1

Химический состав минералов по данным микрозондового анализа: хлоритов, пироксенов и амфиболов пород месторождений обследования

Образцы с месторождений	Минералы	Состав, %					
		SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	FeO	MnO
Канадское	хлорит 1*	31,82	22,16	0,2	32,37	12,89	0,29
Канадское	хлорит 2*	29,51	19,88	0,11	31,81	17,65	0,48
Круторожинское	хлорит 1	27,73	16	–	14,06	26,67	0,49
Круторожинское	хлорит 2	34,61	18,22	1,23	12,71	20,4	–
Гудроновское	хлорит 1	27,45	16,55	0,26	14,62	24,67	0,7
Гудроновское	хлорит 2	24,16	20,37	–	7,65	34,53	0,64
Абзаковское	хлорит 1	32,94	19,66	0,44	17,66	28,61	0,69
Абзаковское	хлорит 2	34,01	19,68	–	20,35	25,96	–
Сангалыкское	хлорит 1	29,65	21,32	–	15,34	21,01	0,4
Гудроновское	пироксен	51,36	2,55	19,64	14,75	9,44	0,24
Канадское	пироксен	50,5	3,6	19	14,23	10,3	0,2
Сангалыкское	амфибол	53,78	3,11	11,95	14,66	14,53	0,39
Абзаковское	пироксен	52,2	3,59	19,57	14,45	10,19	–
Абзаковское	пироксен	51,97	2,45	9,31	15,03	19,75	0,48
Круторожинское	пироксен	50,4	3,46	18,96	14,23	10,47	0,23

Примечание. * Хлорит 1, хлорит 2 – минералогические разновидности хлоритов.

окислению гранул, появлению пятен и подтеков оксигидроксидов железа на их поверхности, разрушению битумного связующего на участках с поврежденным защитным слоем, что негативно сказывается на долговечности и внешнем виде кровли [5].

Отраслевые стандарты качества кровельных гранул предусматривают проведение специальных тестов с целью определения потенциала той или иной породы к ржавлению. Одним из известных тестов является Barrett Rust, разработанный организацией Barrett Ltd. в 1959 г. и включенный в стандарт испытания кровельных гранул организации ARMA Ассоциацией производителей битумных кровельных материалов. Один из крупнейших производителей кровельных гранул – компания 3M – использует для этих целей собственную методику.

Задачей настоящего исследования является изучение механизма возникновения проблемы, что позволит целенаправленно выбирать породы для производства кровельных гранул, не предрасположенные к появлению ржавчины и разрушению.

Поставленные цели достигнуты путем сопоставления данных по химическому и минералогическому составу горных пород с данными по изменению цвета и минералогического состава горных пород в результате прогрева до технологической температуры 550°С, при которой происходит спекание керамической оболочки в производственном процессе.

Изучались эталонные образцы гранул из горных пород, используемых одним из ведущих производителей кровельных материалов – компанией ТехноНИКОЛЬ, а также образцы гранул из горных пород с эксплуатируемых месторождений строительного камня Уральского региона. В качестве контрольных образцов выбраны неокрашенные гранулы из породы Канадского месторождения, которые использует компания 3M.

Образцы горных пород отобраны непосредственно на объектах исследований. Отбирались разности, наиболее широко распространенные на месторождениях.

Химический анализ горных пород произведен в Центральной исследовательской лаборатории завода ТЕХНО методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии (РФС) Bruker S4 Explorer (аналитик Е.А. Ялымова).

Минералогический состав гранул изучен методом оптической микроскопии шлифов из пород (петрографический анализ) в лаборатории вещественного состава минерального сырья ООО «Уральское горно-геологическое агентство» (Уфа) на микроскопе CARL ZEISS JENA Amplival (петрограф Е.О. Калистратова). С целью фиксации изменений цвета и минерального состава в результате прогрева изучались шлифы из пород, подвергнутых и не подвергнутых прогреву. Оптические исследования дополнялись данными растровой электронной микроскопии с энергодисперсионными анализаторами в Институте минералогии Уральского отделения РАН (приборы РЭММА-202М, Tescan VEGA-3, аналитик И.А. Блинов). Этим методом исследовались особенности химического состава (железистость, содержание кальция и магния). Общая направленность минералогических исследований относится к новому направлению науки – технологической минералогии [6].

Устойчивость обожженных гранул к выделению продуктов ржавления (оксигидроксидов железа) на поверхности красящего керамического слоя гранул оценивалась на основе теста Barrett Rust, который используется для этих целей в индустрии кровельных гранул.

Числовые характеристики изменения цвета в результате прогрева получены путем измерения координат цвета гранул до и после прогрева. Измерения производились на спектрофотометре ColorFlex EZ геометрией 45°/0°. Оптические свойства минеральных частиц характеризуются координатами L*a*b*. Эти координаты вычисляют из измеренных значений коэффициента отражения в диапазоне длин волн 400–700 нм.

Химическим и петрографическим анализами установлено, что частицы исследуемых горных пород относятся к типичным магматическим и вулканическим

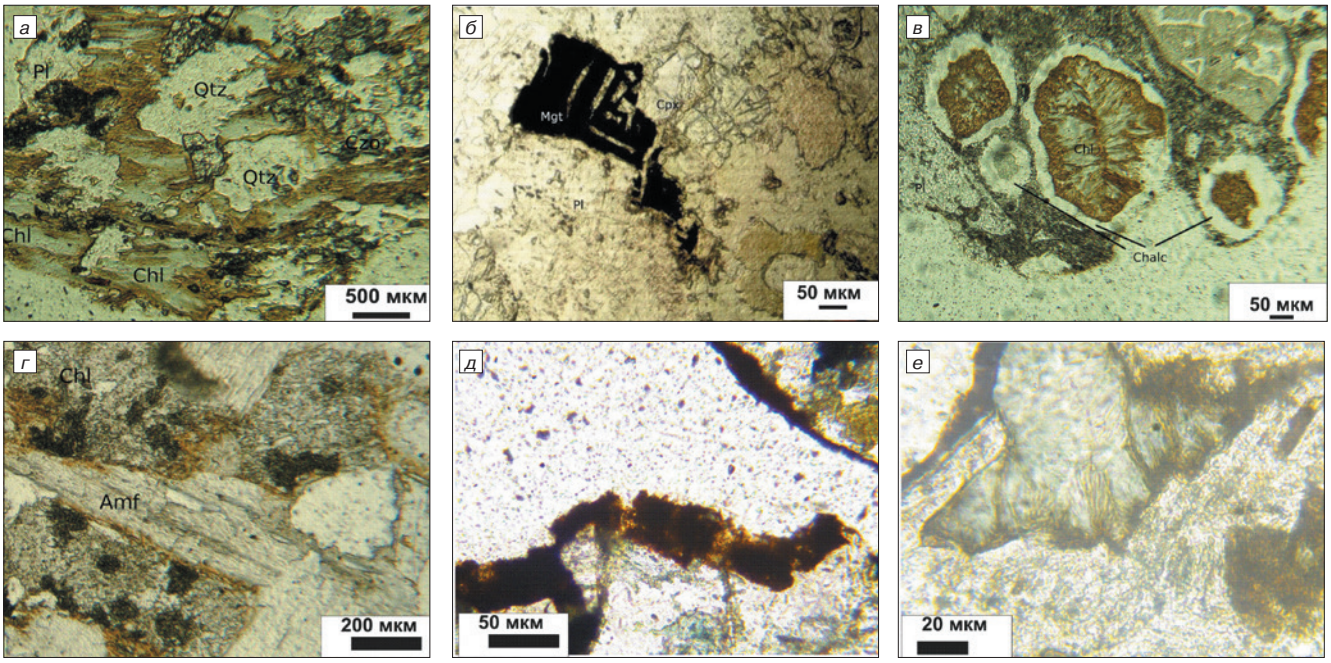


Рис. 1. Типовые особенности развития оксигидроксидов железа в гранулах после технологического нагрева гранул из горных пород месторождений: *а, б* – Канадское; *в* – Абзаковское; *г, д* – Сангалыкское; *е* – Круторожинское. Условные обозначения минералов: Chl – хлорит; Otz – кварц; Mgt – магнетит; Amf – амфибол; Ct – гетит; Chalc – кальцит

породам основного и среднего состава, претерпевшим метаморфизм (преобразования) зеленосланцевой фации [7, 8].

Эталонный образец гранул из горной породы Канадского месторождения 3М характеризуется наиболее высоким содержанием общего железа и при этом наилучшими показателями по изменению цвета в результате технологического нагрева и теста Barrett на ржавление (табл. 2 и 3). По химическому и минералогическому составу сырье Канадского месторождения соответствует долериту (метабазальту). Основная масса породы сложена тонкими лейстами плагиоклаза и зернами пироксена размерностью около 70–100, редко до 500 мкм. В промежутках между зернами и микролитами в базальте развиты хлорит и актинолит, имеющие форму тонких вытянутых чешуй; редко сохраняется вулканическое стекло зеленоватого цвета – палагонит. Установлено присутствие в породе двух разновидностей хлорита: магнезиального (диабантита) и более железистого (клинохлора). В целом хлориты эталонного образца характеризуются относительно низкой железистостью и высокой магнезиальностью (табл. 1). Прожилки, секущие породу, сложены кварцем с эпидотом и клиноцоизитом, в единичных случаях кальцитом и плагиоклазом. В незначительных объемах встречается пренит. Рудная минерализация весьма широко распространена в породе. Ее содержание в поле шлифа может достигать 18%. Она представлена исключительно магнетитом в виде зерен ромбического габитуса. Сульфиды не установлены. После прокаливания зерна плагиоклаза и пироксена остаются неизменными, а рыжий цвет фиксируется в цементирующем агрегате хлорит-актинолита. Рыжие и бурые оксигидроксиды железа образуют узкопризматические, вытянутые или игольчатые зоны (актинолит), ассоциирующие с диабантитом, реже они развиваются по клинохлору. Зерна магнетита после прокаливания остаются неизменными (рис. 1, *б*).

Наихудшими показателями в отношении изменения цвета и теста Barrett Rust на ржавление характеризуются гранулы из габбро-диоритов Сангалыкского месторождения (табл. 2 и 3, рис. 2). Порода состоит из вкрапленников и основной массы. Соотношение вкрапленников к основной массе примерно 40:60. Вкрапленники представлены узкопризматическими кристаллами плагиоклаза среднего состава, размерностью первые мм (60–70%), реже роговой обманки (5–10%), частично уралитизированной зернами кварца. В цементе развиты: хлорит (7–12%), клиноцоизит (5–7%). Небольшими участками сохраняется вулканическое стекло – палагонит. Хлорит представлен чешуйчатыми агрегатами, а актинолит – крупными вытянутыми кристаллами. В отличие от канадского долерита рудные минералы в габбро-диоритах Сангалыкского месторождения представлены почти исключительно сульфидами: пирротином, пиритом (размер выделений 0,1–0,3 мм). Также присутствует сфен и единичные кристаллики титаномагнетита.

Тест Barrett Rust показывает появление крайне многочисленных точек в результате окисления сульфидных минералов (рис. 2). Как и в образце Канадского месторождения, изменение цвета после прокаливания связано с цементом, вероятнее всего с хлоритом, но есть фрагменты, в которых видно, как оксигидроксиды железа развиваются и по уралиту (разновидность роговой обманки группы амфиболов). По сульфидам наблюдается наиболее интенсивное развитие гидроксидов железа. В шлифах (рис. 1, *д, е*) кристаллы и агрегаты пирита и пирротина почти в полном объеме замутнены, покрыты тонкодисперсным бурым веществом.

Образцы гранул из пород Абзаковского, Круторожинского, Гудроновского, Кураминского месторождений показали промежуточные результаты. Минеральный состав андезитов Гудроновского, Абзаковского, Кураминского, долеритов Круторожинского месторождений близки. Это в той или иной мере порфировые породы, основная масса которых сложена эпидот-амфибол-хлорит-кварцевой (Гудроновское, Абзаковское, Кураминское) и хлоритовой (Круторожинское) массой, включающей узкопризматические вкрапленники плагиоклаза, реже пироксена и амфибола, с примесью пренита, карбонатов и палагонита. Различия заключаются в распределении минералов, их железистости, в составе рудных минералов.

В составе андезитов Гудроновского месторождения значительно преобладает магнетит. Сульфиды присут-

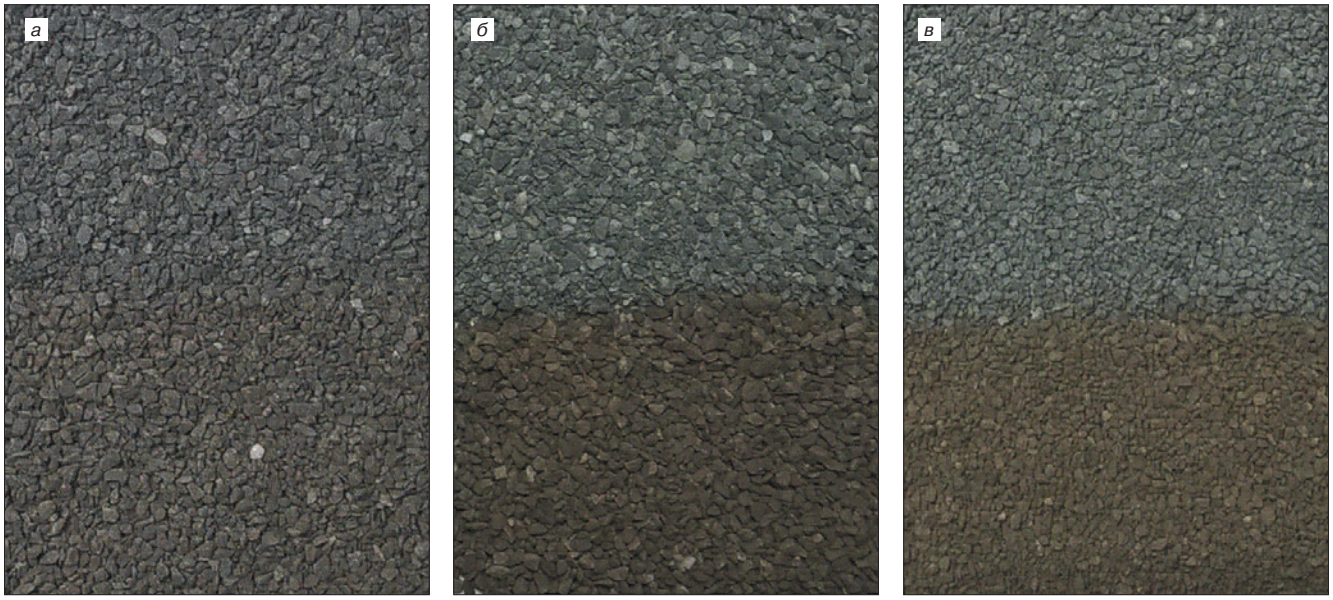


Рис. 2. Результаты теста Barrett Rust, гранулы из пород: *а* – Канадского; *б* – Гудроновского; *в* – Сангалыкского месторождений

Таблица 2

Изменение координат цвета образцов кровельной посыпки с месторождений

Образцы посыпки с месторождений	Координаты цвета						Изменение координат цвета после прокаливания			
	до прокаливания			после прокаливания						
	L*	a*	b*	L*	a*	b*	ΔL*	Δa*	Δb*	ΔE
Канадского	42,4	-1,5	2,6	40,5	1,3	7,6	-2	2,7	5	6
Круторожинского	37,5	-2,4	1,2	34,1	2,5	10,5	-3,4	4,9	9,3	11,1
Абзаковского	46,8	-2,5	3,5	39,5	3	12,3	-7,3	5,5	8,8	12,7
Гудроновского	46,8	-2,8	2,7	39,4	3,5	10,6	-7,4	6,3	7,9	12,5
Кураминского	51,7	-2,3	4,5	42,4	2,6	11,4	-9,3	4,9	6,9	12,9
Сангалыкского	49,7	-2,2	2,9	39	2,7	12,1	-10,8	4,9	9,2	15

Показатели изменения цвета: a* – координата цвета a; b* – координата цвета b; L* – светлота; ΔE – общая разница цветовых характеристик; ΔL* – разница в светлоте непрокаленных и прокаленных пород; Δa* – разница координат a; Δb* – разница координат b.

ствуют в резко подчиненном количестве. Большим разнообразием рудных сульфидных минералов характеризуются андезитовые порфириты Абзаковского месторождения. Здесь диагностированы не только пирит, но и борнит, и халькопирит. Наибольшее содержание пирита наблюдается в породах Круторожинского месторождения.

Изменение цвета после прокаливания, как и в эталонных гранулах, наиболее тесно связано с хлоритом основной массы. Оно развивается в основном по границам минерала и вдоль трещинок в основной массе, реже с миндалинами в миндалекаменных разностях. Обильное образование оксигидроксидов железа наблюдается и в выделениях палогита.

Вторичный характер оксигидроксидов железа не вызывает сомнений. В шлифах четко фиксируется коррозионный характер развития ожелезнения. Агрегаты оксигидроксидов железа быстрее всего развиваются по границам зерен минералов, прежде всего хлорита, пирита и пирротина. Особенно интенсивно ожелезнению подвергаются контактные зоны с карбонатными минералами. Далее минерализация развивается от контрактовой зоны в глубь минерала по микротрещинам (рис. 1, *а, в, г, е*). Сульфидные минералы ржавеют наиболее интенсивно. Как правило, после прогрева они покрываются тонкодисперсным гетитом и с трудом диагностируются. В то же время оксиды железа (магнетит, гематит) не претерпевают никаких изменений.

Таким образом, общее содержание железа не является определяющим в интенсивности протекания процессов изменения цвета гранул в результате формирования тонкодисперсных агрегатов оксигидроксидов железа. Эталонный (менее всего подверженный ржавлению) образец канадских долеритов отличается наиболее высоким содержанием общего железа.

Ведущее значение имеет минералогическая форма фиксации железа.

Первое место по склонности к ржавлению занимают сульфиды. Окисление сульфидов происходит в процессе технологического нагрева и связан с частичной или полной деструкцией кристаллической решетки при температуре 200–600°С.

Другая группа рудных минералов – предельные оксиды – магнетиты и гематиты – остаются стабильными в результате погодного воздействия, в процессе технологического нагрева они не ржавеют. Именно фиксацией в магнетите основной массы железа канадских пород при крайне высоком содержании в них общего железа объясняется их высокое качество.

Таблица 3

Сопоставление данных петрографического, химического анализов и показателей изменения цвета в образцах кровельных гранул типовых объектов

Образцы посыпки с месторождений рождений	Породы	Содержание минералов, склонных к изменению цвета при технологическом прогреве, %						Химический состав пород, %				Показатели изменения цвета ΔE		
		ChL*	Palt	Akt	Sf	Mgt	Gt	SiO_2	$FeO_{общ}$	MgO	CaO	ΔE	Brt	Vz
Канадского	базальт	9 (15,3)	1	11	0,1	12	0	48,6	14,5	6,6	10,1	6,1	2	1
Абзаковского	андезит	12 (27,3)	0,2	0	0,8	0,5	2	46,8	10,5	6,8	8,9	12,7	4	3
Гудроновского	андезит	12 (29,6)	0,5	4	0,4	2,5	4	66,1	7,1	2,8	3,3	12,5	5	5
Кураминского	андезит	9 (–)	–	2	1,2	0	1,5	49,8	10,7	6,2	9,3	10,4	8	4
Круторожинского	долерит	11 (23,5)	–	0	1,5	6	0	46,9	14,3	5,8	5,6	11,1	21	5
Сангалыкского	габбро-диорит	17 (21,1)	0,6	9	2	0	1	49,2	11,9	7,9	6,7	15	56	12

Примечания: ChL – хлориты без разделения на минеральные разновидности (пеннин, клинохлор, диабантит); Akt – моноклинный амфибол типа актинолита; Sf – сульфиды железа; Mgt – оксиды железа, магнетит и гематит; Gt –гидрооксиды железа; Palt – палагонит (измененное вулканическое стекло); показатели изменения цвета; Brt – тест Barrett на ржавление (количество ржавых пятен); Vz – визуальное восприятие степени ржавления в условных баллах; * – содержание хлоритов, % (среднее содержание FeO в минерале, %).

В силикатных минералах изменение цвета наблюдается только в процессе технологического нагрева. Наиболее подвержены ржавлению минералы группы хлорита, и прежде всего его железистые разновидности. Второе место по вкладу в ржавление занимает палагонит (измененное вулканическое стекло, содержащее структурную воду). Именно его присутствием можно объяснить показатели образца андезитов Гудроновского месторождения, характеризующегося невысоким содержанием хлоритов и сульфидов. Склонны к ржавлению и некоторые разновидности амфиболов типа актинолита, однако это проявляется только у железистых его разновидностей.

В отличие от сульфидов оксигидроксиды железа в силикатах остаются тесно связанными с минералом-хозяином и не мигрируют на поверхность гранул.

С целью создания стойких гранул необходимо разработать схему оценки термогравиметрической активности породы на основе эталонов с различным содержанием сульфидов и их разновидностей [9].

Список литературы

1. Kogel J.E., Triverdi N.C., Barker J.M., Krukowski S.T. Roofing materials // I*ndustrial Minerals and Rocks*. 2006. 7th ed. Pp. 1174–1175.
2. Berger E.H. Ceramic Roofing Granules // *Ceramic Age*. 1935. № 2. Pp. 49–51.
3. Jewett C.L. Roofing Granules // *Industrial minerals and Rocks*. 1983. 5th ed. Pp. 15–19.
4. Patent US 20060251807 A1. *Roofing Granules With Improved Surface Coating Coverage And Functionalities And Method For Producing Same*. Keith Hong, Ming Shiao. Declared 21.04.2006. Published 09.11.2006.
5. Patent US 5516573 A. *Roofing materials having a thermoplastic adhesive intergace between coating asphalt and roffing granules*. Billy L. George, Stefan A. Babirad, Vincent J. Laraia, Jr., Wilson S. Bigham. Declared 26.09.1994. Published 14.05.1996.
6. Ожогина Е.Г., Рогожина А.А. Технологическая минералогия: инновационные подходы к оценке минерального сырья // *Сборник статей по материалам V российского семинара о технологической минералогии «Минералого-технологическая оценка месторождений полезных ископаемых и проблемы раскрытия минералов»*. Петрозаводск, 2011. С. 7–12.
7. Афанасьева М.А., Бардина Н.Ю., Богатиков О.А. Петрография и петрология магматических, метаморфических и метасоматических горных пород. М.: Логос, 2001. 768 с.
8. Емельяненко П.Ф., Яковлева Е.Б. Петрография магматических и метаморфических пород. М.: МГУ, 1985. 248 с.
9. Топор Н.Ф., Огородова Л.П., Мельчакова Л.В. Термический анализ минералов и неорганических соединений. М.: Наука МГУ, 1987. 190 с.

References

1. Kogel J.E., Triverdi N.C., Barker J.M., Krukowski S.T. Roofing materials. *Industrial Minerals and Rocks*. 2006. 7th ed, pp. 1174–1175.
2. Berger E.H. Ceramic Roofing Granules. *Ceramic Age*. 1935. No. 2, pp. 49–51.
3. Jewett C.L. Roofing Granules. *Industrial minerals and Rocks*. 1983. 5th ed, pp. 15–19.
4. Patent US 20060251807 A1. *Roofing Granules With Improved Surface Coating Coverage And Functionalities And Method For Producing Same*. Keith Hong, Ming Shiao. Declared 21.04.2006. Published 09.11.2006.
5. Patent US 5516573 A. *Roofing materials having a thermoplastic adhesive intergace between coating asphalt and roofing granules*. Billy L. George, Stefan A. Babirad, Vincent J. Laraia, Jr., Wilson S. Bigham. Declared 26.09.1994. Published 14.05.1996.
6. Ozhogina E.G., Rogozhina A.A. Technological mineralogy: innovative approaches to assessment of mineral raw materials. *Collection of essays of 5th Russian seminar about technological mineralogy "Mineral and technic appraisal of deposits and a problem of disclosure of minerals"*. Petrozavodsk. 2011. pp. 7–12. (In Russian).
7. Afanas'eva M.A., Bardina N.Y., Bogatikov O.A. Petrografiya i petrologiya magmaticheskikh, metamorficheskikh i metasomaticheskikh gornykh porod [Petrography and Petrology of igneous, metamorphic and metasomatic rocks] Moscow: Logos, 2001. 768 p.
8. Emel'yanenko P.F., Yakovleva E.B. Petrografiya magmaticheskikh i metamorficheskikh porod [Petrography of magmatic and metamorphic rocks]. Moscow: MGU. 1985. 248 p.
9. Topor N.F., Ogorodova L.P., Mel'chakova L.V. Termicheskiy analiz mineralov i neorganicheskikh soedineniy [Thermal analysis of minerals and inorganic compounds]. Moscow: Nauka MGU. 1987. 190 p.

Международная научно-практическая конференция «Инновационные технологии: пути повышения межремонтных сроков службы автомобильных дорог»

1 февраля 2017 г. на базе Московского автомобильно-дорожного государственного технического университета (МАДИ) при поддержке Федерального дорожного агентства, ГК «Автодор», СРО «СОЮЗДОРСТРОЙ», ООО «Виртген-Интернациональ-Сервис» состоялась IV Международная научно-практическая конференция «Инновационные технологии: пути повышения межремонтных сроков службы автомобильных дорог». По данным организаторов, в работе конференции приняли участие более 400 специалистов из регионов России, а также представители Швеции, Германии, США. В рамках конференции эксперты обсудили вопросы планово-предупредительных работ по содержанию дорог, выбора оборудования, экономические аспекты строительства и направления стандартизации.





По мнению заместителя руководителя Росавтодора И.Г. Астахова, в настоящее время как никогда важна связь научного сообщества с практической реализацией. Одна из задач, поставленная перед специалистами дорожной отрасли, – увеличение межремонтных сроков с 6 до 12 лет по ремонту и с 12 до 24 лет по капитальному ремонту.

О состоянии дорог в России рассказал д-р техн. наук, профессор МАДИ В.В. Ушаков. Он отметил, что ежегодно в России растет число машин, нагрузка на дороги постоянно увеличивается. И перед специалистами отрасли стоит задача по поиску и внедрению эффективных технологий строительства и реконструкции автомобильных дорог.

Строительство автомобильных дорог из цементных бетонов является одним из вариантов увеличения продолжительности сроков их службы. Основным препятствием применения бетонных покрытий является отсутствие нормативной базы. Однако уже в настоящее время Ассоциацией бетонных дорог начата разработка стандартов, выбор оптимальных технологий и информационное оповещение специалистов дорожной отрасли. В своих докладах эксперты отметили, что цементобетонные дороги долговечнее асфальтобетонных в 5–6 раз, а срок их службы может достигать 50 лет. Прочность и износостойкость таких покрытий позволяют пропускать автомобили с большим объемом груза и существенно экономить на ремонте и последующей эксплуатации.

Несколько докладов было посвящено образованию колейностей. Представитель компании ООО «Автодорис» А.А. Ронов рассказал об использовании «холодных» технологий для профилактики и ликвидации колейностей.

Интерес присутствующих вызвал доклад Ф.С. Мокрышева о применении в строительстве и эксплуатации автомобильных дорог бетонного полотна – наполненной сухим раствором ткани с непромокаемой подкладкой. Этот материал интересен тем, что при обустройстве он мягок и подвижен. Но при пропитывании его водой превращается в прочное бетонное покрытие заданной формы. Пилотными проектами по применению бетонного полотна в России стали аэропорт, обслуживающий алмазный карьер «Мир» в Якутии, и береговой комплекс подготовки «Чайво» на Сахалине.

Обсуждение представленных докладов позволяет сделать вывод, что Россия в настоящее время существенно уступает по качеству дорог странам Европы и Америке. Однако изучение уже накопленного опыта, современные исследования и применение инновационных материалов могут позволить реализовать задачу в части увеличения межремонтных сроков службы, повысить качество автомобильных дорог, увеличить безопасность движения и сделать нашу жизнь качественно лучше.



Как подготовить к публикации научно-техническую статью













Журнальная научно-техническая статья – это сочинение небольшого размера, что само по себе определяет границы изложения темы статьи.

Необходимыми элементами научно-технической статьи являются:

- постановка проблемы в общем виде и ее связь с важными научными или практическими задачами;
- анализ последних достижений и публикаций, в которых начато решение данной проблемы и на которые опирается автор, выделение ранее не решенных частей общей проблемы, которым посвящена статья;
- формулирование целей статьи (постановка задачи);
- изложение основного материала исследования с полным обоснованием полученных результатов;
- выводы из данного исследования и перспективы дальнейшего поиска в избранном направлении.

Научные статьи рецензируются специалистами. Учитывая открытость журнала «Строительные материалы»® для ученых и исследователей многих десятков научных учреждений и вузов России и СНГ, представители которых не все могут быть представлены в редакционном совете издания, желательно представлять одновременно со статьей отношение ученого совета организации, где проведена работа, к представляемому к публикации материалу в виде сопроводительного письма или рекомендации.

Библиографические списки цитируемой, использованной литературы должны подтверждать следование автора требованиям к содержанию научной статьи.

НЕ РЕКОМЕНДУЕТСЯ:

1. Включать ссылки на федеральные законы, подзаконные акты, ГОСТы, СНиПы и др. нормативную литературу. Упоминание нормативных документов, на которые опирается автор в испытаниях, расчетах или аргументации, лучше делать непосредственно по тексту статьи.

2. Ссылаться на учебные и учебно-методические пособия; статьи в материалах конференций и сборниках трудов, которым не присвоен ISBN и которые не попадают в ведущие библиотеки страны и не индексируются в соответствующих базах.

3. Ссылаться на диссертации (ссылки на авторефераты диссертаций не допускаются).

4. Самоцитирование, т. е. ссылки только на собственные публикации автора. Такая практика не только нарушает этические нормы, но и приводит к снижению количественных публикационных показателей автора.

ОБЯЗАТЕЛЬНО следует:

1. Ссылаться на статьи, опубликованные за последние 2–5 лет в ведущих отраслевых научно-технических и научных изданиях, на которые опирается автор в построении аргументации или постановке задачи исследования.

2. Ссылаться на монографии, опубликованные за последние 5 лет. Более давние источники также негативно влияют на показатели публикационной активности автора.

Несомненно, что возможны ссылки и на классические работы, однако не следует забывать, что наука всегда развивается поступательно вперед и незнание авторами последних достижений в области исследований может привести к дублированию результатов, ошибкам в постановке задачи исследования и интерпретации данных.

Статьи, направляемые для опубликования, должны оформляться в соответствии с техническими требованиями изданий:

- текст статьи должен быть набран в редакторе Microsoft Word и сохранен в формате *.doc, *.docx или *.rtf и не должен содержать иллюстраций;
- графический материал (графики, схемы, чертежи, диаграммы, логотипы и т. п.) должен быть выполнен в графических редакторах: CorelDraw, Adobe Illustrator и сохранен в форматах *.cdr, *.ai, *.eps соответственно. Сканирование графического материала и импортирование его в перечисленные выше редакторы недопустимо;
- иллюстративный материал (фотографии, коллажи и т. п.) необходимо сохранять в формате *.tif, *.psd, *.jpg (качество «8 – максимальное») или *.eps с разрешением не менее 300 dpi, размером не менее 115 мм по ширине, цветовая модель CMYK или Grayscale.

Материал, передаваемый в редакцию в электронном виде, должен сопровождаться: рекомендательным письмом руководителя предприятия (института); лицензионным договором о передаче права на публикацию; **распечаткой, лично подписанной авторами**; рефератом объемом не менее 100 слов на русском и английском языках; подтверждением, что статья предназначена для публикации в журнале «Строительные материалы»®, ранее нигде не публиковалась и в настоящее время не передана в другие издания; сведениями об авторах с указанием полностью фамилии, имени, отчества, ученой степени, должности, контактных телефонов, почтового и электронного адресов. Иллюстративный материал должен быть передан в виде оригиналов фотографий, негативов или слайдов, распечатки файлов.

В 2006 г. в журнале «Строительные материалы»® был опубликован ряд статей «Начинающему автору», ознакомиться с которыми можно на сайте журнала **www.rifsm.ru/files/avtoru.pdf**

Подробнее можно ознакомиться с требованиями на сайте издательства http://www.rifsm.ru/page/88

Подписано в печать 21.02.2018
Формат 60×88 1/8
Бумага «Пауэр»
Печать офсетная
Общий тираж 4500 экз.

Отпечатано в ООО «Полиграфическая компания ЛЕВКО»
Москва, ул. Дружинниковская, д. 15

В розницу цена договорная

Набрано и сверстано
в РИФ «Стройматериалы»

Верстка: **Д. Алексеев, Н. Молоканова**

ЦНИИЭП ЖИЛИЩА

AO «TSNIIEP zhilishcha» – institute for complex design of residential and public buildings» (AO «TSNIIEP zhilishcha»)

Editorial office of scientific and technical magazines «Housing construction» and «Construction materials»®

СТРОИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ®

ЖИЛИЩНОЕ СТРОИТЕЛЬСТВО

VIII International scientific and practical conference

«InterConPan: From Large-Panel to Frame Panel Housing Construction»

InterConPan–2018

International Conference of Large-panel Construction

April 17–19, 2018 **Voronezh**









SCOPE OF CONFERENCE:

– Modernization of the efficiency enterprises
– Equipment and technologies
– Modern concrete, additives and pigments
– Architectural and planning decisions
– Quality and energy efficiency of prefabrication buildings
– Calculation and designing of knots of prefabricated elements
– New solutions of facades
– Experience of construction of large-panel housing
– BIM Technologies in Prefabrication Housing Construction

PROGRAM OF CONFERENCE:

On April 17 **1) plenary session**
2) visiting session:
AO "DSK" OOO "SovTehDom"

On April 18 **sections:**
«Architecture and features of design decisions large-panel buildings» «Flexible technology DSK and efficiency enterprises»

On April 19 **visiting session:**
Housing estates (Voronezh)

General Sponsor:

KERAMA MARAZZI

Regular Sponsor:

PROGRESS GROUP

Regular business partner of conference

ALLBAU software

Business Partners:

WECKENMANN Teka EVG

with assistance of

ANTON OHLERT

With the support of Voronezh State Technical University

Thematic issues of magazines prepare for carrying out conference «Housing construction» No. 3-2018 of and «Construction materials»® No. 3-2018., of, in which the main plenary and section reports will be published. Submission of reports in the form of articles till 1.03.2018 г.

Organizing committee:
Phone/fax: +7 (499) 976-20-36, 976-22-08
kpd-conf@mail.ru; mail@rifsm.ru www.rifsm.ru
The address for correspondence: 127434, Moscow, Dmitrovskoye Highway, 9, p. 3rd Editorial office of the Housing construction magazine

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ И ПРОИЗВОДСТВЕННЫЙ ЖУРНАЛ
СТРОИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ®
THE SCIENTIFIC AND PRACTICAL EDITION

30–31 МАЯ 2018
ТУЛА. РОССИЯ
ГОСТИНИЦА «SK-ROYAL»
ЗАЛ «МОСКВА»

ON MAY 30–31, 2018
TULA. RUSSIAN FEDERATION
HOTEL «SK-ROYAL»
HALL «MOSCOW»

XVI

THE SCIENTIFICALLY-PRACTICAL CONFERENCE
«DEVELOPMENT OF THE CERAMIC INDUSTRY OF RUSSIA»

KERAMTEX



ГЛАВНАЯ ТЕМА КОНФЕРЕНЦИИ / MAIN TOPIC OF THE CONFERENCE

«КИРПИЧНОЕ ДОМОСТРОЕНИЕ В РОССИИ. СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ»

«BRICK HOUSE BUILDING IN RUSSIA. REALITY AND PROSPECTS»

Партнеры МИАП KERAMTEX / KERAMTEX' partners

TECNARGILLA

Ceramics Asia 2013 Ahmedabad, India

CERAMICS CHINA 2014 GUANGZHOU CHINA

Ceramitec

ПРИ ПОДДЕРЖКЕ КОМПАНИИ «ЭСТЕЗО-ТРЕЙД»
WITH SUPPORT

ESTESO TRADE
Consulting Trading International

ПОСЕЩЕНИЕ КИРПИЧНОГО ЗАВОДА «БРАЕР»
VISIT TO «BRAER» BRICK-PLANT

BRAER

ПОСЕЩЕНИЕ ТУЛЬСКОГО КИРПИЧНОГО ЗАВОДА
VISIT TO TULA BRICK-PLANT

ПОСЕЩЕНИЕ СТРОЯЩИХСЯ ОБЪЕКТОВ ИЗ КИРПИЧА И С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КИРПИЧА
VISITING BUILDING OBJECTS FROM BRICK AND USING BRICK

31.05.2018
ГАЛА-УЖИН С ВРУЧЕНИЕМ ПРОФЕССИОНАЛЬНЫХ НАГРАД
CERAMIC AWARDS DINNER

www.rifsm.ru **mail@rifsm.ru**